



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS NUMÉRICO APLICADO AL ESTUDIO DEL
FACTOR DE EFECTIVIDAD DE PARTICULAS
CATALITICAS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A

AIDA MA. DE LA LUZ BAHENA LABRA

ASESOR: M. en C. CARITINO MORENO PADILLA

MEXICO, D. F.



1988

**TESIS CON
DISEÑO DE COPIAS**

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Pág.
CAPITULO I. Generalidades sobre difusión interna en partículas sólidas porosas.	... 1
CAPITULO II. Formulación del modelo matemático para cuantificar el efecto de difusión interna	... 23
CAPITULO III. Técnicas numéricas factibles de aplicarse a los modelos analizados de partículas catalíticas	... 51
CAPITULO IV. Elaboración de un sistema computacional para el cálculo de los factores de efectividad y perfiles de temperatura y concentración contra longitud en partículas catalíticas.	... 66
CAPITULO V. Análisis de confiabilidad del Sistema de Cálculo propuesto.	... 92
CAPITULO VI. Potencial de aplicación del sistema propuesto.	... 102
CAPITULO VII. Conclusiones y Recomendaciones	... 112
BIBLIOGRAFIA	... 113
ANEXO I. Nomenclatura	... A.1
ANEXO II. Método de cálculo del coeficiente de difusión molecular	... A.5
ANEXO III. Guía del usuario	... A.11
ANEXO IV. Módulo de Thiele	... A.14

I N T R O D U C C I O N

**Bienaventurados los que saben
dar sin recordarlo y recibir
sin olvidarlo.**

----->>> **Anónimo.**

OBJETIVOS

Una de las grandes dificultades que se presenta en el estudio de procesos catalíticos, se debe a la complejidad matemática que introduce el modelo de rapidez de reacción, implícito en el término de generación de los balances de materia y energía.

Dicha complejidad, es la causante de que no se disponga de soluciones analíticas de las ecuaciones de balance, formuladas para el análisis del comportamiento de las partículas catalíticas, requerido para el diseño de reactores así como para predecir la vida media de un catalizador determinado con un alto valor de actividad.

Industrialmente se favorece el uso de catalizadores sólidos porosos, porque proveen de grandes áreas de reacción, esto hace indispensable el disponer de un procedimiento numérico que permita cuantificar el Factor de Efectividad en función de las condiciones de operación así como de las formas y dimensiones de los catalizadores.

El propósito esencial en el desarrollo de esta tesis, es el diseñar un sistema computacional que determine los perfiles de concentración y temperatura en el interior de poros de partículas catalíticas, y que funcione como un medio de análisis para cuantificar los efectos de los diferentes parámetros que intervienen, como consecuencia de los fenómenos de Difusión Interna de reactivo y fenómenos de superficie.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, se proponen como objetivos de este trabajo, los siguientes :

- 1.- Con base en los modelos matemáticos, formulados mediante la aplicación de balances de materia y energía a partículas de diferentes formas geométricas, seleccionar un algoritmo adecuado para obtener soluciones que predigan el comportamiento global de transformación de reactivos a productos en tales partículas .
- 2.- Estructurar un Sistema de cálculo que evalúe los perfiles de concentración y temperatura internos de una partícula catalítica; en su caso, para proceso isotérmico, que únicamente evalúe el perfil de concentración.
- 3.- Estructurar el sistema de cálculo con una gran versatilidad en el manejo de propiedades y diferentes formas matemáticas para los modelos de rapidez de los fenómenos de superficie.
- 4.- Que sea completamente funcional, es decir, que cualquier usuario de Microprocesadores, sea capaz de utilizar este Sistema sin dedicarle mucho tiempo o esfuerzo .

Para llevar a cabo estos objetivos, la tesis ha sido estructurada en Capítulos que sientan las bases para el estudio de los fenómenos catalíticos en el interior de una partícula porosa, así como, Capítulos que fundamentan la aplicación de Métodos Numéricos para la resolución de ecuaciones Diferenciales Ordinarias de Primero y Segundo orden. Con esto, se pretende disponer de la información requerida para el desarrollo del SISTEMA DE CALCULO PROPUESTO, el cual, una vez elaborado será sometido a una serie de pruebas de confiabilidad.

C A P I T U L O I

GENERALIDADES SOBRE DIFUSION INTERNA
EN PARTICULAS SOLIDAS POROSAS

El deber más importante de
aquellos que aspiran tomar
parte del teatro de la vida
se encuentra en la lealtad de
sus convicciones.

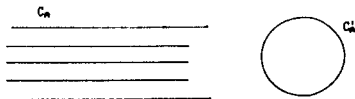
----->>> E.H. Chapin

I. GENERALIDADES SOBRE DIFUSION INTERNA EN PARTICULAS SOLIDAS POROSAS

CONTRIBUCION DE LA DIFUSION INTERNA EN EL PROCESO GLOBAL DE REACCION

Para visualizar el papel que juega la difusión interna dentro del proceso global de reacción. Se analizarán las etapas que lo constituyen :

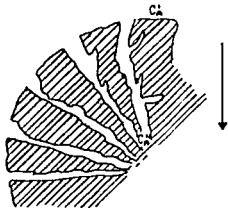
1. Transporte de reactivos del seno del fluido a la superficie del catalizador debido a gradiente de concentración ; la concentración en la superficie es menor que la que se tiene en el seno del fluido , ya que a medida que la reacción avanza los reactivos se van consumiendo . A régimen permanente las concentraciones en diferentes puntos son invariantes con el tiempo pero son diferentes entre si .



$$C_A^s < C_A$$

Fig. 1.1

2. Transporte interno de la superficie del catalizador al interior de éste , dado que practicamente toda la superficie activa de las partículas catalíticas es interna , es decir la reacción toma lugar principalmente en las paredes de los poros del catalizador , nuevamente es necesario el gradiente de concentración para que se lleve a cabo la difusión . La concentración en la superficie del catalizador es mayor que en el interior de éste .



$$C_A^s > C_A^i$$

Fig. 1.2

3. Reacción química , esto implica los tres pasos fundamentales de reacciones superficiales .

- a) Adsorción
- b) Reacción química superficial
- c) Desorción

Todo esto se lleva a cabo principalmente en las paredes de los poros del catalizador.

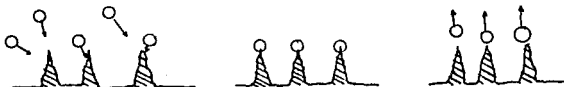
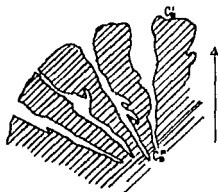


Fig. 1.3

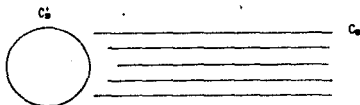
4. Transporte de productos de los poros a la superficie del catalizador , también aquí estarán presentes gradientes de concentración.



C_s^i , C_p^i

Fig. 1.4

5. Transporte de masa de la superficie del catalizador al seno del fluido . La concentración de productos en la superficie es mayor que en el seno del fluido.

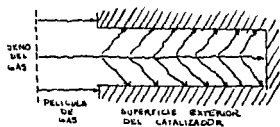


C_s^i , C_b

Fig. 1.5

Además no solo se presenta transporte de masa , también transferencia de calor ya que la gran mayoría de las reacciones químicas presentan generación o absorción de calor , por otro lado cuando hay un cambio apreciable en el número de moles entre reactivos y productos en reacciones en fase gas también se tiene transferencia de momento . Frecuentemente las dos últimas etapas (4 y 5) son ignoradas o incorporadas a las dos primeras , por ejemplo cuando el número de moles de reactivos es el mismo que de productos (reacción sin incremento de volumen) , la difusión de productos a la superficie del catalizador puede ser tomada en cuenta considerando difusión equimolecular a contracorriente , de reactivos y productos dentro de los poros .

A todos estos transportes se presentan resistencias y con la anterior simplificación, se puede considerar un poro ideal con estas tres resistencias como se muestra en la siguiente figura (1.6) .



(a) Esquema de un poro ideal

(b) Variación de la concentración del reactivo A respecto a la longitud que va recorriendo .

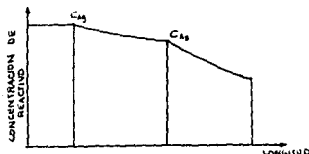


Fig. 1.6

No todas estas resistencias actúan en serie o en paralelo esto se puede ver más claro describiendo los fenómenos con una analogía eléctrica :

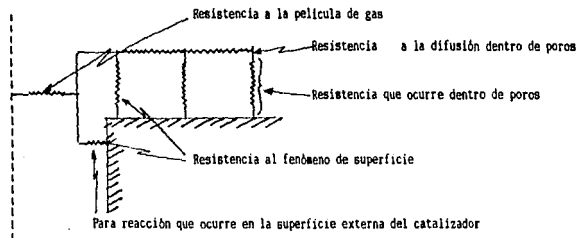


Fig. 1.7

Las resistencias de película (difusión externa) y superficie (reacción de superficie), actúan en serie una con otra , pero la resistencia a la difusión interna es la que complica la relación entre ellas , puesto que no está relacionada de una forma simple con las otras etapas.

Comunmente se encuentra que uno u otro paso presenta la mayor resistencia y es este paso lento el que define el proceso global de reacción. Dependiendo de las condiciones de reacción será el paso controlante .

En el presente trabajo será considerado el caso cuando la difusión interna es el paso que controla , que puede representarse con la siguiente figura (Fig.1.8) :

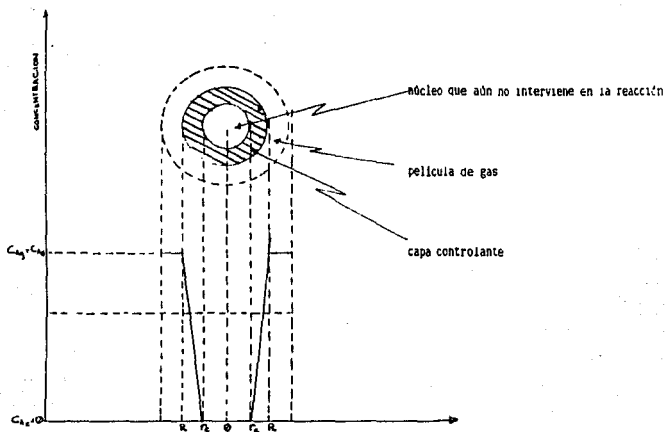


Fig. 1.8

Es importante visualizar que a medida que la resistencia es mayor la capa controlante se vuelve más delgada.

MECANISMOS DE DIFUSION INTERNA

Dentro del transporte de masa interno en partículas porosas pueden considerarse tres mecanismos :

1. Difusión Knudsen
2. Difusión molecular
3. Difusión superficial

Las moléculas se transportan en el interior de la estructura porosa del catalizador y si no hubiese resistencia a este transporte las moléculas se difundirían a velocidades promedio cercanas a la velocidad promedio de translación molecular .

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 K_B T}{\pi M}}$$

Ec. 1.1

donde:

- K_B = constante de Boltzman
 M = peso molecular
 T = temperatura

Esta velocidad es del orden de 10^5 cm/s, a temperaturas ordinarias la rapidez real de difusión es muchos órdenes de magnitud menor debido a colisiones con las paredes del poro , y con otras moléculas . Desde el punto de vista mecánico una molécula que entra a un poro con una velocidad del orden de 10^5 cm/s , después de recorrer una distancia corta , chocará con la pared del poro (siendo adsorbida momentáneamente y después desadsorbida) , o con otra molécula perdiendo momentum y cambiando la dirección de su movimiento en forma aleatoria , esto hace ineficiente el proceso ya que vuelve lenta la difusión dentro de los poros, si se compara con las velocidades moleculares .

Afortunadamente no es necesario trazar las complejas trayectorias individuales que las moléculas son forzadas a tomar en su difusión dentro del poro , es suficiente con determinar el flujo neto de moléculas que pasan por una sección transversal de poro conociendo el gradiente de concentración en ese punto .

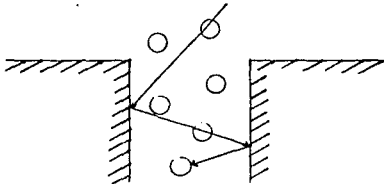


Fig. 1.9

La forma particular de la ecuación que relaciona el flujo con el gradiente de concentración depende de tres factores :

1. Radio del poro comparado con la trayectoria libre media intermolecular
2. Diferencias de presión total en el poro
3. Difusión superficial

DIFUSION KNUDSEN

Para reacciones en fase gas llevadas a cabo a presiones moderadas (densidades bajas), sobre un catalizador con poros de 1000 Å de radio o menores aparece la llamada difusión Knudsen. Es decir cuando la trayectoria libre media entre colisiones intermoleculares es mayor (aprox. 10 veces) que el diámetro del poro, se tiene difusión Knudsen, como resultado de esto una molécula dentro del poro choca preferentemente con la pared de éste que con una segunda molécula, por lo que las colisiones intermoleculares pueden no considerarse.

En 1909 Knudsen a partir de sus estudios de flujo en capilares a bajas presiones deduce la siguiente ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{8}{3} \frac{\pi a^3}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \frac{dP}{dx}$$

Ec. 1.2

donde:

dx = longitud del capilar cm

a = radio del capilar cm

dP = diferencia de presiones entre los extremos del capilar dinas/cm²

T = temperatura °K

k_B = erg/°K, molécula

$\frac{dn}{dt}$ = flujo de moléculas / seg

dt

Para nuestros propósitos una deducción importante de la ecuación de Knudsen es que la difusión de una especie molecular en poros pequeños es independiente de la presión total, así como de la presencia de otros tipos de moléculas, depende únicamente del gradiente de presión parcial de esa especie particular. La importancia de esto es que a presiones de gas moderadas, la rapidez de reacción en poros pequeños no se afecta por cambios de volumen debido a la reacción, el flujo de masa causado por el cambio de volumen no afecta la difusión de moléculas de reactivos dentro del poro.

Con la ley de los gases ideales:

$$P = C k_B T$$

Ec. 1.3

sustituyendo en Ec. (1.2)

$$\frac{dn}{dt} = \frac{8}{3} \frac{\pi a^3}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \left(\frac{8 k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{dC}{dx}$$

Ec. 1.4

de aquí se define el coeficiente de difusión de Knudsen :

$$\frac{dn}{dt} = A D_k \frac{dc}{dx}$$

Ec. 1.5

donde :

$A = \pi a^2$, área transversal del poro (considerando poro cilíndrico regular) , por lo tanto ,

$$D_k = \frac{2a}{3} \sqrt{\frac{8 K_B T}{\pi m}} = \frac{2}{3} a \bar{v}$$

Ec. 1.6

que sustituyendo queda :

$$D_k = 9.7 \times 10^2 a \left(\frac{T}{M_m} \right)^{0.5} \quad ; \quad \text{cm}^2 / \text{seg}$$

Ec. 1.7

Todas estas variables se refieren a un sólo componente .

Cuando las colisiones entre moléculas es insignificante , flujo y difusión son sinónimos y cada componente en una mezcla se comporta como si estuviera sólo este presente.

La trayectoria libre media de moléculas gaseosas (λ) , está dada por la teoría cinética de los gases como:

$$\lambda = \frac{0.707}{\pi \sigma^2 C_T}$$

Ec. 1.8

donde :

σ = diámetro molecular y es de $2 \text{ a } 3 \times 10^{-8} \text{ cm}$

C_T = concentración total en moléculas / cm^3 , y es del orden de 3×10^{19} X (presión en atm) , por lo que se puede aproximar la ec.(1.8) a :

$$\lambda = \frac{10^{-9}}{P(\text{atm})} \quad [-] \text{cm}$$

Ec. 1.9

En líquidos , la trayectoria libre media es tan pequeña que la difusión Knudsen no es significativa .

DIFUSION MOLECULAR

Para poros de 10000 \AA de radio o mayores en contacto con gas a presiones moderadas (1 atm), se encuentra que λ es al menos 10 veces menor que a , bajo estas condiciones una molécula dentro de un poro choca preferentemente con otras moléculas que con la pared del poro en este caso el coeficiente de difusividad es independiente del radio del poro y será denominado D_0 .

Para mezclas de gases con masa y diámetro molecular similares la teoría cinética da:

$$D_0 = \frac{\bar{v} \lambda}{3}$$

Ec. 1.10

y como λ es inversamente proporcional a la presión, D_0 se vuelve más importante conforme la presión aumenta. Cuando no se cuenta con datos experimentales acerca de D_0 se dispone de varios métodos de predicción basados en la teoría cinética, para proporcionar estimaciones, se recomienda la ecuación de Chapman-Enskog que se ha encontrado es adecuada para evaluar D_0 a temperaturas y presiones moderadas:

$$D_0 = 0.001858 \frac{T^{3/2}}{P_T \sigma_{12}^2 \Omega_{12}} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2} \quad ; \text{cm}^2/\text{s} \quad \text{Ec.1.11}$$

T temperatura en $^{\circ}\text{K}$
 M_1, M_2 pesos moleculares
 $\sigma_{12}, \epsilon_{12}$ constantes de Lennard-Jones
 Ω_{12} integral de colisión
 P_T presión total en atm

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2}$$

$$\Omega_{12} = f \left(\frac{K_B T}{\epsilon_{12}} \right)$$

σ^* y ϵ/K_B se encuentran tabulados para diferentes compuestos, si no se cuenta con esta información las siguientes ecuaciones pueden usarse:

$$\sigma^* = 1.18 V_b^{1/3}$$

$$\frac{K_B T_c}{\epsilon} = 1.39 \frac{T_c}{T_c}$$

donde:

T_c = temperatura crítica en unidades absolutas
 V_b = volumen por mol (cm^3/mol) en el punto normal de ebullición

Si es necesario, V_0 puede estimarse sumando los incrementos de volumen por átomo de los átomos que constituyen la molécula (Ley de Kopp), estos volúmenes pueden encontrarse en la literatura.

Si la ecuación de Chapman-Enskog es usada para mezclas de gases polares o para presiones arriba de $0.5P_c$ (P_c es la presión crítica), los errores pueden ser mayores al 10%.

Dado que en los líquidos las moléculas están muy cerca unas de otras, la difusión de un componente está fuertemente afectada por el campo de fuerzas de las moléculas próximas y la pared del poro, los valores de los coeficientes de difusión para líquidos típicos son por un factor de 10^4 menores que los de los gases a presiones de 1 atmósfera. Por lo tanto la difusividad en líquidos depende de su concentración.

En la literatura se tienen disponibles varias correlaciones para estimar difusividades en líquidos a bajas concentraciones (dilución infinita) que pueden usarse como aproximaciones para problemas de reactores.

La mayor necesidad de difusividades de fase líquida es en problemas que involucran reactores de lecho fluidizado, aún cuando la fase gas está presente, la humedad en el catalizador significa que los poros están esencialmente llenos de líquido.

Por otro lado, en este tipo de flujo influye el gradiente de presión total, estrictamente para calcular la difusión de un componente en flujo ordinario es necesario considerar dos tipos de flujo: uno debido a la energía mecánica (flujo Poiseuille) y otro debido al gradiente de concentración (gradiente de presión parcial) aunque dado que los poros en un catalizador son tubos pequeños, la mayor contribución al transporte está dado por el gradiente de concentración.

Es importante mencionar que el coeficiente de difusión ordinaria es inversamente proporcional a la presión y que aumenta con la temperatura siendo proporcional a T^n donde n varía generalmente dentro del intervalo de 1.5 a 2.

Para moléculas moderadamente pequeñas de los tipos encontrados en la mayoría de las reacciones catalíticas, D_0 tiene valores cercanos a $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ atm = $D_0 P$ a temperatura ambiente. Para poros de componentes donde uno de ellos es H_2 , D_0 es mayor.

DIFUSION SUPERFICIAL

La difusión superficial es otro mecanismo de transporte de masa interno.

En éste tipo de transporte los reactantes adsorbidos son transportados por migración a un sitio adyacente en la superficie. La difusión superficial ocurre cuando existe adsorción de capas multimoleculares, se ha explicado como un flujo de capas externas, en una fase condensada, sin embargo el transporte superficial de interés en catálisis es el de monocapa (espesor monomolecular). Es más apropiado considerar que este tipo de transporte es un proceso activado que depende tanto de las características de la superficie como de las moléculas adsorbidas.

En el proceso donde una molécula de la fase gas choca con la pared y es adsorbida momentáneamente y después desorbida, existen dos alternativas: movimiento a la fase gas, o movimiento a un sitio activo adyacente en la pared del poro, por lo tanto en su recorrido la molécula podrá ser transportada algunas veces a la fase gas y otras a la superficie, basándose en esto la contribución relativa de migración superficial aumenta si el área superficial aumenta, se tiene evidencia de que así ocurre.

La difusión superficial es pequeña en la mayoría de los casos, pero debe ser sumada a la difusión dentro del poro para obtener el transporte total de masa. Aún no es bien comprendido el mecanismo de este tipo de difusión y por lo tanto, aún no puede ser determinada mediante un modelo matemático.

Puede esperarse este mecanismo en especies de alto punto de ebullición, pero esto también dependerá de la naturaleza de la superficie.

Además, los resultados experimentales muestran que la migración superficial es un medio de transporte importante en catalizadores porosos bajo condiciones donde pueden formarse capas adsorbidas físicamente. Esto hace suponer que la difusión superficial no es importante en dos clases de reacciones: reacciones que se llevan a cabo arriba del punto de ebullición de reactivos y productos, y reacciones en fase líquida. Entonces la difusión superficial puede jugar un papel importante en reacciones en fase vapor llevadas a cabo a temperaturas cercanas al punto de ebullición de reactivos o productos.

La verificación experimental de la difusión superficial es usualmente indirecta, como las concentraciones de las moléculas adsorbidas sobre la superficie son difíciles de medir. Cuando se obtienen las concentraciones del gas, el problema consiste en separar la fracción del transporte debido a difusión superficial y la fracción debida a transporte en el volumen del poro. Una solución es medir los flujos A y B (M_A y M_B) en un aparato como el que se muestra, en la siguiente figura:

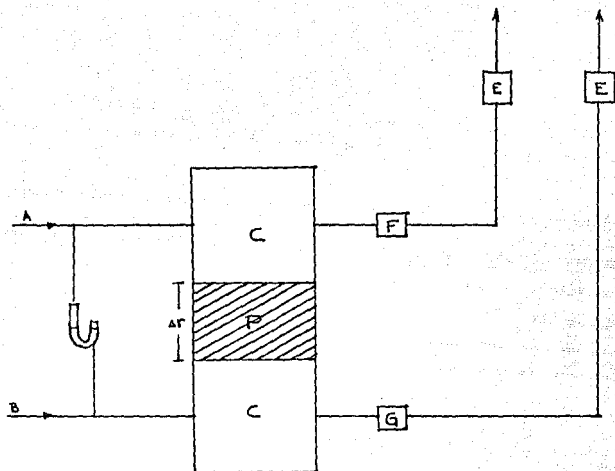


Fig. 1.10

C : cámaras de mezclado
 P : catalizador
 F : detector de B en A
 G : detector de A en B
 E : medidores de flujo

Usando como A un gas que no se adsorba. Si la difusión de B es mayor que la calculada desde A, el exceso se atribuye a la difusión superficial.

Se ha encontrado que los valores de los coeficientes de difusión intrapartícula son de 10^{-1} a 10^{-3} cm^2/s , mientras que los de difusión superficial están entre 10^{-4} y 10^{-3} cm^2/s .

VARIACION DE VOLUMEN Y PRESION TOTAL DENTRO DE POROS

Hasta ahora se ha considerado que el único mecanismo de transporte dentro de poros es difusión, ésta consideración implica que :

- A) No hay cambio de volumen en la reacción o si la hay que la reacción se lleva a cabo a bajas presiones en la fase gas y en poros pequeños de tal manera que la difusión tipo Knudsen, predomina (D_w es independiente del cambio de volumen).
- B) La caída de presión en el reactor es pequeña y por lo tanto el flujo forzado a través de una partícula es insignificante. Esto es debido a que si existe un incremento de volumen, la presión total debe incrementarse en función de la distancia dentro del poro. Este factor causa considerables complicaciones debido a que el coeficiente de difusión cambiaría también en cada punto dentro del poro ya que en general los coeficientes de difusión dependen de la presión, y esto requeriría un tratamiento riguroso para incluir el cambio de volumen.

Además ocurre un flujo forzado de moléculas a través de la partícula debido a pequeñas diferencias de presión a través de cada partícula. El valor real de esta diferencia de presión dependerá de la velocidad lineal, viscosidad, etc. de la mezcla fluida en el reactor. En la práctica esta caída de presión a través de una sola partícula catalítica es rara vez mayor de 0.1 % de la presión total del reactor.

Este flujo forzado en régimen Poiseuille es un mecanismo apreciable de transporte solo en catalizadores con poros arriba de 10,000 Å o que operan a altas presiones de gas (100 atm), que no son los casos comunes en los catalizadores usados comercialmente.

El flujo forzado no compete con el mecanismo de difusión en catalizadores muy activos, ya que los gradientes de concentración causados por la reacción son muy grandes y además bajo condiciones de difusión Knudsen, el flujo forzado nunca es importante.

CUANTIFICACION DE LA DIFUSION INTERNA EN EL PROCESO GLOBAL DE REACCION

Rara vez es posible determinar el coeficiente de difusión efectiva (D_e) en materiales porosos por simple corrección de la difusividad en el seno del fluido debido a la reducción del área transversal en la fase sólida, esto es debido : al mecanismo de difusión y al arreglo al azar de las interconexiones de poros . La longitud del camino para la difusión es desconocida.

La longitud efectiva de difusión está determinada por la estructura de los poros en el catalizador por lo tanto estará influenciada por el modelo seleccionado para representar el poro.

De aquí se concluye que la difusividad efectiva no puede ser calculada exactamente bajo condiciones de reacción a menos que la difusión superficial sea insignificante y el modelo de la estructura porosa sea válido , la predicción de la conductividad térmica efectiva (K_e) es también difícil.

Cuando no hay datos experimentales es necesario estimar D_e y K_e de las propiedades físicas del catalizador . Se evalúa la difusividad para un solo poro cilíndrico y con el modelo geométrico del sistema poroso se llega a D_e .

El modelo es necesario debido a la compleja geometría de los espacios vacíos que puede ser descrita en términos de propiedades físicas fácilmente medibles de los catalizadores como son : área superficial (S_g), volumen de poro por gramo de catalizador (V_g), densidad de la fase sólida (D_s) y la distribución de tamaño de poro .

ESTRUCTURA POROSA

MODELO DE POROS PARALELOS

Este modelo fué propuesto por Wheeler y se basa en tres propiedades físicas del catalizador S_g , V_g , y D_s .

Para representar una distribución de tamaño de poro monodispersa en una partícula catalítica, con D_s y V_g , la porosidad ϵ_p puede calcularse de :

$$\epsilon_p = \frac{V_g \rho_s}{V_g \rho_s + 1}$$

Ec. 1.12

Este factor ϵ_p es importante para tomar en cuenta el área que es efectiva en la partícula catalítica .

Wheeler reacomoda la compleja porosidad de una partícula catalítica en poros cilíndricos paralelos de radio medio a :

$$a = \frac{2 V_g}{S_g}$$

Ec. 1.13

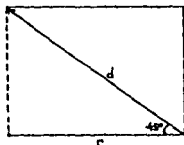
FACTOR DE TORTUOSIDAD

Para predecir la difusividad efectiva con este modelo es necesario otra propiedad; la longitud de la trayectoria de difusión, que en poros reales es mayor que la longitud de una línea recta en la dirección media de difusión. Además los canales a través de los cuales ocurre la difusión son de formas irregulares con sección transversal variable, estas formas ofrecen resistencias que no son compensadas con agrandar las trayectorias, estos factores hacen que el flux (número de moles por unidad de tiempo y área) sea menor que el que sería posible en un poro uniforme de la misma longitud y radio medio.

Con el objeto de considerar la variación en la dirección de la difusión y la sección transversal se define el factor de tortuosidad τ , este es un parámetro esencialmente ajustable.

Para un material poroso dado, se define el factor de tortuosidad τ (considerando sólo las formas irregulares de los canales) como el factor que da la distancia mínima que una molécula viaja en su desplazamiento entre dos puntos a través de la estructura porosa dividido entre la longitud de la línea recta que une estos dos puntos.

Si los poros están orientados completamente al azar; entonces la dirección del eje axial de un poro puede hacer cualquier ángulo entre 0° y 90° con la superficie y, por lo tanto el ángulo medio es 45° , esto quiere decir que en promedio una molécula viaja 1.41 veces lo que viajaría si fuera una línea recta.



$$d = r \operatorname{sen} 45^\circ$$

Fig 1.11

Mediciones experimentales de una variedad comercial de catalizadores que no estén sujetos a condiciones de excesiva sinterización dan en todos los casos valores de τ en el intervalo de 2 a 7. Los valores más altos se han encontrado para materiales con fracciones bajas de vacíos.

Cuando no se tiene información de τ se recomienda usar un valor de 4 para propósitos de estimación.

El factor de tortuosidad depende esencialmente de la estructura porosa y no en forma significativa del régimen de difusión.

MODELO DE POROS ALEATORIOS

Este modelo fué desarrollado originalmente para gránulos que contienen distribución bidispersa de tamaño de poro como la alúmina.

Los gránulos consisten de muchas y pequeñas partículas, y como estas partículas por ellas mismas contienen poros (microporos), existe una distribución de macro y microvolúmenes vacíos.

Estos vacíos no se imaginan como capilares más que eso se imaginan como un arreglo de pequeñas regiones vacías entre y dentro de partículas individuales. La naturaleza de las interconexiones entre regiones de macro y microporos es la esencia del modelo.

El transporte en el gránulo se asume que ocurre como una combinación de la difusión a través de regiones de microporos y macroporos, como una contribución en serie que involucra ambas regiones. Se supone que ambas regiones pueden ser representadas como poros cilíndricos rectos de radio medio a_m y a_M , donde los subíndices M y m significan macro y microporos respectivamente.

La magnitud de las contribuciones individuales depende de sus áreas transversales efectivas (perpendicular a la dirección de difusión).

En este modelo la difusividad efectiva (D_e) se evalúa basándose en la probabilidad de las interconexiones entre los poros.

El factor de tortuosidad no está involucrado en éste modelo, la longitud de recorrido real es igual a la distancia coordinada en la dirección de difusión.

Este modelo puede ser aplicado también a sistemas monodispersos.

La importancia de este modelo es que la D_e es directamente proporcional al cuadrado de la porosidad.

DIFUSIVIDAD EFECTIVA

La difusividad efectiva (D_e) se obtiene corrigiendo los valores de difusividad con los factores de tortuosidad y la porosidad del catalizador, así, basándose en el modelo de poros paralelos se tiene:

$$D_e = \frac{\epsilon_p D}{\tau}$$

Ec. 1.14

y con el modelo de poros aleatorios:

$$D_e = \bar{D}_M \epsilon_M^2 + \frac{\epsilon_M^3 (1 + 3\epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} \bar{D}_M$$

Ec. 1.15

Para partículas que contienen sólo macroporos $\epsilon_M = 0$, entonces:

$$D_e = \bar{D}_M \epsilon_M^2$$

Ec. 1.16

De la referencia no. 16 se muestra una tabla de valores de difusividad efectiva experimental y calculada con los dos modelos de estructura de poros para diversos catalizadores.

Se observa que los valores de D_e calculados con el modelo de poros aleatorios son aproximadamente el doble de los valores experimentales, mientras que con el modelo de poros paralelos son muy parecidos.

TABLA 1.1

DATOS DE DIFUSION Y RESULTADOS PARA HIDROGENO (25 ° C, 1 ATM)

A. SISTEMA H ₂ / N ₂	FLUJO N ₂ (cc/min)	RAPIDEZ DIFUSION H ₂ (cc/min)	DIFUSIVIDAD EF. (cm ² /s)	
			experimental	poros aleato_ parale_ rios los
vycor no.1 (espesor 1/4 pulg, masa 1.61g)	65-362	0.441	0.00293	0.00467 0.00245
vycor no.2 (espesor 1/4 pulg, masa 1.61g)	61-371	0.422	0.00282	0.00457 0.00224
NiO 2% /vycor no.1 (espesor 1/2 pulg, masa 3.04g 69-429)	0.210	0.00280	0.00280	0.00460 0.00245
NiO 2% /vycor no.2 (espesor 1/2 pulg, masa 3.06g 85-423)	0.204	0.00272	0.00272	0.00460 0.00224

B. SISTEMA H ₂ / H ₂	FLUJO H ₂ (cc/min)	PAPIER DIFUSION H ₂ (cc/min)	experimental	poros aleatorios	poros paralelos
Vycor no. 3 (espesor 1/2 in, masa 3.36g)	57-100	0.192	0.00256	0.00487	0.00245
MIO 2 / Vycor no. 2	66.5	0.185	0.00247	0.00460	0.00224

Con lo anterior, y además basándose en otras referencias (12), se puede concluir que en la mayoría de los casos el modelo de poros paralelos es el que arroja mejores resultados.

$$D_e = \frac{\epsilon D}{\tau}$$

CALCULO DE LA DIFUSION INTERNA

Para un sistema dado a condiciones específicas de presión, temperatura y concentración, existe un intervalo de tamaños de poro donde tanto la difusión Knudsen como la ordinaria (molecular) son importantes, a este se le llama región de transición.

Sin embargo cuando la presión se incrementa el cambio de difusión Knudsen a ordinaria no ocurre súbitamente, cuando la trayectoria libre media de las moléculas de gas llega a ser igual al radio del poro, existe un cambio gradual en las contribuciones de los dos mecanismos.

Desafortunadamente el proceso de difusión en la mayoría de los catalizadores porosos bajo condiciones de reacción se llevan a cabo en la región de transición. El coeficiente de difusión (D) en esta región, para una mezcla binaria de A y B, está dado por:

$$\frac{1}{D} = \frac{1 - \alpha c_A}{D_A} + \frac{1}{D_B}$$

Ec. 1.18

donde y_A es la fracción mol del componente A y α se define por:

$$\alpha = 1 + \frac{D_B}{D_A}$$

Ec. 1.19

donde: N_A flux molar de A
 N_B flux molar de B

La desventaja en la ec. (1.18) es que D es una función de la composición del gas (y_A) en el poro, esta dependencia hace que sea difícil integrar las ecuaciones de difusión y transporte. Pero la variación de D con y_A no es muy fuerte por lo que usualmente se evalúan las resistencias calculando D_e independiente de y_A , de hecho el concepto de difusividad efectiva pierde su valor si se conserva la dependencia con y_A .

Pero el problema desaparece para reacciones equimoleculares y con difusión a contracorriente.

Para condiciones de NO REACCION se ha encontrado que :

$$\frac{N_B}{N_A} = - \frac{M_B}{M_A}$$

Ec. 1.20

es una relación constante, M_A y M_B son los pesos moleculares de A y B respectivamente.

Para reacciones a régimen permanente α , está determinada por la estequiometría de la reacción, por ejemplo para la reacción :



Se tiene $N_A = - N_B$

que significa que se trata de difusión equimolecular a contracorriente la cual ocurre cuando no hay cambio en el número de moles durante la reacción y por lo tanto, $\alpha = 0$

de la ecuación (1.18) resulta :

$$\frac{1}{D_b} = \frac{1}{D_{ba}} + \frac{1}{D_{ca}}$$

Ec. 1.21

Existen dos resistencias en serie. El flux está limitado por moléculas colisionando con la pared y/o con otras moléculas.

El que la difusión Knudsen u ordinaria predomine depende de la relación D_b/D_c , y no solo en el tamaño del poro o presión.

D_b varía inversamente con la presión y no depende del tamaño del poro. D_c es proporcional al tamaño de poro e independiente de la presión. La variación de D_b y D_c con la temperatura puede resumirse como :

$$D_c \propto T^{1/2} \quad \text{Ec. 1.22}$$

$$D_b \propto T^{3/2} \cdot r \quad \text{Ec. 1.23}$$

D_b es afectada si existe cambio en el número de moles en la reacción ya que habrá un flux molar neto hacia dentro o fuera del catalizador, este es un efecto menor, si la relación de fluxes no es muy grande aproximadamente de 3 a 1/3 o si la mayor parte del gas presente no toma parte en la reacción.

La región de transición se define arbitrariamente cuando el flux de difusión es 10% o más, abajo de la predicha por la ecuación de Knudsen o difusión ordinaria, cualquiera que sea menor.

La figura 1.12, ilustra el tamaño de poro sobre el flujo difusional a presión constante para el sistema binario H_2 - H_2 . La relación de los fluxes de las dos especies es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la relación de sus pesos moleculares, y no solo en la región de difusión Knudsen y transición, también en la región de difusión ordinaria cuando el tamaño de radio de poros es del orden de micrometros.

El intervalo de tamaños de poros para el cual ocurre la difusión en la región de transición se mueve hacia la dirección de poros más pequeños cuando se incrementa la presión.

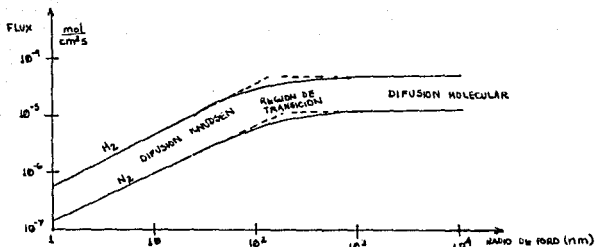


Fig. 1.12

La figura 1.13 muestra el efecto de la presión sobre el flux a través de poros de radio medio de 57 nm .

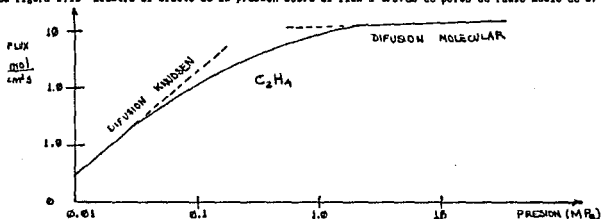


Fig. 1.13

Para ilustrar el efecto de la composición, se muestran los límites de la región de transición para algunos pares de gases a 300 °C y presión atmosférica .

REGION DE TRANSICION PARA MEZCLAS BINARIAS DE GASES SELECCIONADOS A 300° C, Y PRESION ATMOSFERICA

GASES	LIMITE DE RADIO DE PORO, (nm)
Hidrógeno - monóxido de carbono	24.5 - 2630
Hidrógeno - benceno	13.7 - 1818
Hidrógeno - pentadeceno	1.9 - 318
Pentadeceno - pentadeceno	0.8 - 53.5
Aire - naitaleno	7.6 - 635

TABLA 1.2

De la figura 1.12 se deduce que para catalizadores de alta área superficial ($S_g > 50 \text{ m}^2/\text{g}$), el flux es completamente en el régimen de difusión de Knudsen pero esto es incorrecto puesto que, en la mayoría de los catalizadores industriales existe una distribución de tamaño de poros y el flux a presión atmosférica en los poros de radio más grande puede ser en la región de transición o difusión ordinaria .

De datos experimentales de 11 catalizadores comerciales se encontró que solo para un catalizador de muy baja área superficial ($6.4 \text{ m}^2/\text{g}$) el flux fué predominantemente en el régimen de difusión ordinaria , para los otros catalizadores, el flux fué en la región de difusión Knudsen y de transición . Para este grupo de catalizadores , el factor de tortuosidad, con el modelo de poros paralelos, estuvo en el intervalo de 2.8 a 7.3 .

En resumen para una buena predicción de D_m es necesario conocer la distribución de tamaño de poros de la partícula catalítica y aplicar el modelo de poros paralelos con $\tau = 4$, esto predice D_m dentro de un factor de 2 a 4 para la mayoría de los casos .

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA

En una reacción química catalítica, no solo existe transporte de masa, también transferencia de calor. Un concepto importante en la transferencia de calor por conducción es la conductividad térmica cuyo significado físico es:

la facilidad que presenta un cuerpo o sustancia al flujo de calor a través de él.

Las conductividades térmicas de catalizadores porosos son sorprendentemente bajas, esto significa que presentan alta resistencia al flujo de calor, que existirán gradientes de temperatura intrapartícula y que la rapidez global estará influenciada por efectos térmicos.

Se define la conductividad térmica efectiva (K_e) como la energía transferida por unidad de área total de catalizador (perpendicular a la dirección de transferencia de calor).

El factor que contribuye a disminuir los valores de K_e son los numerosos espacios vacíos que dificultan el transporte de energía.

Además, la trayectoria a través de la fase sólida ofrece considerable resistencia térmica para muchos materiales porosos, particularmente los hechos por compresión de partículas microporosas. Este comportamiento es fácilmente entendido si estos materiales son vistos como un ensamble de partículas cuyo contacto de una con otra es solo a través de puntos adyacentes. Existe fuerte evidencia experimental de que tales conexiones son regiones de alta resistencia térmica.

Masamune encontró que la K_e de partículas microporosas de plata fué solo de 2 a 4 veces la de partículas de alúmina con la misma porosidad, presión y temperatura. En contraste la conductividad térmica de la plata sólida (material del cual se preparan las partículas) es cerca de 200 veces mayor que la de la alúmina sólida. Esto enfatiza que la K_e es una propiedad que depende principalmente de la geometría de la estructura porosa más que de la conductividad térmica del sólido como tal.

La relación de conductividad térmica del sólido poroso al sólido no poroso a condiciones de vacío varía entre 0.05 a 0.001, para fracciones de vacíos de 0.27 a 0.45.

Aún para las partículas de plata porosa más densa, presentan una conductividad térmica mucho menor que la de la plata sólida.

Por lo tanto la conductividad térmica del sólido tiene poca influencia sobre K_e .

La presión y naturaleza de el fluido dentro de los poros afecta la conductividad térmica efectiva. Con líquidos el efecto de la presión es despreciable y K_e es de la misma magnitud que la conductividad verdadera del líquido. Para gases a bajas presiones donde la trayectoria libre media es igual o mayor al radio medio de poros, la conducción de molécula libre controla la transferencia de energía. En esta región K_e se incrementa con la presión. A presiones mayores K_e es casi independiente de la presión. La presión de transición depende tanto de la naturaleza del gas como del tamaño de poro. Para aire la presión de transición es de 478 mmHg en partículas de plata con diámetro medio de poros de 1500 Å. Para Helio el valor es de 760 mmHg.

Para partículas de alúmina a 120 °F y fracción de macroporos $C_m = 0.40$, K_e fué 0.050 en condiciones de vacío, 0.082 con poros llenos de aire y 0.104 Btu/hr ft F con helio a presión atmosférica.

La temperatura no tiene una fuerte influencia sobre K_e .

La mayoría de la información experimental sobre K_e para partículas catalíticas fué desarrollada por Masamune y Smith, Mischke y Smith, y Sehr.

Los valores bajos de K_e para sólidos porosos es debido a las pequeñas áreas de transferencia de calor en el punto de contacto entre partículas. Cuando la presión de empastillado aumenta (baja la presión de macroporos), estas áreas de contacto aumentan y por lo tanto K_e también aumenta.

La teoría de transferencia de calor en materiales porosos no ha sido desarrollada al nivel de la de transferencia de masa. La contribución de la fase sólida hace el problema más complejo. Todavía no es posible predecir exactamente K_e de las propiedades de las fases sólida y fluida.

Se propone una ecuación para calcular K_e en función de la fracción de vacíos y las conductividades térmicas de las fases sólida y fluida .

$$K_e = K_s \left(\frac{K_f}{K_s} \right)^{\epsilon}$$

Ec.1.25

donde :

 K_e : conductividad térmica efectiva K_s : conductividad térmica de la fase sólida K_f : conductividad térmica de la fase fluida ϵ : porosidad

A pesar de las dificultades en predecir K_e , es posible elegir un valor que será razonablemente correcto, porque el intervalo de valores (excluyendo condiciones de vacío) es de 0.1 a 0.4 Btu/hrft²°F, y la naturaleza de las variaciones (dentro de este intervalo) debido a ϵ , temperatura y presión pueden conocerse mediante las siguientes figuras :

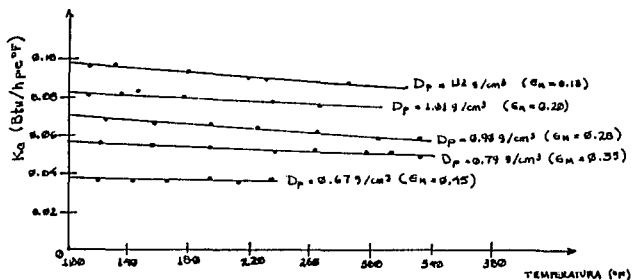


Fig. 1.14

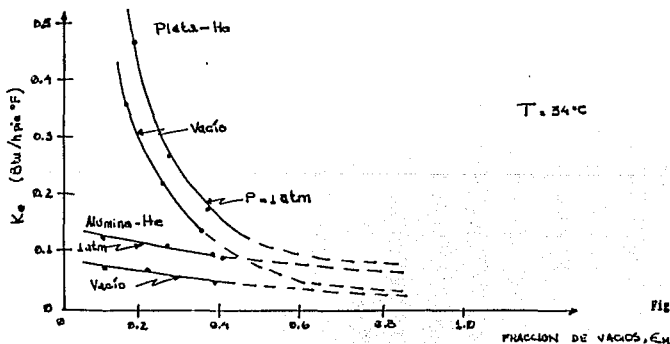


Fig. 1.15

FACTOR DE EFECTIVIDAD

Dependiendo de el mecanismo de difusión interna, la naturaleza de la fase fluida, de la partícula catalítica, de la estructura porosa, de la resistencia a la transferencia de masa, a la transferencia de calor y a la combinación de todos estos factores, el catalizador presentará, sólo cierta superficie activa. es decir la partícula tendrá una cierta eficiencia, y por lo tanto la rapidez de reacción se verá afectada.

El parámetro que relaciona todos estos elementos recibe el nombre de factor de efectividad.

El factor de efectividad, se define como la relación entre la rapidez de reacción real y la que ocurriría si toda la superficie interna estuviese expuesta a los reactivos a la misma concentración y temperatura que existen en la superficie externa de la partícula.

El factor de efectividad tiene por objeto cuantificar la disminución en la rapidez de reacción debido a la resistencia a la difusión dentro de los poros del catalizador. De esta forma el factor de efectividad η , puede ser interpretado como:

$$\eta = \frac{\text{rapidez real en la partícula catalítica}}{\text{rapidez evaluada a las condiciones de la superficie } r_e}$$

o de otra forma:

$$\eta = \frac{\text{rapidez real de reacción (considerando resistencia interna a la difusión)}}{\text{rapidez sin considerar resistencia interna a la difusión}}$$

El factor de efectividad es una función de la conductividad térmica efectiva, el coeficiente de difusión efectivo y de las constantes de rapidez asociadas con el paso químico.

MODULO DE THIELE

El factor de efectividad se relaciona con un número adimensional que involucra los fenómenos que se llevan a cabo en la partícula catalítica, este número adimensional es llamado módulo de Thiele que puede interpretarse físicamente como una comparación entre la rapidez de reacción y la rapidez de transporte de masa. Es decir de los reactivos que logran llegar a la superficie activa del catalizador, que tan rápido son estos consumidos por la reacción respecto a la rapidez con que llegan a la superficie, es entonces:

$$\Phi^2 = \frac{\text{rapidez del fenómeno químico} \cdot \text{rapidez de reacción química}}{\text{rapidez del fenómeno físico} \cdot \text{rapidez de difusión}}$$

Cuando se tienen altos valores del módulo de Thiele Φ^2 , significa que existe una gran resistencia a la difusión y por lo tanto la eficiencia del catalizador es baja. El módulo de Thiele también depende de la geometría de la partícula catalítica.

C A P I T U L O I I

· FORMULACION DEL MODELO MATEMATICO PARA CUANTIFICAR EL EFECTO DE DIFUSION INTERNA

Es un profundo error, creer
que no hay nada por descubrir;
equivale a tomar el horizonte
por el límite del mundo.
-----))) Lemierre

II. FORMULACION DEL MODELO MATEMATICO PARA CUANTIFICAR EL EFECTO DE LA DIFUSION INTERNA

INFLUENCIA DE LA GEOMETRIA DE LA PARTICULA CATALITICA

Con el objeto de cuantificar el transporte interno en una partícula porosa, es necesario plantear las ecuaciones de balance de materia y energía. Éstas dependerán del flux de los componentes de la reacción química, así como del flux generado o absorbido por la reacción.

El flux dado en una partícula catalítica dependerá de el área efectiva de transporte, y se encuentra que ésta depende de la geometría de la partícula.

El tratamiento teórico general es, desarrollar modelos matemáticos que representen la transferencia de masa y reacción química que ocurren simultáneamente en las partículas cuando reactivos y productos se difunden hacia dentro y fuera de los catalizadores porosos.

En el presente trabajo se hará el análisis para tres geometrías comunes: esferas, cilindros y placas.

Para cada geometría se desarrollarán los modelos para los casos isotérmico y no isotérmico.

DIFUSION INTERNA ISOTERMICA

1. PARTICULA ESFERICA

Para el establecimiento de la ecuación de balance de materia para partículas esféricas se considera que:

- La estructura porosa es de forma esférica
- El proceso de difusión es isotérmico
- La difusión de las especies dentro de la estructura porosa puede representarse por la primera ley de Fick y el coeficiente de difusión efectiva es invariante.

$$\text{Flux} = -D_e \frac{dC}{dr}$$

C : concentración

r : radio

- Régimen permanente

Se considera como elemento diferencial de volumen para el establecimiento del balance de materia un cascarón esférico de espesor dr y radio r como se muestra en la siguiente figura:

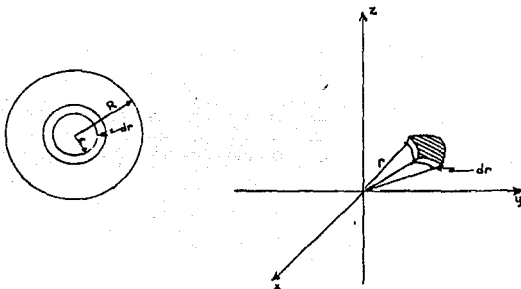


Fig. 2.1

Los reactivos son transportados por difusión al cascarón anular y son consumidos ahí por reacción y los productos son transportados también por difusión hacia fuera del cascarón.

BALANCE DE MATERIA

El balance de materia es la ecuación fundamental que representa el movimiento de reactivos y productos en la partícula catalítica.

En régimen permanente, la rapidez de flujo de moléculas de reactivos hacia dentro de cualquier región de un poro o partícula menos la rapidez de flujo de reactivos hacia fuera de esa región es igual a la rapidez de reacción en esa región.

En otras palabras la diferencia entre los flujos de reactivos hacia dentro y hacia fuera de una región debe ser igual a la rapidez de desaparición de reactivos en esa región.

El balance de materia para una partícula esférica en función de un reactivo resulta :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Rapidez de difusión} \\ \text{hacia dentro} \\ \text{a } r = r+dr \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Rapidez de difusión} \\ \text{hacia fuera} \\ \text{a } r = r \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Rapidez de reacción} \\ \text{en la sección anular} \\ \text{de espesor } dr \end{array} \right)$$

OBSERVACIONES :

1. Cada uno de los términos entre paréntesis se calcula como :

AREA DE TRANSPORTE X COEFICIENTE X GRADIENTE

2. La rapidez de reacción al estar en función de un reactivo será rapidez de desaparición y por lo tanto tendrá signo negativo .

3. El término de rapidez de reacción se planteará como una función de la concentración del reactivo en cuestión, es decir quedará en forma global general como $r = -f(C)$, para cualquier orden y modelo de ecuación.

$$-4\pi(r+dr)^2 D_0 \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} - \left[-4\pi r^2 D_0 \left(\frac{dC}{dr} \right)_r \right] - 4\pi r^2 dr \rho_p f(C)$$

Ec. 2.1

donde ρ_p es la densidad de la partícula.

Aplicando la definición de la derivada a $\frac{dC}{dr}$

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{dC}{dr} \right) = \frac{\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} - \left(\frac{dC}{dr} \right)_r}{dr}$$

Ec. 2.2

despejando $\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr}$ de la ec. (2.2)

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} = \left(\frac{dC}{dr} \right)_r + \left(\frac{d^2C}{dr^2} \right) dr$$

Ec. 2.3

Sustituyendo ec. (2.3) en (2.1) y eliminando los subíndices ya que todos los gradientes quedarán evaluados a r .

$$4\pi(r+dr)^2 D_0 \left(\frac{d^2C}{dr^2} dr + \left(\frac{dC}{dr} \right)_r \right) - 4\pi r^2 D_0 \left(\frac{dC}{dr} \right)_r - 4\pi r^2 dr \rho_p f(C)$$

Desarrollando y simplificando resulta :

$$D_0 (r^2 + 2r dr + dr^2) \left(\frac{d^2C}{dr^2} dr + \left(\frac{dC}{dr} \right)_r \right) + D_0 r^2 \frac{dC}{dr} - r^2 dr \rho_p f(C)$$

dr^2 es un término cuya contribución es insignificante :

$$D_m r^2 \frac{d^2C}{dr^2} dr + 2 D_m r dr^2 \frac{d^2C}{dr^2} + D_m r^2 \frac{dC}{dr} + 2 D_m r dr \frac{dC}{dr} - D_m r^2 \frac{dC}{dr} - r^2 dr \rho_m f(C)$$

$$D_m \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} D_m \frac{dC}{dr} = \rho_m f(C)$$

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{\rho_m}{D_m} f(C)$$

Ec. 2.4

y ésta es la ecuación que representa el balance de materia para partícula esférica, rapidez general global de reacción y proceso isotérmico .

2. PARTICULA CILINDRICA

Para el establecimiento del balance de materia para partículas cilíndricas se considerará :

- Estructura porosa de forma cilíndrica
- Proceso de difusión isotérmico
- Nuevamente la difusión se rige por la primera ley de Fick
- Régimen permanente
- En este caso se tendrán dos direcciones de transporte axial (a lo largo del cilindro) y radial .

Se considera como elemento diferencial de volumen para el establecimiento del balance de materia, un anillo de radio r , espesor dr y altura dz como se muestra en la siguiente figura :

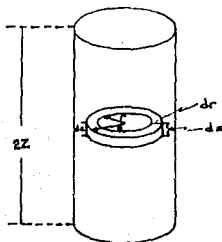


Fig. 2.2

OBSERVACIONES :

1,2 y 3 anteriores

4. Se tendrán diferentes coeficientes de difusión en función de la dirección de transporte.

BALANCE DE MATERIA

El balance de materia para una partícula cilíndrica en función de un reactivo resulta :

Rapidez de difusión hacia dentro del elemento de volumen,

por transferencia radial a $r = r + dr$

$$-2\pi(r + dr) dz D_{ar} \left(\frac{dc}{dr} \right)_{r + dr}$$

por transferencia axial a $z = z + dz$

Area = Area del disco grande - Area del disco pequeño

$$\text{Area} = \pi (r + dr)^2 - \pi r^2 = 2\pi r dr$$

$$-2\pi r dr D_{ax} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+z+dz}$$

Rapidez de difusión hacia fuera del elemento de volumen .

Por transferencia radial a $r = r$

$$-2\pi r dz D_{ar} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_r$$

Por transferencia axial a $z = z$

$$-2\pi r dr D_{ax} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_z$$

Rapidez de reacción en el elemento de volumen :

$$-2\pi r dr dz \rho_r f(C)$$

ENTRADAS - SALIDAS = DESAPARICION

$$-2\pi(r+dr) dz D_{ar} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r+dr} - 2\pi r dr D_{ax} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+dz} - \left[-2\pi r dz D_{ar} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_r - 2\pi r dr D_{ax} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_z \right] - 2\pi r dr dz \rho_r f(C)$$

Ec. 2.5

Aplicando la definición de la derivada a $\frac{dC}{dr}$ y $\frac{dC}{dz}$ y despejando $\left(\frac{dC}{dr} \right)_{r+dr}$ y $\left(\frac{dC}{dz} \right)_{z+dz}$ respectivamente

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r+dr} - \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_r}{dr}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r+dr} = \left(\frac{d^2 C}{dr^2} \right) dr + \frac{\partial C}{\partial r}$$

Ec. 2.6

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+dz} - \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_z}{dz}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z+dz} = \left(\frac{d^2 C}{dz^2} \right) dz + \frac{\partial C}{\partial z}$$

Ec. 2.7

sustituyendo la ecuación (2.6) y (2.7) en el balance de materia ec. (2.5)
 Como ya todo está evaluado a $r = r$ y $z = z$, eliminamos los subíndices :

$$-2\pi r(r+dr) dz D_{ar} \left(\frac{d^2C}{dr^2} dr + \frac{dC}{dr} \right) - 2\pi r dr D_{az} \left(\frac{d^2C}{dz^2} dz + \frac{dC}{dz} \right) - \left[-2\pi r dz D_{ar} \left(\frac{dC}{dr} \right) - 2\pi r dr D_{az} \left(\frac{dC}{dz} \right) \right]$$

$$- 2\pi r dr dz \rho_p f(C)$$

desarrollando y simplificando resulta :

$$2\pi r dz D_{ar} \left(\frac{d^2C}{dr^2} \right) dr + 2\pi r dz D_{ar} \left(\frac{dC}{dr} \right) + 2\pi r dr^2 dz D_{az} \left(\frac{d^2C}{dz^2} \right) + 2\pi r dz D_{az} \left(\frac{dC}{dz} \right)$$

$$+ 2\pi r dr D_{az} \left(\frac{d^2C}{dz^2} \right) dz + 2\pi r dr D_{az} \left(\frac{dC}{dz} \right) - 2\pi r dz D_{ar} \left(\frac{dC}{dr} \right) - 2\pi r dr D_{az} \left(\frac{dC}{dz} \right) - 2\pi r dr dz \rho_p f(C)$$

dividiendo entre $2\pi r dr dz$

$$D_{ar} \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{D_{ar}}{r} \frac{dC}{dr} + D_{az} \frac{d^2C}{dz^2} - \rho_p f(C)$$

Ec.2.8

y ésta es la ecuación que representa el balance de materia para partículas de geometría cilíndrica, ecuación de rapidez de reacción global general y proceso isotérmico.

3. PARALELEPIPEDO RECTANGULAR

Para el establecimiento del balance de materia se considerará :

- La estructura porosa es con forma de paralelepipedo rectangular.
- Las consideraciones b), c) y d) anteriores.
- Tres direcciones de transporte y por lo tanto tres coeficientes de difusión.

Se considera como elemento diferencial de volumen para el establecimiento del balance de materia , un cubo de dimensiones dx , dy y dz .

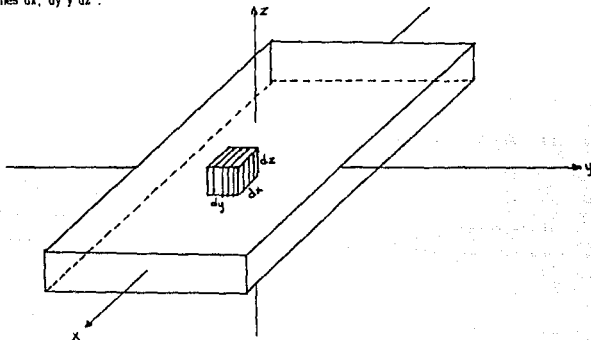


Fig. 2.3

BALANCE DE MATERIA

El balance de materia para una partícula como la mostrada en la figura 2.3 , resulta :

Rapidez de difusión hacia dentro del elemento de volumen :

Por transferencia al plano xy a $z = z + dz$

$$-dx \, dy \, D_{mzw} \left(\frac{dc}{dz} \right)_z + c_{mz}$$

Por transferencia al plano xz a $y = y + dy$

$$-dx \, dz \, D_{mwy} \left(\frac{dc}{dy} \right)_y + c_{wy}$$

Por transferencia al plano yz a $x = x + dx$

$$-dy dz D_{xyx} \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx}$$

Rapidez de difusión hacia fuera del elemento de volumen :

Por transferencia al plano xy a $z = z$

$$-dx dy D_{xyy} \left(\frac{dc}{dz} \right)_z$$

Por transferencia al plano xz a $y = y$

$$-dx dz D_{xyx} \left(\frac{dc}{dy} \right)_y$$

Por transferencia al plano yz a $x = x$

$$-dy dz D_{xyx} \left(\frac{dc}{dx} \right)_x$$

Rapidez de desaparición en el elemento de volumen :

$$-dx dy dz f_p f(C)$$

ENTRADAS - SALIDAS = RAPIDEZ DE REACCION

$$-dx dy D_{xyx} \left(\frac{dc}{dz} \right)_{z+dz} - dx dz D_{xyx} \left(\frac{dc}{dy} \right)_{y+dy} - dy dz D_{xyx} \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx} - dx dy D_{xyy} \left(\frac{dc}{dz} \right)_z - dx dz D_{xyx} \left(\frac{dc}{dy} \right)_y - dy dz D_{xyx} \left(\frac{dc}{dx} \right)_x - dx dy dz f_p f(C)$$

Ec 2.9

Con la definición de derivada

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dc}{dx} \right)_x}{dx}$$

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx} = \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) dx + \frac{dc}{dx}$$

Ec. 2.10

de forma similar :

$$\left(\frac{dc}{dy} \right)_{y+dy} = \left(\frac{d^2c}{dy^2} \right) dy + \frac{dc}{dy}$$

Ec. 2.11

$$\left(\frac{dc}{dz} \right)_{z+dz} = \left(\frac{d^2c}{dz^2} \right) dz + \frac{dc}{dz}$$

Ec. 2.12

Sustituyendo las ecuaciones (2.10), (2.11) y (2.12) en la ecuación de balance (2.9)

$$\begin{aligned}
 & -dx \, dy \, D_{zzy} \left(\frac{d^2C}{dz^2} \, dz + \frac{dC}{dz} \right) - dx \, dz \, D_{yzy} \left(\frac{d^2C}{dy^2} \, dy + \frac{dC}{dy} \right) - dy \, dz \, D_{xyy} \left(\frac{d^2C}{dx^2} \, dx + \frac{dC}{dx} \right) - \left[-dx \, dy \, D_{zyy} \left(\frac{dC}{dz} \right) \right. \\
 & \left. - dx \, dz \, D_{zxy} \left(\frac{dC}{dy} \right) - dy \, dz \, D_{zyx} \left(\frac{dC}{dx} \right) \right] - dx \, dy \, dz \, \rho_r \, f(C)
 \end{aligned}$$

desarrollando y simplificando resulta :

$$\begin{aligned}
 & dx \, dy \, dz \, D_{zyy} \frac{d^2C}{dz^2} + dx \, dy \, D_{zyy} \frac{dC}{dz} + dx \, dy \, dz \, D_{zxy} \frac{d^2C}{dy^2} + dx \, dz \, D_{zxy} \frac{dC}{dy} + dx \, dy \, dz \, D_{xyy} \frac{d^2C}{dx^2} + dy \, dz \, D_{xyy} \frac{dC}{dx} \\
 & - dx \, dy \, D_{zyy} \frac{dC}{dz} - dx \, dz \, D_{zxy} \frac{dC}{dy} - dy \, dz \, D_{zyx} \frac{dC}{dx} - dx \, dy \, dz \, \rho_r \, f(C)
 \end{aligned}$$

$$D_{zyy} \frac{d^2C}{dz^2} + D_{zxy} \frac{d^2C}{dy^2} + D_{xyy} \frac{d^2C}{dx^2} - \rho_r \, f(C)$$

Ec. 2.13

La ecuación (2.13) representa el balance de materia para partículas con geometría de paralelepípedo rectangular, ecuación de rapidez de reacción global general y proceso isotérmico.

DIFUSION INTERNA NO ISOTERMICA

En el caso anterior se consideró que la estructura porosa era isotérmica, pero en la práctica existen gradientes de temperatura que pueden tener efectos considerables sobre la rapidez de reacción y por lo tanto sobre el factor de efectividad.

Se pueden introducir gradientes de temperatura como por ejemplo en el caso de una reacción con una rapidez tan alta que el calor generado (o absorbido) no puede ser removido con la rapidez necesaria para mantener la partícula catalítica a una temperatura cercana a la del fluido. Aún cuando el calor de reacción sea bajo, puede existir una gran diferencia entre las temperaturas del centro y la superficie de la partícula debido a sus bajas conductividades térmicas. Para reacciones exotérmicas la temperatura aumenta hacia el centro de la partícula, esto causa un incremento en la rapidez de reacción que puede ser mayor a la disminución de la rapidez de reacción debido al decremento de la concentración por lo que los valores del factor de efectividad (η) pueden ser mayores a la unidad.

Mientras $\eta > 1$ significa incremento en la rapidez por partícula y por lo tanto en la producción por unidad de masa de catalizador, existen algunas desventajas; con valores grandes de η existirá un gran incremento en la temperatura hacia el centro de la partícula causando la sinterización y desactivación del catalizador o puede ocurrir que el producto deseado esté sujeto a reacciones posteriores y si estas tienen mayores energías de activación que la reacción deseada, el aumento en la temperatura se traduciría en una reducción en la selectividad del catalizador.

Para reacciones endotérmicas existe un decremento en la temperatura y en la rapidez hacia el centro de la partícula y por lo tanto η es siempre menor a la unidad, como la rapidez disminuye con el decremento de temperatura, el efecto de resistencia a la transferencia de calor es disminuida.

De hecho, el decremento en la rapidez de reacción hacia el centro de la partícula en reacciones endotérmicas significa que la transferencia de masa tiene poca importancia y en el cálculo de η generalmente se considera $C = C_s$. Por lo tanto a altos valores de η corresponden altos gradientes de temperatura, los procesos físicos dominan la rapidez en la partícula completa. A bajos valores de η cercanos a la unidad corresponden gradientes pequeños de temperatura en la partícula, la rapidez de reacción es controlada por los procesos químicos.

El efecto combinado de transferencia de masa, transferencia de calor y reacción química se representa con los balances de masa y de calor. En esta sección se presentarán solo los balances de energía ya que los balances de masa son los desarrollados en la sección anterior.

A régimen permanente el flujo de reactivos a través de una superficie es igual a la rapidez de reacción dentro de la superficie y el calor generado o consumido por la reacción en la superficie en cuestión debe ser igual al calor transferido en la misma superficie.

La ecuación que define la transferencia de calor es :

$$Q = -k_a \frac{dT}{dr}$$

Q rapidez de energía transferida por unidad de área perpendicular al transporte.

BALANCE DE ENERGÍA

1. PARTICULA ESFERICA

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flujo de calor} \\ \text{hacia dentro} \\ \text{a } r = r+dr \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Flujo de calor} \\ \text{hacia fuera} \\ \text{a } r = r \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Calor generado o} \\ \text{consumido por la} \\ \text{reacción en } dr \end{array} \right)$$

OBSERVACIONES :

1. Cada uno de los términos entre paréntesis se calcula como :

AREA DE TRANSPORTE X COEFICIENTE X GRADIENTE

2. La rapidez de reacción al estar en función de un reactivo será rapidez de desaparición y por lo tanto tendrá signo negativo .

3. El término de rapidez de reacción se planteará como una función de la concentración del reactivo en cuestión, es decir quedará en forma global general como $r = -f(C)$, para cualquier orden y modelo de ecuación.

4. El coeficiente de conductividad térmica es invariante

$$-4\pi r \cdot dr)^2 K_m \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r+dr} - \left[-4\pi r^2 K_m \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r} \right] - 4\pi r^2 dr \rho_m f(C) DH$$

Ec. 2.14

donde DH es el calor de reacción.

Aplicando la definición de la derivada a $\frac{dT}{dr}$

$$\left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r+dr} = \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r} + \frac{dT}{dr} dr$$

Ec. 2.15

Sustituyendo ec. (2.15) en (2.14) y eliminando los subíndices ya que todos los gradientes quedarán evaluados a r .

$$4\pi r \cdot dr)^2 K_m \left[\frac{dT}{dr} dr + \frac{dT}{dr} \right] - 4\pi r^2 K_m \frac{dT}{dr} = 4\pi r^2 dr \rho_m f(C) DH$$

Desarrollando y simplificando resulta :

$$K_m (r^2 + 2 r dr + dr^2) \left(\frac{d^2T}{dr^2} dr + \frac{dT}{dr} \right) - K_m r^2 \frac{dT}{dr} = r^2 dr \rho_m f(C) DH$$

dr^2 es un término cuya contribución es insignificante :

$$K_m r^2 \frac{d^2T}{dr^2} dr + 2 K_m r dr^2 \frac{dT}{dr} + K_m r^2 \frac{dT}{dr} + 2 K_m r dr \frac{dT}{dr} - K_m r^2 \frac{dT}{dr} = r^2 dr \rho_m f(C) DH$$

$$K_m \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} K_m \frac{dT}{dr} = \rho_m f(C) DH$$

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = \frac{\rho_m}{K_m} f(C) DH$$

Ec. 2.16

Y ésta es la ecuación que representa el balance de energía para partícula esférica, y rapidez general global de reacción.

2. PARTICULA CILINDRICA

OBSERVACIONES :

1,2,3 y 4 anteriores

5. Se tendrán diferentes coeficientes de conductividad térmica en función de la dirección de transporte (axial, radial).

BALANCE DE ENERGIA

El balance de energía para una partícula cilíndrica en función de un reactivo resulta :

Flujo de calor hacia dentro del elemento de volumen,

por transferencia radial a $r = r + dr$

$$-2 \pi (r + dr) dz K_{\text{rad}} \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r + dr}$$

por transferencia axial a $z = z + dz$

$$-2 \pi r dr K_{\text{ax}} \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z + dz}$$

Flujo de calor hacia fuera del elemento de volumen ,

Por transferencia radial a $r = r$

$$-2 \pi r dz K_{\text{rad}} \left(\frac{dT}{dr} \right)_r$$

Por transferencia axial a $z = z$

$$-2 \pi r dr K_{\text{ax}} \left(\frac{dT}{dz} \right)_z$$

Calor generado o absorbido por la reacción en el elemento de volumen :

$$-2 \pi r dr dz \rho_s f(C) DH$$

ENTRADAS - SALIDAS = GENERACION O ABSORCION
DE CALOR DE CALOR DE CALOR

$$-2 \pi (r + dr) dz K_{\text{rad}} \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r + dr} - 2 \pi r dr K_{\text{ax}} \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z + dz} - \left[-2 \pi r dz K_{\text{rad}} \left(\frac{dT}{dr} \right)_r - 2 \pi r dr K_{\text{ax}} \left(\frac{dT}{dz} \right)_z \right] - 2 \pi r dr dz \rho_s f(C) DH$$

Ec. 2.17

Aplicando la definición de la derivada a $\frac{dT}{dr}$ y $\frac{dT}{dz}$ y despejando $\left(\frac{dT}{dr}\right)$ y $\left(\frac{dT}{dz}\right)$ respectivamente

$$\left(\frac{dT}{dr}\right) = \dots = -\left(\frac{d^2T}{dr^2}\right) dr + \frac{dT}{dr}$$

Ec. 2.18

$$\left(\frac{dT}{dz}\right) = \dots = -\left(\frac{d^2T}{dz^2}\right) dz + \frac{dT}{dz}$$

Ec. 2.19

sustituyendo la ecuación (2.18) y (2.19) en el balance de materia ec. (2.17)

Como ya todo está evaluado a $r = r$ y $z = z$, eliminamos los subíndices :

$$-2\pi(r+dr)dzK_{cr}\left[\left(\frac{d^2T}{dr^2}\right)dr + \frac{dT}{dr}\right] - 2\pi r dr K_{cz}\left[\left(\frac{d^2T}{dz^2}\right)dz + \frac{dT}{dz}\right] - \left[-2\pi r dz K_{cr}\left(\frac{dT}{dr}\right) - 2\pi r dr K_{cz}\left(\frac{dT}{dz}\right)\right]$$

$$= -2\pi r dr dz \rho_c f(C) DH$$

desarrollando y simplificando resulta :

$$2\pi r dz K_{cr} \frac{d^2T}{dr^2} dr + 2\pi r dz K_{cr} \frac{dT}{dr} + 2\pi dr^2 dz K_{cz} \frac{d^2T}{dz^2} + 2\pi dr dz K_{cz} \frac{dT}{dz}$$

$$+ 2\pi r dr K_{cz} \frac{d^2T}{dz^2} dz + 2\pi r dr K_{cz} \frac{dT}{dz} - 2\pi r dz K_{cr} \frac{dT}{dr} - 2\pi r dr K_{cz} \frac{dT}{dz} - 2\pi r dr dz \rho_c f(C) DH$$

dividiendo entre $2\pi r dr dz$

$$K_{cr} \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{K_{cr}}{r} \frac{dT}{dr} + K_{cz} \frac{d^2T}{dz^2} = \rho_c f(C) DH$$

Ec. 2.20

y ésta es la ecuación que representa el balance de energía para partículas de geometría cilíndrica, y ecuación de rapidez de reacción global general .

3. PARALELEPIPEDO RECTANGULAR

OBSERVACIONES

1,2,3 y 4 anteriores

5. Coeficientes de conductividad térmica en tres direcciones

BALANCE DE ENERGIA

Flujo hacia dentro del elemento de volumen :

Por transferencia al plano xy a $z = z + dz$

$$-dx dy K_{conv} \left(\frac{dT}{dz} \right)_z + dz$$

Por transferencia al plano xz a $y = y + dy$

$$-dx dz K_{conv} \left(\frac{dT}{dy} \right)_y + dy$$

Por transferencia al plano yz a $x = x + dx$

$$-dy dz K_{conv} \left(\frac{dT}{dx} \right)_x + dx$$

Flujo de calor hacia fuera del elemento de volumen :

Por transferencia al plano xy a $z = z$

$$-dx dy K_{conv} \left(\frac{dT}{dz} \right)_z$$

Por transferencia al plano xz a $y = y$

$$-dx dz K_{conv} \left(\frac{dT}{dy} \right)_y$$

Por transferencia al plano yz a $x = x$

$$-dy dz K_{conv} \left(\frac{dT}{dx} \right)_x$$

Calor generado o absorbido por la reacción en el elemento de volumen :

$$-dx dy dz f_{re} f(C) DH$$

ENTRADAS - SALIDAS = CALOR GENERADO O
DE CALOR DE CALOR ABSORBIDO

$$-dx \, dy \, K_{conv} \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} - dx \, dz \, K_{conv} \left(\frac{dT}{dy} \right)_{y=0} - dy \, dz \, K_{conv} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} - dx \, dy \, K_{conv} \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=L} - dx \, dz \, K_{conv} \left(\frac{dT}{dy} \right)_{y=L} - dy \, dz \, K_{conv} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=L} - dx \, dy \, dz \, \rho_r f(C) \, \Delta H \quad \text{Ec. 2.21}$$

Con la definición de derivada

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0}}{dx} - \frac{\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=L}}{dx}$$

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{d^2T}{dx^2} \right) dx + \frac{dT}{dx} \quad \text{Ec. 2.22}$$

de forma similar :

$$\left(\frac{dT}{dy} \right)_{y=0} = \left(\frac{d^2T}{dy^2} \right) dy + \frac{dT}{dy} \quad \text{Ec. 2.23}$$

$$\left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} = \left(\frac{d^2T}{dz^2} \right) dz + \frac{dT}{dz} \quad \text{Ec. 2.24}$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.22), (2.23) y (2.24) en la ecuación de balance (2.21)

$$-dx \, dy \, K_{conv} \left(\frac{d^2T}{dz^2} dz + \frac{dT}{dz} \right) - dx \, dz \, K_{conv} \left(\frac{d^2T}{dy^2} dy + \frac{dT}{dy} \right) - dy \, dz \, K_{conv} \left(\frac{d^2T}{dx^2} dx + \frac{dT}{dx} \right) - \left[-dx \, dy \, K_{conv} \frac{dT}{dz} \right. \\ \left. - dx \, dz \, K_{conv} \frac{dT}{dy} - dy \, dz \, K_{conv} \frac{dT}{dx} \right] - dx \, dy \, dz \, \rho_r f(C) \, \Delta H$$

desarrollando y simplificando resulta :

$$dx \, dy \, dz \, K_{conv} \frac{d^2T}{dz^2} + dx \, dy \, K_{conv} \frac{dT}{dz} + dx \, dy \, dz \, K_{conv} \frac{d^2T}{dy^2} + dx \, dz \, K_{conv} \frac{dT}{dy} + dx \, dy \, dz \, K_{conv} \frac{d^2T}{dx^2} + dy \, dz \, K_{conv} \frac{dT}{dx}$$

$$- dx \, dy \, K_{conv} \frac{dT}{dz} - dx \, dz \, K_{conv} \frac{dT}{dy} - dy \, dz \, K_{conv} \frac{dT}{dx} - dx \, dy \, dz \, \rho_r f(C) \, \Delta H$$

$$K_{conv} \left[\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} \right] - \rho_r f(C) \, \Delta H \quad \text{Ec. 2.25}$$

La ecuación (2.25) representa el balance de energía para partículas con geometría de paralelepípedo rectangular, y ecuación de rapidez de reacción global general.

ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES A LA FRONTERA

Si se supone para una partícula catalítica de cualquiera de las tres geometrías mencionadas anteriormente que esta constituida por poros cilíndricos y que los poros van de lado a lado de la partícula, en cada lado, la concentración del reactivo en función del cual se efectuó el balance de materia es igual a un valor constante e igual a la concentración en la superficie (C_s) y además la temperatura en ese punto es igual a la temperatura en la superficie (T_s), entonces :

1. Para partícula esférica

$$\begin{aligned} a \quad r &= R & C &= C_s \\ & & T &= T_s \end{aligned}$$

Ec. 2.26

2. Para partícula cilíndrica

$$\begin{aligned} a \quad r &= R & C &= C_s \\ & y & T &= T_s \\ z &= Z \end{aligned}$$

Ec. 2.27

3. Para el paralelepípedo rectangular

$$\begin{aligned} a \quad x &= X & C &= C_s \\ & y = Y & & \\ z &= Z & T &= T_s \end{aligned}$$

Ec. 2.28

y si las dimensiones son :

1. Para la esfera radio = R

2. Para el cilindro radio = R

altura = 2Z

3. Para el paralelepípedo rectangular lado = 2X
ancho = 2Y
largo = 2Z

Si se supone que la presión total es la misma a cada lado del poro y que el transporte se lleva a cabo solo por difusión, esta consideración es equivalente a suponer que el reactor donde se encuentran las partículas catalíticas opera con caídas de presión pequeñas y por consiguiente la caída de presión a través de una partícula dada es insignificante.

Ya que el flujo es completamente debido a difusión, las moléculas se difundirán con la misma rapidez por ambos lados de los poros y si para cada geometría se tiene un plano de simetría de tal manera que un poro puede ser dividido en dos mitades idénticas, se podría analizar solo una mitad y ya que ambas partes son idénticas no ocurrirá flujo a través del plano de simetría esto sería como decir que en este plano todos los poros son cerrados, esto se traduce a que en ese plano no existen gradientes, entonces:

1. Para partícula esférica :

$$a r = 0 \quad \frac{dC}{dr} = \frac{dI}{dr} = 0$$

Ec. 2.29

2. Para partícula cilíndrica :

$$a r = 0 \quad \frac{dC}{dr} = \frac{dI}{dr} = 0$$

$$x = Z \quad \frac{dC}{dz} = \frac{dI}{dz} = 0$$

Ec. 2.30

3. Para el paralelepípedo rectangular :

$$a x = X \quad \frac{dC}{dx} = \frac{dI}{dx} = 0$$

$$y = Y \quad \frac{dC}{dy} = \frac{dI}{dy} = 0$$

$$z = Z \quad \frac{dC}{dz} = \frac{dI}{dz} = 0$$

Ec. 2.31

La solución de las ecuaciones de balance de materia y energía dan los perfiles de concentración y temperatura dentro de la partícula .

Es necesaria la solución numérica debido a que ambos balances están relacionados con una dependencia no lineal en K (constante global de rapidez de reacción) en la forma expresada por la ley de Arrhenius :

$$K = A \exp(-E/RT)$$

Ec. 2.32

donde :

E : energía de activación

T : temperatura

R : constante de la ley universal de los gases

Sin embargo la forma similar en los términos no involucrados en la reacción en las dos ecuaciones diferenciales permite una relación algebraica entre concentración de reactivo y temperatura en cualquier punto dentro de la partícula, entonces, eliminando los términos de $\rho = f(C)$ de ambas ecuaciones para cada geometría, resulta :

1. PARTICULA ESFERICA

de las ecuaciones (2.4) y (2.16)

$$\frac{d^2C}{dr^2} + 2 \frac{dC}{r dr} = \frac{\rho}{D_m} f(C)$$

Ec. 2.4

$$\frac{d^2T}{dr^2} + 2 \frac{dT}{r dr} = \frac{\rho}{k_m} f(C) DH$$

Ec. 2.16

despejando el término de reacción $\rho_r f(C)$ en ambas ecuaciones e igualando :

$$D_m \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{K_m}{DH} \frac{dT}{dr} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr}$$

que se puede escribir como :

$$D_m \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = \frac{K_m}{DH} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right)$$

Ec. 2.33

con las condiciones a la frontera :

$$r = 0 \quad \frac{dT}{dr} = \frac{dC}{dr} = 0$$

Ec. 2.29

e integrando ec. (2.33)

$$D_m r^2 \frac{dC}{dr} = \frac{K_m}{DH} r^2 \frac{dT}{dr}$$

con las condiciones a la frontera de la ec. (2.26)

$$r = r_m \quad C = C_m \quad T = T_m$$

e integrando nuevamente :

$$D_m (C - C_m) = \frac{K_m}{DH} (T - T_m)$$

$$T - T_m = \frac{DH D_m}{K_m} (C - C_m)$$

Ec. 2.34

2. PARTICULA CILINDRICA

Con las ecuaciones correspondientes a sus balances de masa y energía :

$$D_m \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{D_m}{r} \frac{dC}{dr} + D_{ms} \frac{d^2 C}{dz^2} = \rho_r f(C)$$

Ec.2.8

$$K_m \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{K_m}{r} \frac{dT}{dr} + K_{ms} \frac{dT}{dz^2} = \rho_r f(C) DH$$

Ec.2.20

eliminando el término de reacción :

$$D_m \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} + D_{ms} \frac{d^2 C}{dz^2} = \frac{K_m}{DH} \frac{dT}{dr} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{K_{ms}}{DH} \frac{dT}{dz^2}$$

Ec. 2.35

3. PARALELEPIPEDO RECTANGULAR

Con las ecuaciones correspondientes a sus balances de masa y energía :

$$D_{axv} \frac{d^2 C_1}{dx^2} + D_{ayv} \frac{d^2 C_1}{dy^2} + D_{azv} \frac{d^2 C_1}{dz^2} = \rho_p f(C)$$

Ec. 2.13

$$K_{axv} \frac{dT_1}{dx^2} + K_{ayv} \frac{dT_1}{dy^2} + K_{azv} \frac{dT_1}{dz^2} = \rho_p f(T) DH$$

Ec. 2.25

eliminando el término de reacción :

$$D_{axv} \frac{d^2 C_1}{dx^2} + D_{ayv} \frac{d^2 C_1}{dy^2} + D_{azv} \frac{d^2 C_1}{dz^2} - K_{axv} \frac{dT_1}{dx^2} + K_{ayv} \frac{dT_1}{dy^2} + K_{azv} \frac{dT_1}{dz^2}$$

Ec. 2.36

Los coeficientes de difusividad y conductividad térmica son característicos de cada sistema, si este presenta una gran resistencia al transporte, los coeficientes son muy pequeños en magnitud y por lo tanto los gradientes serán considerables, en el caso de que presente una resistencia muy pequeña, prácticamente nula, se tendrán coeficientes de transferencia infinitos y por lo tanto no habrá gradientes.

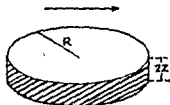
Para la solución de las ecuaciones (2.35) y (2.36) es posible aplicar técnicas numéricas o mediante expansión de series, y se obtendría una solución general, pero se encuentran varios casos en la práctica en los cuales los coeficientes de transporte son muy grandes y esto implica que no existen gradientes o son insignificantes, por lo que estos términos no se consideran dentro de las ecuaciones generales, simplificándose de tal manera que se llega a expresiones que pueden resolverse analíticamente de forma similar a la ecuación (2.33).

CASOS PARTICULARES

PARTICULA CILINDRICA

A) PREDOMINA TRANSPORTE EN DIRECCION RADIAL

Este caso se presenta cuando la partícula tiene una relación $R/2L$ lo suficientemente grande como para que en la dirección axial no exista gradiente (pastillas), o bien cuando debido a la estructura porosa no hay transporte en la dirección axial, y por lo tanto la concentración y temperatura en dirección radial es uniforme. Eliminando los términos de transporte en dirección axial en la ec. (2.35).



$$D_{\text{eff}} \left(\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} \right) - \frac{K_{\text{eff}}}{DH} \left(\frac{dT}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right)$$

Ec. 2.37

La ecuación adjunta es :

$$D_{\text{eff}} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) - \frac{K_{\text{eff}}}{DH} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right)$$

e integrando con las condiciones a la frontera (2.30)

$$D_{\text{eff}} r \frac{dC}{dr} - \frac{K_{\text{eff}}}{DH} r \frac{dT}{dr}$$

e integrando de nuevo ahora con las condiciones a la frontera de la ec.(2.27) :

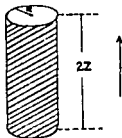
$$D_{\text{eff}} (C - C_{\infty}) = \frac{K_{\text{eff}}}{DH} (T - T_{\infty})$$

$$T - T_{\infty} = \frac{DH D_{\text{eff}}}{K_{\text{eff}}} (C - C_{\infty})$$

Ec. 2.38

B) PREDOMINA TRANSPORTE EN DIRECCION AXIAL

Para partículas cilíndricas muy largas (relación R/ZZ muy pequeña) o también debido a la estructura porosa, prácticamente no hay gradiente en dirección radial tanto la concentración como la temperatura pueden considerarse constantes en esta dirección :



eliminando los términos de transporte en esta dirección en la ec.(2.35) queda :

$$D_{\text{eff}} \frac{d^2C}{dz^2} - \frac{K_{\text{eff}}}{DH} \frac{dT}{dz^2}$$

Ec. 2.39

con las condiciones a la frontera ec. (2.30)
e integrando (2.39)

$$D_{\text{eff}} \frac{dC}{dz} - \frac{K_{\text{eff}}}{DH} \frac{dT}{dz}$$

e integrando de nuevo ahora con las condiciones a la frontera de la ec.(2.27) :

$$D_{ave} (C - C_a) = \frac{K_{ave}}{DH} (T - T_a)$$

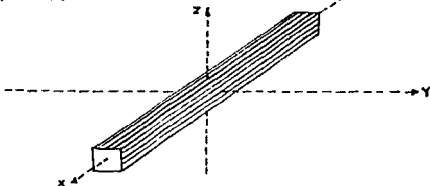
$$T - T_a = \frac{DH D_{ave}}{K_{ave}} (C - C_a)$$

Ec. 2.40

PARALELEPIPEDO RECTANGULAR

A) PREDOMINA TRANSPORTE EN DIRECCION "x"

Esto ocurre cuando practicamente no existe gradiente en las direcciones "y" y "z" debido a la estructura porosa o a las dimensiones del paralelepipedo :



eliminando los términos de transporte en las direcciones "y" y "z" en la ec. (2.36) :

$$D_{ave} \frac{d^2C}{dx^2} = K_{ave} \frac{d^2T}{dx^2}$$

Ec. 2.41

e integrando ec. (2.41) con las condiciones a la frontera ec.(2.31)

$$D_{ave} \frac{dC}{dx} = \frac{K_{ave}}{DH} \frac{dT}{dx}$$

integrando de nuevo con las condiciones a la frontera ec.(2.28) :

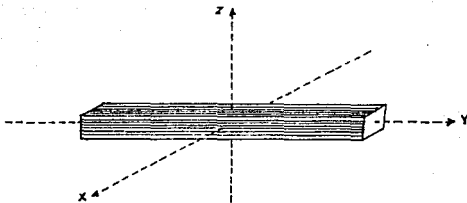
$$D_{ave} (C - C_a) = \frac{K_{ave}}{DH} (T - T_a)$$

$$T - T_a = \frac{DH D_{ave}}{K_{ave}} (C - C_a)$$

Ec. 2.42

B) PREDOMINA TRANSPORTE EN DIRECCION "y"

Se resuelve de forma similar al inciso anterior



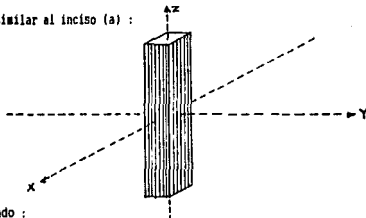
dando como resultado :

$$T - T_a = \frac{DH D_{\text{partic}}}{K_{\text{partic}}} (C - C_a)$$

Ec. 2.43

C) PREDOMINA TRANSPORTE EN DIRECCION "z"

Se resuelve de forma similar al inciso (a) :



dando como resultado :

$$T - T_a = \frac{DH D_{\text{partic}}}{K_{\text{partic}}} (C - C_a)$$

Ec. 2.44

Es importante observar que la ecuación que relaciona concentración y temperatura dentro de la partícula, es la misma para cualquier geometría, cuando se considera transporte unidireccional.

Además esta ecuación es válida para toda cinética de reacción ya que este término no aparece en la ecuación :

$$T - T_a = \frac{DH D_{\text{partic}}}{K_{\text{partic}}} (C - C_a)$$

Ec. (A)

donde :

- T : temperatura en un punto dentro de la partícula
- C : concentración en el mismo punto
- DH : calor de reacción
- T_a : temperatura evaluada en la superficie de la partícula
- C_a : concentración evaluada en la superficie de la partícula
- K_{partic} : conductividad térmica efectiva
- D_{partic} : coeficiente de difusividad efectiva

La temperatura máxima dentro de la partícula se alcanzará cuando el reactivo se haya consumido completamente mientras se difunde hacia el centro de la partícula, es decir cuando $C = 0$.

$$(T - T_{\infty})_{\max} = \frac{DH_0}{K_m}$$

Ec. 2.45

Como muestra la ec. (2.45) el incremento máximo en la temperatura depende ; del calor de reacción, de las propiedades de transporte y de la concentración del reactivo en la superficie. Esta ecuación es un método simple para estimar si son significativos o no los gradientes intrapartícula de temperatura.

Para obtener la temperatura y concentración como funciones de las coordenadas espaciales, se expresa la constante de rapidez de reacción como una función de la temperatura con la ley de Arrhenius y se resuelve la ecuación (A) con cualquiera de las ecuaciones diferenciales que representan los balances de masa y calor aunque es relativamente más simple resolver el problema con la ec. (A) y el balance de masa .

DESCRIPCION E IDENTIFICACION DE LOS MODELOS MATEMATICOS

El modelo matemático que representa cada geometría no son solo las ecuaciones de balance de materia y energía , involucra también a las condiciones a la frontera ya que es todo en conjunto lo que representa el fenómeno. Descripción de los modelos para cada geometría .

ESFERA

Las ecuaciones que describen este modelo son :

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{\rho_m}{D_m} f(C)$$

Ec. 2.4

$$\frac{dT}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = \frac{\rho_m}{K_m} f(C) DH$$

Ec. 2.16

$$\begin{aligned} \text{a } r = R & \quad C = C_s \\ & \quad T = T_s \end{aligned}$$

Ec. 2.26

$$\text{a } r = 0 \quad \frac{dC}{dr} = \frac{dT}{dr} = 0$$

Ec. 2.29

Las ecuaciones (2.4) y (2.16) son ecuaciones diferenciales ordinarias ya que dependen de una sola variable independiente, son de segundo orden (derivada de mayor orden en la ec.1).

La ec.(2.4) es lineal si $f(C)$ depende de C a la primera potencia.

La ec.(2.16) es no lineal debido al término de reacción, donde la constante de rapidez depende de T en forma exponencial.

Son ecuaciones homogéneas, ya que se pueden representar por la ecuación:

$$y'' + p(x)y' + q(x)y = 0$$

La ec. (2.4) se puede resolver por diversos métodos relativamente sencillos, considerando que se trata de un proceso isotérmico.

$$\frac{d^2C}{dr^2} + 2 \frac{dC}{r dr} = \frac{\rho_s}{D_m} f(C)$$

Ec. 2.4

haciendo un cambio de variable $r C = V$

derivando con respecto a r

$$r \frac{dC}{dr} + C = \frac{dV}{dr}$$

derivando de nuevo :

$$r \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{dC}{dr} + \frac{dC}{dr} = \frac{d^2V}{dr^2}$$

despejando $\frac{d^2C}{dr^2}$

$$\frac{d^2C}{dr^2} = \frac{1}{r} \left(\frac{d^2V}{dr^2} - 2 \frac{dC}{dr} \right)$$

Ec. 2.46

Si se hace

$$b^2 = R^2 \frac{\rho_s f(C)}{D_m C}$$

Ec. 2.47

y

$$m^2 = \frac{b^2}{R^2}$$

Ec. 2.48

Sustituyendo ecs. (2.43) y (2.45) en ec. (2.4)

$$\frac{1}{r} \left(\frac{d^2V}{dr^2} - 2 \frac{dC}{dr} \right) + 2 \frac{dC}{r dr} = m^2 \frac{V}{r}$$

$$\frac{d^2V}{dr^2} = m^2 V$$

$$\frac{d^2V}{dr^2} - m^2 V = 0$$

con el operador derivada (D)

$$(D^2 - m^2) V = 0$$

resolviendo la ecuación característica

$$D^2 - m^2 = 0$$

$$D = \pm m$$

La solución se puede expresar como:

$$V = C_1 \text{EXP}(mr) + C_2 \text{EXP}(-mr)$$

recordando que $V = C r$

$$C = \frac{1}{r} (C_1 \text{EXP}(mr) + C_2 \text{EXP}(-mr))$$

Ec. 2.49

derivando esta ec. con respecto a r

$$\frac{dC}{dr} = \frac{1}{r} (m C_1 \text{EXP}(mr) - m C_2 \text{EXP}(-mr)) - \frac{1}{r^2} (C_1 \text{EXP}(mr) + C_2 \text{EXP}(-mr))$$

como $\frac{dC}{dr}(0) = 0$

$$0 = \frac{1}{r^2} (-C_1 \text{EXP}(mr) - C_2 \text{EXP}(-mr) + m C_1 \text{EXP}(mr) - m C_2 \text{EXP}(-mr))$$

$$C_1 + C_2 = 0$$

por lo tanto

$$C_1 = -C_2$$

Ec. 2.58

por otro lado de ec.(2.49) y ec.(2.26) $C(R) = C_0$

$$C_0 = \frac{1}{R} C_1 (\text{EXP}(rR) - \text{EXP}(-rR))$$

Ec. 2.51

si

$$\text{senh } rR = \frac{\text{EXP}(rR) - \text{EXP}(-rR)}{2}$$

$$C_0 = \frac{2}{R} C_1 \text{senh } rR$$

$$C_1 = \frac{C_0 R}{2 \text{senh } rR}$$

sustituyendo en ec.(2.49)

$$C = \frac{C_0 R}{2 r \text{senh } rR} (\text{EXP}(rR) + \text{EXP}(-rR))$$

$$C = \frac{C_0 R}{r} \frac{\text{senh } rR}{\text{senh } rR}$$

Ec. 2.52

La ecuación (2.52) da el perfil de concentración dentro de la partícula catalítica para proceso isotérmico .

CILINDRO

Para esta geometría el modelo matemático está dado por :

$$D_{\text{eff}} \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{D_{\text{eff}}}{r} \frac{dC}{dr} + D_{\text{eff}} \frac{d^2 C}{dz^2} = \rho_p f(C)$$

Ec. 2.8

$$K_{\text{eff}} \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{K_{\text{eff}}}{r} \frac{dT}{dr} + K_{\text{eff}} \frac{d^2 T}{dz^2} = \rho_p f(T) DH$$

Ec. 2.28

$$\begin{aligned} a \quad r &= R & C &= C_0 \\ y & & T &= T_0 \\ z &= Z \end{aligned}$$

Ec. 2.27

$$\begin{aligned} a \quad r &= 0 & \frac{dC}{dr} - \frac{dT}{dr} &= 0 \\ z &= Z & \frac{dC}{dz} - \frac{dT}{dz} &= 0 \end{aligned}$$

Ec. 2.38

Debido a que las ecuaciones (2.8) y (2.28) dependen de más de una variable independiente, son ecuaciones diferenciales parciales y los métodos de solución serán tratados en la siguiente sección .

PARALELEPIPEDO RECTANGULAR

Las ecuaciones que describen este modelo son :

$$D_{\text{masa}} \frac{d^2 C}{dx^2} + D_{\text{masa}} \frac{d^2 C}{dy^2} + D_{\text{masa}} \frac{d^2 C}{dz^2} = \rho_p f(C)$$

Ec. 2.13

$$K_{\text{conv}} \frac{d^2 T}{dx^2} + K_{\text{conv}} \frac{d^2 T}{dy^2} + K_{\text{conv}} \frac{d^2 T}{dz^2} = \rho_p f(C) DH$$

Ec. 2.25

$$\begin{aligned} x &= X & C &= Cx \\ y &= Y & & \\ z &= Z & T &= Tx \end{aligned}$$

Ec. 2.28

$$\begin{aligned} x = X & \quad \frac{dC}{dx} = \frac{dC}{dx} = 0 \\ y = Y & \quad \frac{dC}{dy} = \frac{dC}{dy} = 0 \\ z = Z & \quad \frac{dC}{dz} = \frac{dC}{dz} = 0 \end{aligned}$$

Ec. 2.31

También en este caso se trata de ecuaciones diferenciales parciales .

Los balances de materia y energía correspondientes a las geometrías de cilindro y paralelepípedo rectangular, se representan por ecuaciones diferenciales parciales debido a que se tienen varias direcciones de transporte y para cada dirección se requiere un coeficiente de transporte de masa y uno de calor .

Como generalmente se presenta el caso en que predomina una sola dirección de transporte y que además en la literatura no se encuentran datos reportados de coeficientes de transporte en diferentes direcciones, para un sistema, estos balances se considerarán en una sola dirección . En consecuencia esto simplificará el tratamiento numérico de los balances .

C A P I T U L O I I I

TECNICAS NUMERICAS FACTIBLES DE APLICARSE A LOS MODELOS
ANALIZADOS DE PARTICULAS CATALITICAS

El talento se nutre en la
soledad; el carácter se
forma en las oleadas
tormentosas del mundo.

----->>> Goethe

III. TECNICAS NUMERICAS FACTIBLES DE APLICARSE A LOS MODELOS ANALIZADOS DE PARTICULAS CATALITICAS

Del capítulo anterior se concluyó que el problema básico, implícito en el análisis de difusión interna en los poros de una partícula catalítica, está representado por el requerimiento de resolver una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, no lineal con condiciones a la frontera. Tal problema puede ser resuelto mediante la aplicación de algoritmos numéricos desarrollados por el tratamiento de problemas de valor a la frontera.

RESOLUCION DE UNA ECUACION DIFERENCIAL DE 2º ORDEN POR TECNICAS NUMERICAS

1. APROXIMACION DE DERIVADAS MEDIANTE LA TECNICA DE DIFERENCIAS FINITAS

Los métodos que involucran diferencias finitas para resolver problemas de valor de frontera consisten en reemplazar cada una de las derivadas en la ecuación diferencial por una aproximación diferencia-cociente.

Sea f una función continua dependiente de x definida en un intervalo $x \in [a, b]$; si se aproxima dicha función mediante el polinomio de Lagrange definido con los vectores base:

$$1, (x-x_0), (x-x_1), (x-x_2), \dots$$

en donde: $x_0, x_1, x_2, \dots \in [a, b]$

de tal manera que:

$$f(x) = a_0 + a_1 (x-x_0) + a_2 (x-x_0)(x-x_1) + a_3 (x-x_0)(x-x_1)(x-x_2) + \dots \quad \text{Ec. 3.1}$$

siendo $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$ coeficientes de combinación lineal

EVALUACION DE LOS COEFICIENTES DE COMBINACION LINEAL

De la ecuación (3.1) cuando $x = x_0$
 $a_0 = f(x_0)$ Ec. 3.2

cuando $x = x_1$

$$f(x_1) = f(x_0) + a_1 (x_1 - x_0)$$

$$a_1 = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} = f[x_0, x_1] \quad \text{Ec. 3.3}$$

a la ecuación (3.3) se le llama primera diferencia finita dividida y se representa también por $f[x_0, x_1]$

cuando $x = x_2$

$$f(x_2) = f(x_0) + \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} (x_2 - x_0) + a_2 (x_2 - x_0)(x_2 - x_1)$$

despejando a_2 :

$$a_2 = \frac{f(x_2) - f(x_0) - \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} (x_2 - x_0)}{(x_2 - x_0)(x_2 - x_1)}$$

Desarrollando :

$$a_2 = \frac{[f(x_0) - f(x_1)](x_2 - x_1) + [f(x_1) - f(x_0)](x_2 - x_0)}{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)(x_2 - x_0)}$$

$$a_2 = \frac{\frac{f(x_0) - f(x_1)}{x_0 - x_1} - \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}}{x_2 - x_0}$$

Ec. 3.4

a la ecuación (3.4) se le llama segunda diferencia finita dividida y se representa por :

se observa que a_2 es una diferencia de dos primeras diferencias, por lo tanto ,

$$a_2 = \frac{f[x_0, x_1, x_2] - f[x_0, x_1]}{x_2 - x_0}$$

Ec. 3.5

de manera similar :

$$a_2 = \frac{f[x_1, x_2, x_0] - f[x_1, x_2]}{x_0 - x_1}$$

Ec. 3.6

Las definiciones anteriores permiten formular el polinomio fundamental de Newton cuando en el polinomio de Lagrange se sustituyen a_0, a_1, a_2, \dots por las diferencias respectivas .

POLINOMIO FUNDAMENTAL DE NEWTON

$$f(x) = f(x_0) + f[x_0, x_1](x - x_0) + f[x_0, x_1, x_2](x - x_0)(x - x_1) + f[x_0, x_1, x_2, x_3](x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) + \dots$$

A) Aproximación a la primera derivada

Considérese que $f(x)$ es lineal en el intervalo $[x_0, x_1]$, esto será válido mientras más pequeño sea el intervalo.

El polinomio de Newton será :

$$f(x) = f(x_0) + f[x_0, x_1](x - x_0)$$

si se deriva resulta :

$$f'(x) = f[x_0, x_1] = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} = \frac{\Delta f(x_0)}{\Delta x}$$

en donde $\Delta f(x_0)$ se le denomina primera diferencia finita hacia adelante y $\Delta x = x_1 - x_0$

Si se generaliza para un intervalo $[x_i, x_{i+1}]$

$$f'(x) = \frac{\Delta f(x_i)}{\Delta x}$$

$$\text{con } \Delta f(x_i) = f(x_{i+1}) - f(x_i) \\ \text{y } \Delta x = x_{i+1} - x_i$$

Para asociar esta derivada con el subintervalo i , a f' se le caracterizará con el subíndice i

$$f'(x_i) = \frac{\Delta f(x_i)}{\Delta x}$$

Ec. 3.7

B) Aproximación a la segunda derivada

Considerando que $f(x)$ es una función cuadrática en el intervalo $[x_0, x_2]$, entonces:

$$f(x) = f(x_0) + f[x_0, x_1](x - x_0) + f[x_0, x_1, x_2](x - x_0)(x - x_1)$$

si se deriva, resulta:

$$f'(x) = f[x_0, x_1] + f[x_0, x_1, x_2] \{(x - x_1) + (x - x_0)\}$$

derivando de nuevo

$$f''(x) = 2 f[x_0, x_1, x_2]$$

en general, para el intervalo $[x_i, x_{i+2}]$

$$f''(x_i) = 2 f[x_i, x_{i+1}, x_{i+2}]$$

$$f''(x_i) = 2 \left[\frac{\frac{f(x_{i+2}) - f(x_{i+1})}{(x_{i+2} - x_{i+1})} - \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{(x_{i+1} - x_i)}}{(x_{i+2} - x_i)} \right]$$

Sustituyendo las primeras diferencias finitas hacia adelante,

$$f''(x_i) = 2 \left[\frac{\frac{\Delta f(x_{i+1})}{\Delta x} - \frac{\Delta f(x_i)}{\Delta x}}{2 \Delta x} \right]$$

Ec. 3.8

Con $\Delta x = x_{i+1} - x_i = x_{i+2} - x_{i+1}$

$$f''(x_i) = \frac{\Delta^2 f(x_i)}{\Delta x^2}$$

Ec. 3.9

Siendo Δ^2 , el operador de la segunda diferencia finita hacia adelante.

RESOLUCION DE UNA ECUACION DIFERENCIAL DE SEGUNDO ORDEN MEDIANTE DIFERENCIAS FINITAS HACIA ADELANTE

Para la ecuación diferencial de segundo orden de valor de frontera :

$$f''(x) = f[x, f(x), f'(x)]$$

Ec. 3.10

$$x \in (a, b)$$

$$f(a) = \alpha$$

$$f(b) = \beta$$

Se divide el intervalo $[a, b]$ en N subintervalos de igual tamaño, que entre más pequeño es mejor la aproximación mediante la técnica de diferencias finitas.

Las fórmulas de aproximación a $f'(x)$ y $f''(x)$ en la ec. (3.10) son :

$$f'(x_i) = \frac{\Delta f(x_i)}{\Delta x} = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{\Delta x}$$

$$f''(x_i) = \frac{\Delta^2 f(x_i)}{\Delta x^2} = \frac{\Delta f(x_{i+1}) - \Delta f(x_i)}{\Delta x^2}$$

$$f''(x_i) = \frac{f(x_{i+2}) - f(x_{i+1}) - \{f(x_{i+1}) + f(x_i)\}}{\Delta x^2} = \frac{f(x_{i+2}) - 2f(x_{i+1}) + f(x_i)}{\Delta x^2}$$

Sustituyendo en la ec. (3.10)

$$\frac{f(x_{i+2}) - 2f(x_{i+1}) + f(x_i)}{\Delta x^2} = f\left[x_i, f(x_i), \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{\Delta x}\right]$$

haciendo $v_i = f(x_i)$

$$v_{i+2} - 2v_{i+1} + v_i - \Delta x^2 f\left(x_i, v_i, \frac{v_{i+1} - v_i}{\Delta x}\right) = 0$$

Ec. 3.11

Con la aproximación de derivadas mediante diferencias finitas se ha transformado la ecuación diferencial ordinaria que se quiere resolver, en una ecuación algebraica que será más representativa de la ecuación diferencial entre menor sea el intervalo donde se considere la aproximación.

Por lo tanto se divide el intervalo $[a, b]$ en n pequeños subintervalos, generándose un sistema de n ecuaciones algebraicas no lineales.

Para resolver el sistema de n ecuaciones no lineales,

$$f_1(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = 0$$

$$f_2(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = 0$$

$$f_3(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = 0$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$f_n(v_1, v_2, v_3, \dots, v_n) = 0$$

Es necesario utilizar métodos iterativos como es el método Newton-Raphson .

Con el objeto de describir el método Newton-Raphson , se define :

$$f_{i,j}(v) = \frac{\partial f_i(v)}{\partial v_j} \quad \text{para cada } i = 1,2,3,\dots,n \\ j = 1,2,3,\dots,n$$

Con los elementos $f_{i,j}$, es posible construir la matriz $J(v)$ y se le llama matriz Jacobiana del sistema .

Las incógnitas $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ se representan por el vector $\bar{v} = (v_1, v_2, v_3, \dots, v_n)$ y el sistema de ecuaciones por el vector $\bar{f}(v) = (f_1(v), f_2(v), f_3(v), \dots, f_n(v))$

ALGORITMO DEL METODO NEWTON-RAPHSON PARA SISTEMAS DE ECUACIONES NO LINEALES .

1. Entrada

a) Ecuaciones $f_1(v), f_2(v), f_3(v), \dots, f_n(v)$

b) Derivadas de las ecuaciones

$$\begin{array}{cccc} \frac{\partial f_1(v)}{\partial v_1} & \frac{\partial f_1(v)}{\partial v_2} & \frac{\partial f_1(v)}{\partial v_3} & \dots & \frac{\partial f_1(v)}{\partial v_n} \\ \frac{\partial f_2(v)}{\partial v_1} & \frac{\partial f_2(v)}{\partial v_2} & \frac{\partial f_2(v)}{\partial v_3} & \dots & \frac{\partial f_2(v)}{\partial v_n} \\ \frac{\partial f_3(v)}{\partial v_1} & \frac{\partial f_3(v)}{\partial v_2} & \frac{\partial f_3(v)}{\partial v_3} & \dots & \frac{\partial f_3(v)}{\partial v_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n(v)}{\partial v_1} & \frac{\partial f_n(v)}{\partial v_2} & \frac{\partial f_n(v)}{\partial v_3} & \dots & \frac{\partial f_n(v)}{\partial v_n} \end{array}$$

c) Aproximación inicial del vector \bar{v}

$$\bar{v}_0 = (v_1^0, v_2^0, v_3^0, \dots, v_n^0)$$

2. Proceso

a) Evaluar

$$\begin{array}{l} \bar{f}(v) = (f_1(v), f_2(v), f_3(v), \dots, f_n(v)) \\ J(v) = \left(\frac{\partial f_1(v)}{\partial v_1}, \frac{\partial f_1(v)}{\partial v_2}, \dots, \frac{\partial f_1(v)}{\partial v_n}, \frac{\partial f_2(v)}{\partial v_1}, \dots, \right. \\ \left. \frac{\partial f_2(v)}{\partial v_n}, \dots, \frac{\partial f_n(v)}{\partial v_1}, \dots, \frac{\partial f_n(v)}{\partial v_n} \right) \end{array}$$

b) Calcular el vector $\Delta \bar{v}$ de :

$$J(v) \Delta \bar{v} = - \bar{f}(v)$$

c) Comparar: Si $\Delta \bar{v} = 0$, ir al paso 3

d) Hacer $v = v + \Delta v$ y regresar al paso 2 inciso (a)

3. Salida

a) Mostrar el vector solución $\bar{V} = (V_1, V_2, V_3, \dots, V_n)$

b) Parar

Debido a que cada ecuación que forma el sistema :

$$f_1(V) = V_2 - 2V_1 + V_0 - \Delta x^2 f \left[X_0, V_0, \frac{V_1 - V_0}{\Delta x} \right]$$

$$f_2(V) = V_3 - 2V_2 + V_1 - \Delta x^2 f \left[X_1, V_1, \frac{V_2 - V_1}{\Delta x} \right]$$

$$f_n(V) = V_{n+1} - 2V_n + V_{n-1} - \Delta x^2 f \left[X_{n-1}, V_{n-1}, \frac{V_n - V_{n-1}}{\Delta x} \right]$$

Depende solo de tres variables, al derivar cada función respecto a cada una de las variables se genera un sistema de la forma :

$$b_1 V_1 + c_1 V_2 = d_1 - a_1 V_0$$

$$2a_2 V_1 + b_2 V_2 + c_2 V_3 = d_2$$

$$2b_3 V_2 + b_3 V_3 + c_3 V_4 = d_3$$

$$\dots$$

$$a_{k+1} V_k + b_{k+1} V_{k+1} + c_{k+1} V_{k+2} = d_{k+1}$$

$$\dots$$

$$2a_{n-1} V_{n-2} + b_{n-1} V_{n-1} + c_{n-1} V_n = d_{n-1}$$

$$2b_n V_{n-1} + b_n V_n = d_n - c_n V_{n+1}$$

Donde a_k, b_k, c_k, d_k son datos.

Este sistema de ecuaciones esta representado por una matriz tridiagonal en la parte de coeficientes. Dicha matriz tridiagonal ha sido procesada por técnicas de normalización-reducción, obteniendose fórmulas recursivas que resuelven el sistema.

ALGORITMO PARA LA SOLUCION DEL SISTEMA TRIDIAGONAL.

1. Entrada

a) Ecuaciones

$$b_1 v_1 + c_1 v_2$$

$$= d_1 - a_1 v_0$$

$$a_2 v_1 + b_2 v_2 + c_2 v_3$$

$$= d_2$$

2. Proceso

a) Hacer :

$$\beta_1 = b_1$$

$$y_1 = \frac{d_1}{\beta_1}$$

$$\beta_i = b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\beta_{i-1}}$$

$$y_i = \frac{d_i - a_i y_{i-1}}{\beta_i}$$

b) Con esto, calcular :

$$v_n = y_n$$

$$v_i = y_i - \frac{c_i v_{i+1}}{\beta_i}$$

para cada $i = n-1, n-2, n-3, \dots, 3, 2, 1$

3. Salida

a) Mostrar v_i para cada $i = 1, 2, 3, \dots, n-2, n-1, n$

b) Parar

ALGORITMO PARA LA RESOLUCION DE UNA ECUACION DIFERENCIAL ORDINARIA
NO LINEAL DE 2° ORDEN , MEDIANTE TECNICAS DE DIFERENCIAS FINITAS
HACIA ADELANTE

1. Entrada

a) Ecuación diferencial

$$f''(x) = f [x, f(x), f'(x)]$$

$$\text{Si } f(x) = v$$

$$v'' = f (x, v, v')$$

b) Puntos extremos del intervalo a, b entero N (número de subintervalos)

c) Condiciones a la frontera

$$f(a) = \alpha_1$$

$$f'(b) = \alpha_2$$

d) Tolerancia = TOL

Número de iteraciones = NI

e) Aproximación inicial del vector

$$\vec{V}_0 = (v_1^0, v_2^0, v_3^0, \dots, v_n^0)$$

2. Proceso

a) Hacer

$$\Delta x = (a - b) / n$$

$$x_0 = a$$

$$x_i = a + i \Delta x \quad \text{para cada } i = 1, 2, 3, \dots, n$$

b) Plantear el sistema de ecuaciones aplicando diferencias finitas :

$$f_1(v) = v_2 - 2v_1 + v_0 - \Delta x^2 f \left(x_0, v_0, \frac{v_1 - v_0}{\Delta x} \right)$$

$$f_2(v) = v_3 - 2v_2 + v_1 - \Delta x^2 f \left(x_1, v_1, \frac{v_2 - v_1}{\Delta x} \right)$$

⋮

$$f_n(v) = v_{n+1} - 2v_n + v_{n-1} - \Delta x^2 f \left(x_{n-1}, v_{n-1}, \frac{v_n - v_{n-1}}{\Delta x} \right)$$

c) Con los valores de x_i , evaluar todos los coeficientes de v_i en cada ecuación

d) Calcular las derivadas de las ecuaciones ($J(v)$)

$$\frac{\partial f_1(v)}{\partial v_1} = -2 - \Delta x^2 f'_{v_1} \left(x_0, v_0, \frac{v_0 - v_1}{\Delta x} \right)$$

$$\frac{\partial f_2(v)}{\partial v_2} = 1 - \Delta x^2 f'_{v_2} \left(x_1, v_1, \frac{v_1 - v_2}{\Delta x} \right)$$

$$\frac{\partial f_n(v)}{\partial v_n} = -2 - \Delta x^2 f'_{v_n} \left(x_{n-1}, v_{n-1}, \frac{v_{n-1} - v_n}{\Delta x} \right)$$

e) Solución del sistema de ecuaciones mediante el método Newton-Raphson aplicando fórmulas recursivas para la matriz Jacobiana tridimensional.

Se resuelve :

$$J(v) \Delta V = -F(v)$$

donde :

$$\Delta V = V^K - V^{K-1} \quad [\text{vector nuevo} - \text{vector anterior}]$$

K = no. de iteración

i) Hacer K = 0

Calcular ΔV

del sistema de ecuaciones de $J(v) \Delta V = -F(v)$
en la forma :

$$b_1 v_1 + c_1 v_2 = d_1$$

$$a_2 v_1 + b_2 v_2 + c_2 v_3 = d_2$$

$$a_3 v_2 + b_3 v_3 + c_3 v_4 = d_3$$

ii) Evaluar $F(v)$

$$J(v)$$

iii) Hacer

$$\beta_i = b_i$$

$$\hat{d}_i = \frac{d_i}{\beta_i}$$

$$\beta_i = b_i - \frac{a_i c_{i-1}}{\beta_{i-1}}$$

$$\hat{y}_i = \frac{d_i - a_i \hat{y}_{i-1}}{\beta_i}$$

para cada $i = 2, 3, \dots, n$

calcular :

$$v_n = \hat{y}_n$$

$$v_i = \hat{y}_i - \frac{c_i v_{i+1}}{\beta_i}$$

para cada $i = n-1, n-2, n-3, \dots, 3, 2, 1$

lo que se está calculando son incrementos de la variable independiente

iv) SI $K > NI$ ir al paso 3SI $V < TOL$ ir al paso 4v) Hacer $V = V + \Delta V$

$$K = K + 1$$

ir al paso (ii)

3. Salida

a) Mostrar NI

 ΔV

V

b) Parar

4. Salida

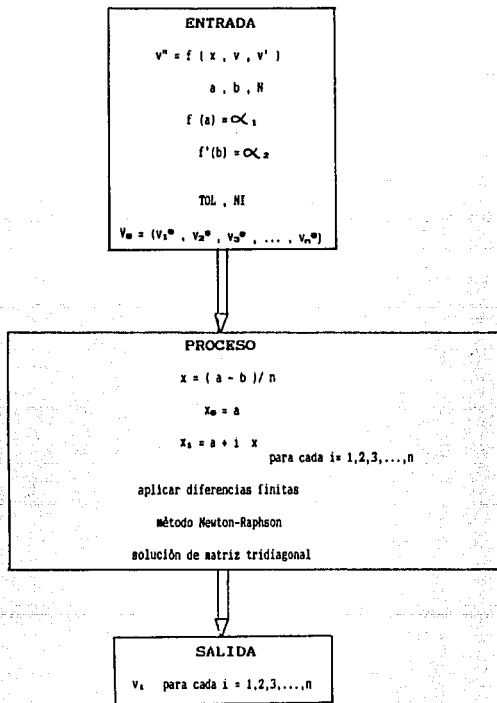
a) Mostrar "Proceso terminado satisfactoriamente"

K

 ΔV

V

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL ALGORITMO DE DIFERENCIAS FINITAS



2. TRANSFORMACION DE UNA ECUACION DIFERENCIAL DE 2° ORDEN EN DOS ECUACIONES DE PRIMER ORDEN Y APLICACION DE UN METODO DERIVADO DEL DESARROLLO EN SERIE DE TAYLOR

La solución numérica de ecuaciones diferenciales de orden mayor a uno mediante técnicas que reducen el orden de las ecuaciones a primer orden consisten en transformar una ecuación diferencial de orden n en un sistema de n ecuaciones diferenciales de primer orden.

Para convertir una ecuación diferencial general de 2° orden de la forma :

$$y''(x) = f(x, y, y')$$

con valores a la frontera :

$$y(a) = \alpha_1$$

$$y'(a) = \alpha_2$$

Ec. 3.12

en un sistema de ecuaciones de la forma :

$$\frac{du_1}{dx} = f_1(x, u_1, u_2)$$

$$\frac{du_2}{dx} = f_2(x, u_1, u_2)$$

con valores a la frontera :

$$u_1(a) = \alpha_1$$

$$u_2(a) = \alpha_2$$

Ec. 3.13

Se encuentran las dos funciones u_1, u_2 que satisfagan las ecuaciones diferenciales del sistema y los valores a la frontera, entonces :

$$u_1(x) = y(x)$$

$$u_2(x) = y'(x)$$

Ec. 3.14

Con esto se obtiene el sistema de primer orden :

$$y = u_1$$

$$\frac{du_1}{dx} = \frac{dy}{dx} = u_2$$

$$\frac{du_2}{dx} = \frac{dy'}{dx} = y'' = f(x, y, y') = f(x, u_1, u_2)$$

Ec. 3.15

Los métodos para resolver ecuaciones diferenciales de primer orden son simplemente generalizaciones de los métodos para una sola ecuación como el método Runge-Kutta .

Para aproximar la solución del sistema de orden 2 de ecuaciones diferenciales de primer orden con valores a la frontera:

$$\begin{aligned} u_1' &= f_1(x, u_1, u_2) \\ u_2' &= f_2(x, u_1, u_2) \end{aligned} \quad \text{para cada } i = 1, 2$$

en el intervalo $[a, b]$

ALGORITMO

1. ENTRADA

- a) Puntos extremos a, b
- b) número de ecuaciones (2)
- c) número de subintervalos (n)
- d) valores a la frontera α_1, α_2

2. PROCESO

a) Hacer $h = (b - a) / n$
 $x = a$

b) hacer para cada $j = 1, 2, 3, \dots, n$

$$u_j = \alpha_j$$

c) mostrar x, u_1, u_2

d) para cada $i = 1, 2, \dots, n$

hacer pasos (e) y (f)

e) para $j = 1, 2$

hacer $k_{1,j} = h f_1(x, u_1, u_2)$

$$k_{2,j} = h f_2 \left(x + \frac{h}{2}, u_1 + \frac{h k_{1,j}}{2}, u_2 + \frac{h k_{2,j}}{2} \right)$$

$$k_{3,j} = h f_1 \left(x + \frac{h}{2}, u_1 + \frac{h k_{1,j}}{2}, u_2 + \frac{h k_{2,j}}{2} \right)$$

$$k_{4,j} = h f_2 \left(x + h, u_1 + k_{3,j}, u_2 + k_{4,j} \right)$$

$$u_j = u_j + \frac{1}{6} (k_{1,j} + 2 k_{2,j} + 2 k_{3,j} + k_{4,j})$$

$$x = a + i h$$

f) mostrar x, u_1, u_2

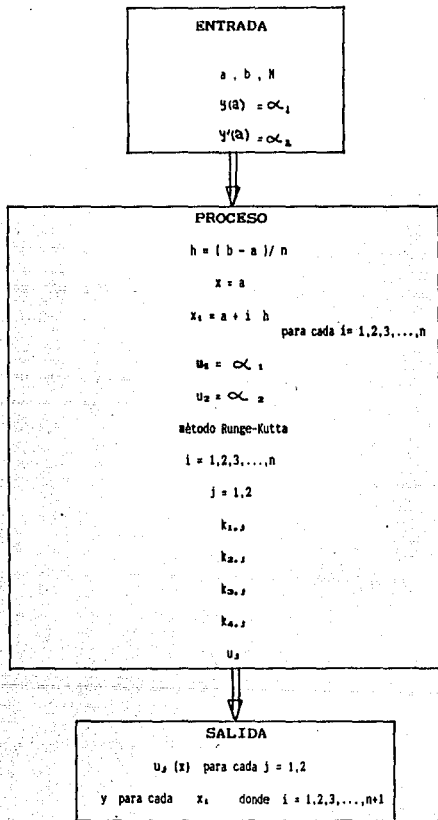
y regresar a paso (e)

g) Parar

3. Salida

Mostrar las aproximaciones $u_j(x)$ en los $(n + 1)$ valores de x , para cada $j = 1, 2, 3, \dots, n$

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL ALGORITMO DE REDUCCION DE ORDEN



C A P I T U L O I V

ELABORACION DE UN SISTEMA COMPUTACIONAL PARA EL CALCULO
DE FACTORES DE EFECTIVIDAD Y PERFILES DE TEMPERATURA
Y CONCENTRACION CONTRA LONGITUD EN PARTICULAS CATALITICAS

La palabra "imposible"
no está en mi vocabulario.
----->>> Napoleón

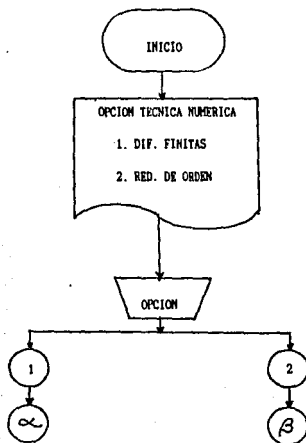
IV. ELABORACION DE UN SISTEMA COMPUTACIONAL PARA EL CALCULO DE FACTORES DE EFECTIVIDAD Y PERFILES DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION CONTRA LONGITUD EN PARTICULAS CATALITICAS

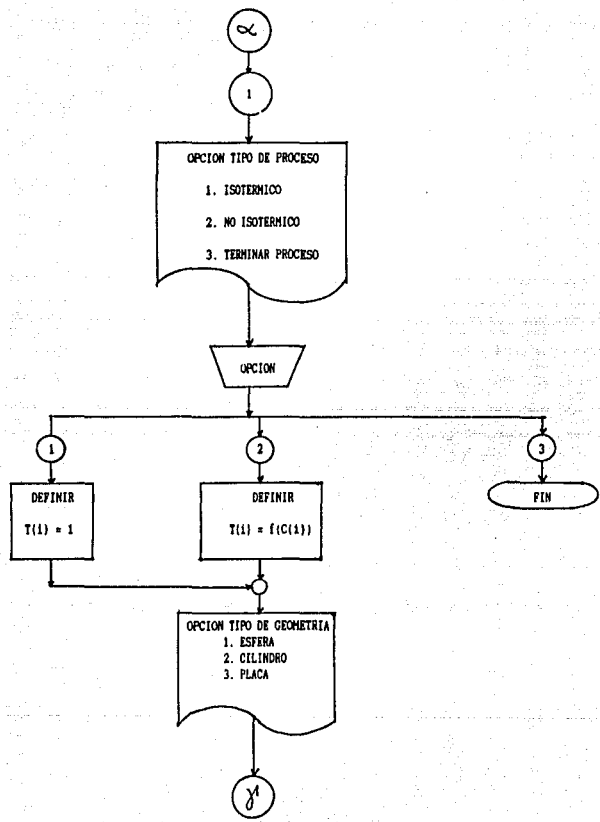
Mediante las técnicas numéricas tratadas en el capítulo anterior aplicadas esencialmente a dos tipos de procesos :

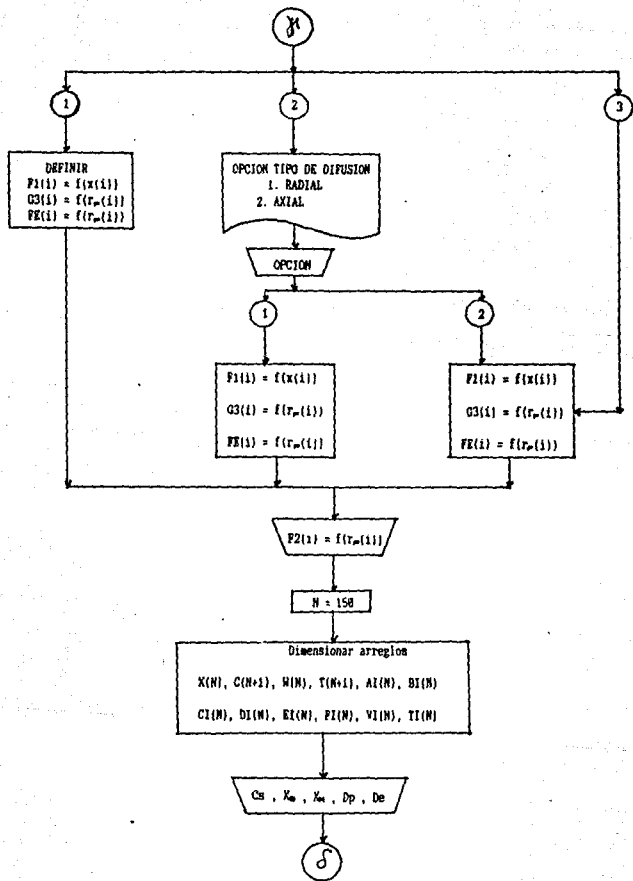
1. ISOTERMICO
2. NO ISOTERMICO

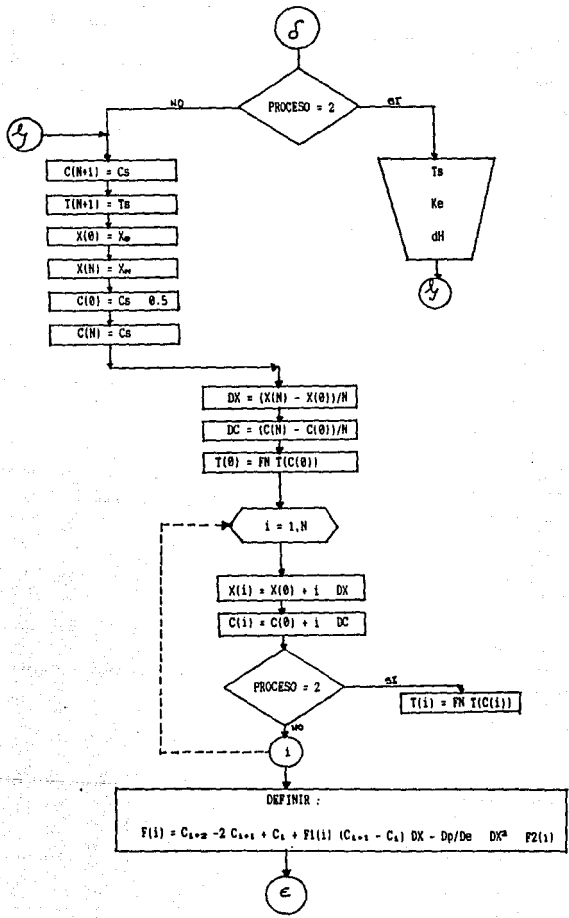
y las geometrías estudiadas de partículas catalíticas. Se elaboró el siguiente sistema computacional .

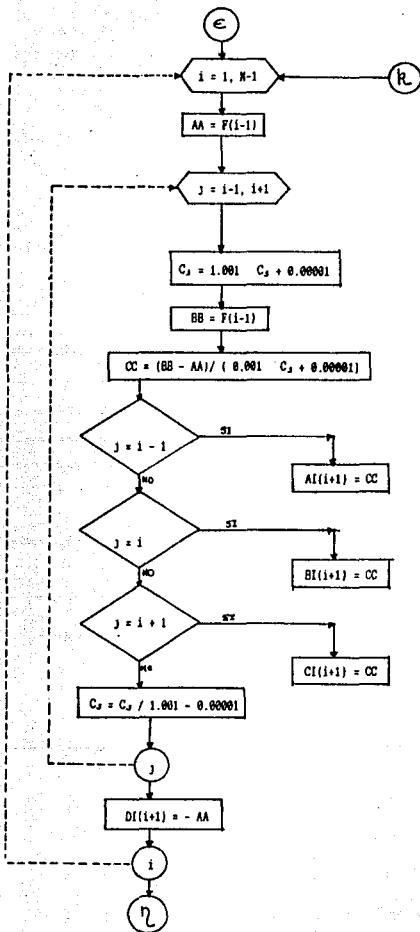
DIAGRAMA DE FLUJO

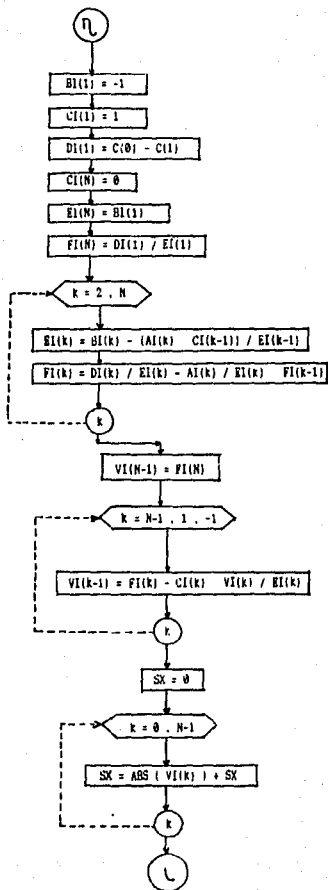


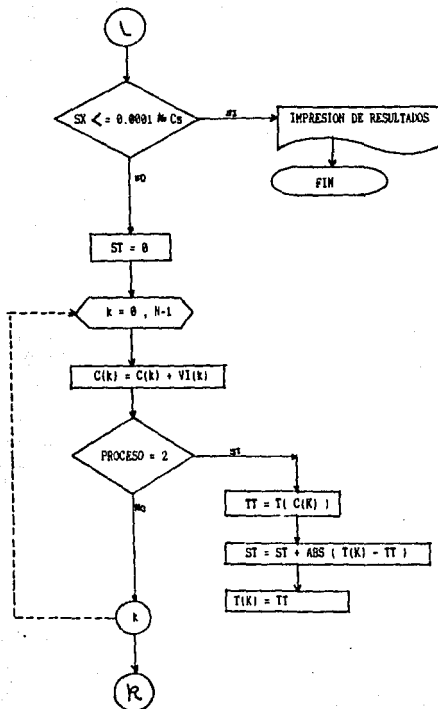


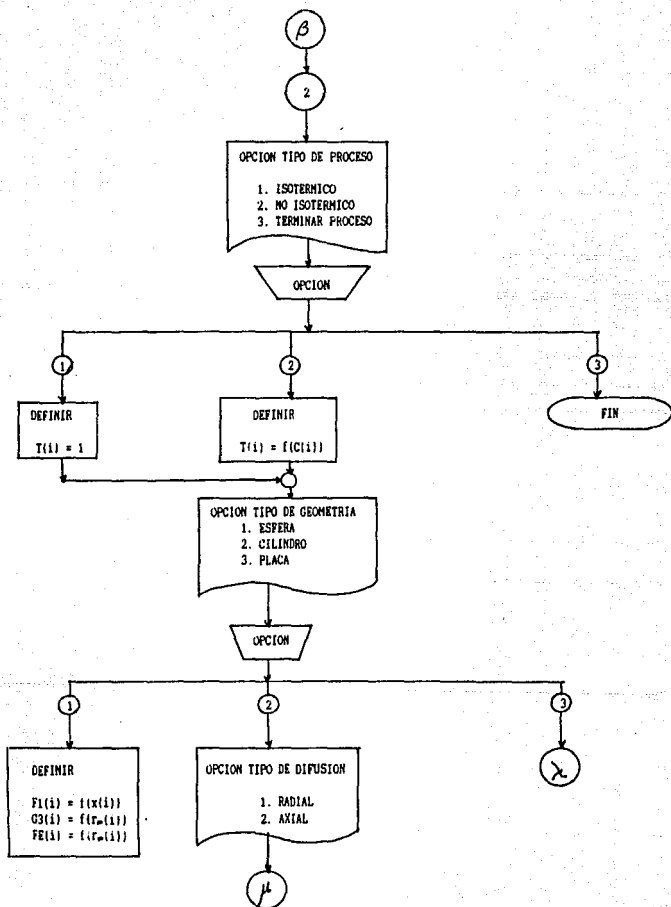


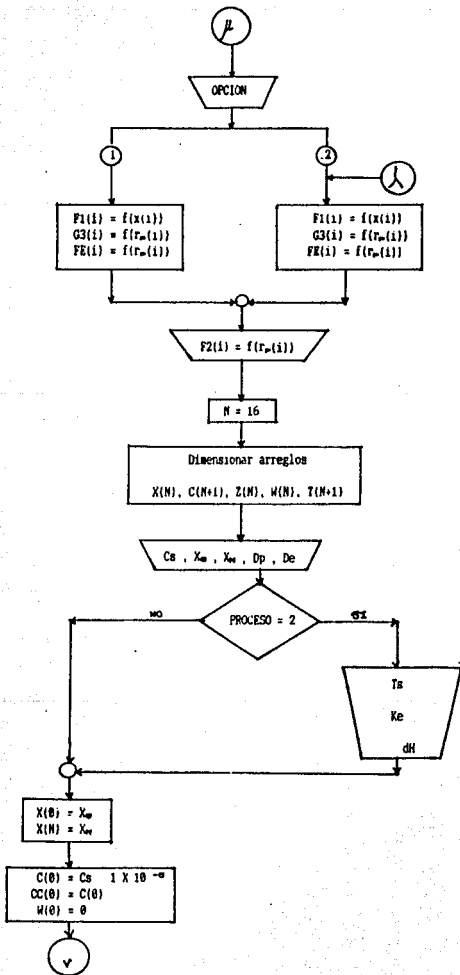


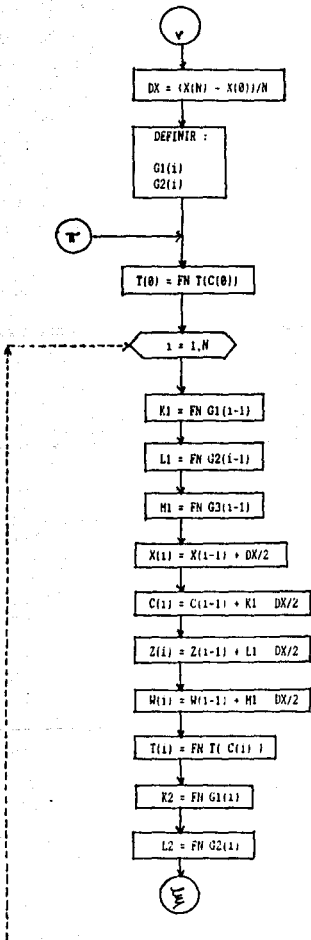


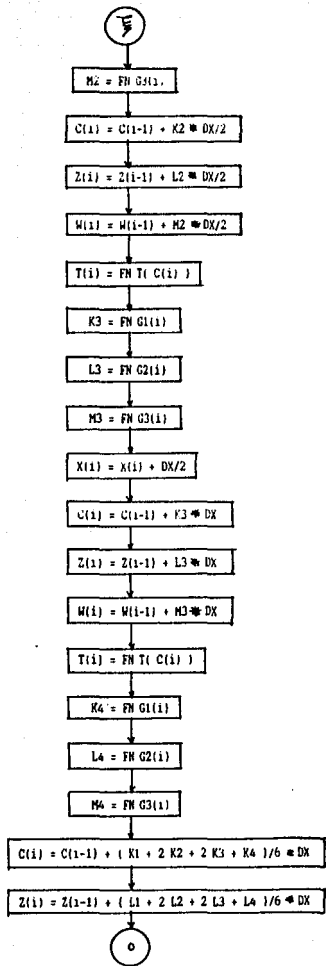


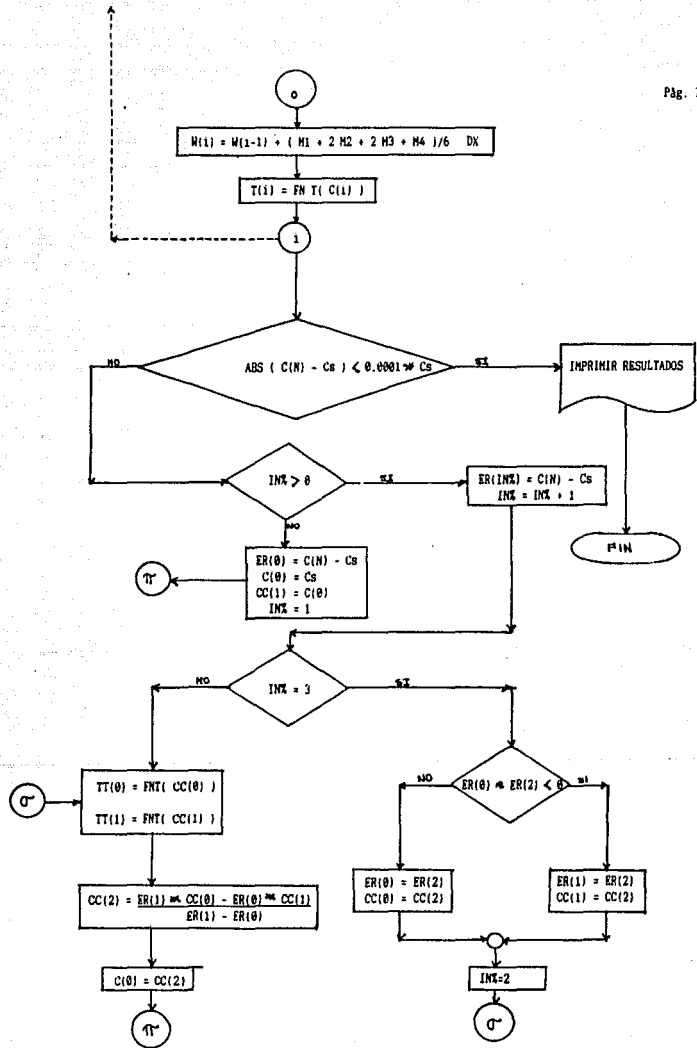












FACTOR DE EFECTIVIDAD

A partir de la definición del factor de efectividad de partículas catalíticas :

$$\eta = \frac{\text{rapidez real en la partícula catalítica}}{\text{rapidez evaluada a las condiciones de la superficie}}$$

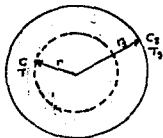
o de otra forma :

$$\eta = \frac{\text{moles consumidas reales}}{\text{moles consumidas con las condiciones en la superficie}} =$$

$\frac{\text{rapidez de reacción real (mol/seg g cat) densidad de la partícula (g cat/cm}^3 \text{ cat) Volumen de la partícula (cm}^3 \text{ cat)}}{\text{rapidez de reacción a } C_s, T_s \text{ (mol/seg g cat) densidad de la partícula (g cat/cm}^3 \text{ cat) Volumen de la partícula (cm}^3 \text{ cat)}}$

Para cada geometría :

1. ESFERA



$$\text{Area} = 4\pi r^2$$

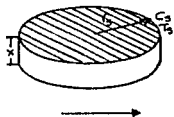
$$\text{Volumen} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\eta = \frac{\int_0^r f(C, T) \frac{4\pi r^2 dr}{4/3 \pi r^3} f(C_s, T_s) / \bar{r}}{\int_0^r f(C, T) \frac{4\pi r^2 dr}{4/3 \pi r^3} f(C_s, T_s) / \bar{r}}$$

simplificando :

$$\eta = \frac{\int_0^r f(C, T) r^2 dr}{r^3 f(C_s, T_s)}$$

2. CILINDRO. DIFUSION RADIAL



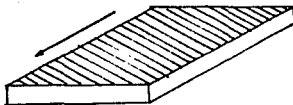
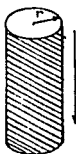
Area = $2\pi r x$
 Volumen = $\pi r^2 x$

$$\eta = \frac{2 \int_0^{r_0} f(C,T) / \rho \cdot r \, dr \cdot x}{r_0^2 f(C_0, T_0) \pi \rho x}$$

simplificando :

$$\eta = \frac{2 \int_0^{r_0} f(C,T) r \, dr}{r_0^2 f(C_0, T_0)}$$

3. CILINDRO. DIFUSION AXIAL.
 PLACA. DIFUSION UNIDIRECCIONAL



$$\eta = \frac{\int_{x_0}^{x_1} f(C,T) / \rho \cdot A \, dx}{f(C_0, T_0) \rho A (x_1 - x_0)}$$

simplificando :

$$\eta = \frac{\int_{x_0}^{x_1} f(C,T) \, dx}{(x_1 - x_0) f(C_0, T_0)}$$

Mediante estas deducciones se definen las funciones $G3(i)$ y $FE(i)$.

Y es aquí donde se observa claramente la influencia de la geometría de la partícula catalítica sobre el factor de efectividad.

EVALUACION DE TECNICAS NUMERICAS

TECNICA DE DIFERENCIAS FINITAS

Para la técnica numérica de diferencias finitas, aplicada a la solución de la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, se requiere dividir el intervalo (X_0, X_N) en N pequeños subintervalos.

Para tener el mejor valor de N que es el valor que le da al método tanto precisión como rapidez, se efectuaron varias pruebas, donde se modificó primero el valor de N y después la ecuación de rapidez de reacción, para ambos procesos, isotérmico y no isotérmico. El mejor valor de N resultó ser 150, que es un número muy grande puesto que representa el número de ecuaciones algebraicas no lineales a resolver en un sistema de ecuaciones simultáneas, y en consecuencia el proceso es relativamente lento (10-50 min.), si se compara con la rapidez normal de resolución de problemas ordinarios en un microcomputador. Se buscaron métodos de convergencia que acelerarán el proceso, pero realmente no se obtuvieron grandes logros porque para algunos casos se aumentaba la rapidez y en otros era contraproducente.

El programa funciona pero su desventaja es el tiempo que tarda para resolver un problema.

TECNICA DE REDUCCION DE ORDEN

El método de reducción de orden es definitivamente más rápido que el de diferencias finitas y se tiene mayor precisión, esto es debido al propio método, que está basado en el método Runge-Kutta de cuarto orden y el número de subintervalos no requiere ser muy grande. El mejor valor de N fue 16, el número de iteraciones es menor y por lo tanto se tiene un error de redondeo más bajo, la alta rapidez del método respecto al de diferencias finitas se debe a que al sistema de ecuaciones consiste de sólo dos ecuaciones. Sin embargo la técnica pierde estabilidad para valores altos de calor de reacción (reacción exotérmica o endotérmica) por lo que fue necesario adicionarle un parámetro de ajuste que considera la cantidad de calor absorbido o liberado ($DH R_p$).

Sea f una función continua dependiente de C y T , y sea T una función continua dependiente de C , esto se expresa como:

$$f(C, T(C))$$

mediante el desarrollo en serie de Taylor:

$$f(C, T) = f_0 + \left. \frac{\partial f}{\partial C} \right|_T dC + \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_C dT \quad (A)$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

la función energía es :

$$K = \frac{\partial T}{\partial C} \Big|_{T_0, C_0}$$

$$\text{y si se define } K' = K \frac{C_1 - C_0}{T_1 - T_0}$$

Resolviendo la ecuación (A) :

$$0 = I_0 (C_1 - C_0) + [f_1 - f_0 + K' (f_1 - f_0)] C - C_0$$

$$0 = I_0 C_1 - I_0 C_0 - f_1 C_0 + f_0 C_0 - K' f_1 C_0 + K' f_0 C_0 + [f_1 - f_0 + K' (f_1 - f_0)] C$$

$$C = \frac{I_0 C_1 + K' f_0 C_0 - f_1 C_0 - K' f_1 C_0}{f_1 - f_0 + K' (f_1 - f_0)}$$

$$C = \frac{(1 + K') f_1 C_0 - f_0 C_1 - K' f_1 C_0}{f_1 - f_0 + K' (f_1 - f_0)} \quad (B)$$

K' es el parámetro adecuado para acelerar la convergencia del método a la solución buscada.

K' es un parámetro que depende del calor generado o absorbido por la reacción definido como $\Delta H R_p$ donde :
 ΔH calor de reacción
 R_p rapidez de reacción

Con el objeto de encontrar la dependencia de K' con $\Delta H R_p$ se hicieron numerosas corridas del programa encontrándose una ecuación de tercer grado que relaciona el calor generado o absorbido con K' .

Sin embargo no siempre es conveniente utilizar el valor de K' generado con la ecuación , para valores de K' mayores a 2 el valor calculado de la concentración se aleja de la solución, por lo que se controla el valor de K' a 1 y cuando la diferencia entre el valor calculado por el método numérico y el real ya es muy pequeño (del orden de 0.01C₀), K' se hace igual a 0. Con esto se logró optimizar el tiempo de trabajo de máquina para llegar a la solución con un error absoluto máximo de 0.0001C₀.

Por otro lado el programa requirió de un ajuste para los tipos de proceso no isotérmico, (exotérmico y endotérmico) adicionándose un factor VC que corrigiera el valor de la concentración en el centro de la partícula. Para reacción exotérmica VC es igual a 1E-15 y para reacción endotérmica el valor de VC es 1.

PROGRAMA PARA EL CALCULO DEL PERFIL DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA
 DENTRO DE PARTICULAS CATALITICAS DE GEOMETRIA DEFINIDA .
 TECNICA DE DIFERENCIAS FINITAS .
 LENGUAJE APPLESOFT BASIC

```

1000 PRA 3: PRINT : CLEAR
1010 GOSUB 2920
1020 HOME : VTAB (17): HTAB (19): PRINT "ELIJA SU OPCION Y PRESIONE 'RETURN': VTAB (1)
1030 PRINT "=====
1040 PRINT CHR$(7): PRINT "CALCULO DEL PERFIL DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA DENTRO DE UNA PARTICULA          CATALITICA
DE GEOMETRIA DEFINIDA."
1050 PRINT "=====
1060 PRINT : HTAB (21): PRINT ") OPCION TIPO DE GEOMETRIA (<<": PRINT : PRINT
1070 A1$ = "1. ESFERA  2. CILINDROS. PLACA  "
1080 FOR I = 1 TO LEN (A1$) STEP 11
1090 PRINT SPC( 29); MID$( A1$,I,11): NEXT I
1100 A1 = 1
1110 VTAB (A1 + 10)
1120 PRINT SPC( 29):: INVERSE : PRINT MID$( A1$,A1 * 11 - 10,11):: NORMAL
1130 GET A2$: PRINT : VTAB (A1 + 10): PRINT SPC( 29); MID$( A1$,A1 * 11 - 10,11):OP$ = ASC (A2$)
1140 IF OP$ = 13 THEN GOTO 1190
1150 IF OP$ > 51 OR OP$ < 49 THEN GOTO 1110
1160 A2 = VAL ( CHR$( OP$))
1170 IF A2 = 0 THEN GOTO 1190
1180 A1 = A2: GOTO 1110
1190 ON A1 GOTO 1200,1260,1440
1200 HOME : PRINT CHR$(7): HTAB (25): INVERSE : PRINT "PARTICULA ESFERICA": NORMAL
1210 PRINT : PRINT : HTAB (13): PRINT "LA ECUACION A RESOLVER ES DE LA FORMA-": PRINT : HTAB (15): PRINT "C" + 2/X"C" -
Dp/De*F(C,T) = 0 "
1220 FF$ = "DEF FN F1(I) = 2/X(I)"
1230 JJ$ = "DEF FN G3(I) = FNF2(I)*X(I)^2"
1240 FE$ = "DEF FN FE(I) = 3*(I)/(FNF2(I)*X(I)^3)"
1250 GOTO 1490
1260 HOME : PRINT CHR$(7): HTAB (27): INVERSE : PRINT "PARTICULA CILINDRICA": NORMAL
1270 VTAB (17): HTAB (19): PRINT "ELIJA SU OPCION Y PRESIONE 'RETURN': VTAB (3)
1280 PRINT : PRINT : HTAB (25): PRINT "<< OPCION PARA DIFUSION )": PRINT : PRINT
1290 B1$ = "1. PREDOMINA RADIAL2. PREDOMINA AXIAL 3. OTRA GEOMETRIA  ": FOR I = 1 TO LEN (B1$) STEP 19: PRINT SPC (
26); MID$( B1$,I,19): NEXT I: B1 = 1
1300 VTAB (B1 + 7)
1310 PRINT SPC( 26):: INVERSE : PRINT MID$( B1$,B1 * 19 - 18,19):: NORMAL
1320 GET B2$: PRINT : VTAB (B1 + 7): PRINT SPC( 26); MID$( B1$,B1 * 19 - 18,19):X$ = ASC (B2$)
1330 IF X$ = 13 THEN 1370
1340 IF X$ > 51 OR X$ < 49 THEN 1300
1350 B2 = VAL ( CHR$( X$)): IF B2 = 0 THEN 1370
1360 B1 = B2: GOTO 1300
1370 ON B1 GOTO 1360,1440,1020
1380 HOME : PRINT CHR$(7): HTAB (15): INVERSE : PRINT "PARTICULA CILINDRICA .DIFUSION RADIAL": NORMAL
1390 PRINT : HTAB (15): PRINT "LA ECUACION A RESOLVER ES DE LA FORMA .": PRINT : HTAB (17): PRINT "C" + 1/X"C" -
Dp/De*F(C,T) = 0 "
1400 FF$ = "DEF FN F1(I) = 1 / X(I)"
1410 JJ$ = "DEF FN G3(I) = FNF2(I)*X(I)"
1420 FE$ = "DEF FN FE(I) = 2*(I)/(FNF2(I)*X(I)^2)"
1430 GOTO 1490

```



```

1760 PRINT D4;"OFEN FUNCION": PRINT D4;"WRITE FUNCION": PRINT "1770 DEF FN F2(I)=F8: PRINT "1780;F8: PRINT
"1790";J3: PRINT "1800";F8: PRINT "1810";I8;"O4=";O4: PRINT "RUN 1770": PRINT D4;"CLOSE FUNCION": PRINT D4;"EXEC
FUNCION": END
1770 DEF FN F2(I) = C(I)
1780 DEF FN F1(I) = 2 / X(I)
1790 DEF FN G3(I) = FN F2(I) * X(I) ^ 2
1800 DEF FN FE(I) = 3 * W(I) / ( FN F2(I) + X(I) ^ 3)
1810 DEF FN F(I) = 1;O4 = 1
1820 N = 150: DIM X(N),C(N + 1),W(N),T(N + 1)
1830 DIM A1(N),B1(N),C1(N),D1(N),E1(N),F1(N),V1(N),VI(N),II(N)
1840 HOME : PRINT CHR$(7): PRINT " " LOS PERFILES DE CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS EN EL INTERIOR DE LA
PARTI-CULA , SE DESCRIBEN CON RESPECTO A LA DIRECCION DE DIFUSION X . EN DONDE X ESTADINDTRO DEL INTERVALO ( X0 , XN
). "
1850 PRINT : PRINT : PRINT "XN ES UN PUNTO SOBRE LA SUPERFICIE EXTERNA DE LA PARTICULA .": PRINT : PRINT "X0 ES UN
PUNTO EN EL INTERIOR DE LA PARTICULA ."
1860 PRINT : PRINT "X0 ES UN PUNTO EN EL INTERIOR DE LA PARTICULA .": PRINT : HTAB (13): INVERSE : PRINT "XN + X0 =
0": NORMAL : PRINT : PRINT "X0 = 0 REPRESENTA EL CENTRO DE LA PARTICULA ."
1870 VTAB (21): PRINT "--> OPRIMA ": INVERSE : PRINT "RETURN": NORMAL : PRINT " PARA CONTINUAR": PRINT "--> OPRIMA
": INVERSE : PRINT "": NORMAL : PRINT " PARA VERIFICAR UNIDADES ": GET Z4: IF ASC (Z4) = 42 THEN R = 1: GOTO 1550
1880 IF ASC (Z4) < 13 THEN GOTO 1840
1890 HOME : PRINT CHR$(7): VTAB (22): INVERSE : PRINT "SEA CONSISTENTE CON LAS UNIDADES DE LOS DATOS A INTRODUCIR":
NORMAL
1900 PRINT "--> OPRIMA ": INVERSE : PRINT "RETURN": NORMAL : PRINT " PARA CONTINUAR": PRINT "--> OPR:MA ": INVERSE
: PRINT "": NORMAL : PRINT " PARA VERIFICAR UNIDADES": GET Z4: IF ASC (Z4) = 42 THEN R = 2: GOTO 1550
1910 IF ASC (Z4) < 13 THEN GOTO 1890
1920 VTAB (1): PRINT : INVERSE : PRINT "DATOS DE ENTRADA PARA LA PARTICULA CATALITICA": NORMAL
1930 VTAB (8): HTAB (3): PRINT "CONCENTRACION EN LA SUPERFICIE DE LA PARTICULA": HTAB (63): INPUT "C0=";C0: FOR D =
2 TO 6: IF C0 < 10 ^ (2 - D) THEN NEXT D:D = 15
1940 PRINT : PRINT
1950 HTAB (3): PRINT "PROPORCIONE LOS PUNTOS EXTREMOS X0 Y Xn DE LA PARTICULA": HTAB (3): PRINT "DONDE SE VALUARA EL
PERFIL DE CONCENTRACION ": IF O4 = 2 THEN PRINT "Y TEMPERATURA":
1960 PRINT : VTAB (11): HTAB (63): INPUT "X0=";X0: HTAB (63): INPUT "XN=";XN
1970 PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "DENSIDAD DE LA PARTICULA": HTAB (63): INPUT "Dp=";Dp
1980 PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "DIFUSIVIDAD EFECTIVA ": HTAB (63): INPUT "De=";De
1990 HOME : POKE 32,25: POKE 33,33: VTAB (5): INVERSE : PRINT "VERIFIQUE SUS DATOS": NORMAL
2000 PRINT : PRINT : PRINT "C0 = ";C0: PRINT : PRINT "X0 = ";X0: PRINT : PRINT "XN = ";XN: PRINT : PRINT "Dp = ";Dp:
PRINT : PRINT "De = ";De
2010 VTAB (20): PRINT "¿ESTA DE ACUERDO? SI/NO ": INPUT "";W4: IF W4 = "NO" THEN GOTO 1890
2020 IF W4 < "SI" GOTO 2010
2030 TEXT : IF X0 = 0 THEN X0 = 1E - 8
2040 DEF FN D(X) = INT (X * 10 ^ D + 0.5) / INT (10 ^ D): IF XN = 0 AND X0 < 0 THEN XN = X0:X0 = 1.E - 8
2050 IF O4 = 1 THEN VC = 1: GOTO 2110
2060 IF O4 = 2 THEN GOSUB 2900
2070 HOME : POKE 32,25: POKE 33,33: PRINT : INVERSE : PRINT "VERIFIQUE SUS DATOS": NORMAL
2080 PRINT : PRINT : PRINT "T0 = ";T0: PRINT : PRINT "Ke = ";Kk: PRINT : PRINT "dH = ";dH
2090 VTAB (16): PRINT "¿ESTA DE ACUERDO? SI/NO ": INPUT "";W4: IF W4 = "NO" THEN GOTO 2060
2100 IF W4 < "SI" GOTO 2090
2110 TEXT : HOME : INVERSE : PRINT " ESPERE UN MOMENTO POR FAVOR .....": NORMAL
2120 ONERR GOTO 3090
2130 C(N + 1) = CS:T(N + 1) = TS
2140 XX = DH * FN F2(N + 1):KJ = 4.77473402E - 3 * XX - 4.83212497E - 6 * XX ^ 2 + 8.55911914E - 10 * XX ^ 3:KJ =
ABS (KJ): IF KJ > 2 THEN KJ = 1
2150 X(0) = X0:X(N) = XN:C(0) = CS * .5:C(N) = CS

```

```

2160 DX = (X(N) - X(0)) / N; DC = (C(N) - C(0)) / N
2170 T(0) = FN T(C(0)); FOR I = 1 TO N: X(I) = X(0) + I * DX; C(I) = C(0) + I * DC: IF OX = 2 THEN T(I) = FN T(C(I))
2180 NEXT I
2190 DEF FN F(I) = C(I + 2) - 2 * C(I + 1) + C(I) + FN F(I) * (C(I + 1) - C(I)) * DX - DP / DE * DX * 2 * FN
F2(I)
2200 M = N + 1: VTAB 1: POWE 36,55: PRINT "INICIA ITERACION No.":M;CHR$(7): VTAB 12: PRINT "MAXIMO ERROR PERMISIBLE
";: INVERSE : PRINT CHR$(27);"Z"; CHR$(24);: NORMAL : PRINT " C(N)-Cs"; CHR$(27);: INVERSE : PRINT "Z"; CHR$(
(24);: NORMAL : PRINT " C = ";.0001 * CS;" "
2210 FOR I = 1 TO M - 1
2220 AA = FN F(I - 1)
2230 FOR J = I - 1 TO I + 1
2240 C(J) = 1.001 * C(J) + 0.00001
2250 BB = FN F(I - 1)
2260 CC = (BB - AA) / (.001 * C(J) + 0.00001)
2270 IF J = I - 1 THEN AI(I + 1) = CC
2280 IF J = I THEN BI(I + 1) = CC
2290 IF J = I + 1 THEN CI(I + 1) = CC
2300 C(J) = C(J) / 1.001 - 0.00001
2310 NEXT J
2320 DI(I + 1) = - AA
2330 NEXT I
2340 EI(1) = - 1: CI(1) = 1: DI(1) = C(0) - C(1): CI(M) = 0
2350 EI(1) = BI(1)
2360 FI(1) = DI(1) / EI(1)
2370 FOR K = 2 TO M
2380 EI(K) = BI(K) - (AI(K) * CI(K - 1)) / EI(K - 1)
2390 FI(K) = DI(K) / EI(K) - AI(K) / EI(K) * FI(K - 1)
2400 NEXT K
2410 VI(N - 1) = FI(N)
2420 FOR K = N - 1 TO 1 STEP - 1
2430 VI(K - 1) = FI(K) - CI(K) * VI(K) / EI(K)
2440 NEXT K
2450 SX = 0
2460 FOR K = 0 TO M - 1
2470 SX = ABS (VI(K)) + SX
2480 NEXT K
2490 VTAB 15: INVERSE : PRINT "ERROR EN CONCENTRACION,";: NORMAL : PRINT " ITERACION ";M; " = "; FN (SX);"
2500 IF SX < = 0.0001 * CS GOTO 2560
2510 ST = 0: FOR K = 0 TO M - 1
2520 C(K) = C(K) + VI(K): IF OX = 2 THEN TT = FN T(C(K)): ST = ST + ABS (T(K) - TT): T(K) = TT
2530 NEXT K
2540 IF OX = 2 THEN VTAB 17: INVERSE : PRINT "ERROR EN TEMPERATURA. ";: NORMAL : PRINT " ITERACION ";M; " = "; FN
D(ST);" "
2550 GOTO 2200
2560 MX = X(0): MT = T(0): MC = C(0): TM = T(0): XM = X(0): CM = C(0): FOR I = 1 TO N: IF OX = 1 THEN CH = C(I)
2570 IF TM < T(I) THEN TM = T(I)
2580 IF XM < X(I) THEN XM = X(I)
2590 IF MC > C(I) THEN MC = C(I)
2600 IF MT > T(I) THEN MT = T(I)
2610 IF MX > X(I) THEN MX = X(I)
2620 NEXT I
2630 D = 4
2640 PRINT CHR$(7)

```

```

2650 HOME : POKE 36,28: INVERSE : PRINT "PERFIL INTERNO DE CONCENTRACIONES": IF OX = 2 THEN PRINT " Y
TEMPERATURAS":
2660 NORMAL : PRINT : PRINT SPC( 17);"!-----!-----!"; IF OX = 2 THEN PRINT
"-----!";
2670 PRINT : PRINT SPC( 17);"!LONGITUD CARACTERISTICA(CONCENTRACION)!: IF OX = 2 THEN PRINT " TEMPERATURA !";
2680 PRINT : PRINT SPC( 17);"!"; SPC( 8);"X/Kmax"; SPC( 9);"!";" C/Cmax ";"!"; IF OX = 2 THEN PRINT "
T/Tmax ";"!";
2690 PRINT : PRINT SPC( 17);"!-----!-----!"; IF OX = 2 THEN PRINT "-----!";
2700 PRINT : FOR I = 0 TO N - 1 STEP INT ((N - 1) / 6):LX = LEN ( STR$ ( FN D(X(I) / XM)));D = 6:LLX = LEN ( STR$
( FN D(C(I) / CM)));D = 4:DX = LEN ( STR$ ( FN D(T(I) / TM)));
2710 PRINT SPC( 17);"!"; SPC( 23 - LX) / 2 + 0.5); FN D(X(I) / XM); SPC( 23 - LX) / 2);"!"; SPC( (13 - LLX) / 2 +
0.5);D = 6: PRINT FN D(C(I) / CM); SPC( (13 - LLX) / 2);"!";D = 4: IF OX = 2 THEN PRINT SPC( (13 - DX) / 2 + 0.5);
FN D(T(I) / TM); SPC( (13 - DX) / 2);"!";
2720 PRINT : PRINT SPC( 17);"!-----!-----!"; IF OX = 2 THEN PRINT "-----!";
2730 PRINT : NEXT I:LX = LEN ( STR$ ( FN D(X(N) / XM)));D = 6:LLX = LEN ( STR$ ( FN D(C(N) / CM)));D = 4:DX =
LEN ( STR$ ( FN D(T(N) / TM)));
2740 PRINT SPC( 17);"!"; SPC( 23 - LX) / 2 + 0.5); FN D(X(N) / XM); SPC( 23 - LX) / 2);"!"; SPC( (13 - LLX) / 2 +
0.5);D = 6: PRINT FN D(C(N) / CM); SPC( (13 - LLX) / 2);"!";D = 4: IF OX = 2 THEN PRINT SPC( (13 - DX) / 2 + 0.5);
FN D(T(N) / TM); SPC( (13 - DX) / 2);"!";
2750 PRINT : PRINT SPC( 17);"!-----!-----!"; IF OX = 2 THEN PRINT "-----!";
2760 RP = ( FN G3(N) + FN G3(0)) / 2 ^ DX
2770 FOR I = 1 TO N - 1:RP = RP + FN G3(I) ^ DX: NEXT I
2780 M(N) = RP
2790 VTAB (23): HTAB (28): INVERSE : PRINT "--> OPRIMA CUALQUIER TECLA": NORMAL : GET AX$
2800 HOME : PRINT CHR$(7): VTAB (5): PRINT "FACTOR DE EFECTIVIDAD A' PARA LA PARTICULA CATALITICA EVALUADO
COMO = ": HTAB (28): PRINT "( rapidez observada/ rapidez en la superficie)": PRINT : PRINT : HTAB (38): PRINT " n = ":
FN FE(N)
2810 VTAB (21): PRINT "--> OPRIMA "; INVERSE : PRINT "RETURN "; NORMAL : PRINT "PARA CONTINUAR": PRINT " -->
OPRIMA": INVERSE : PRINT "T*"; NORMAL : PRINT "PARA REGRESAR A TABLA DE PERFIL DE CONCENTRACION "
2820 PRINT "--> OPRIMA "; INVERSE : PRINT "ESC"; NORMAL : PRINT " PARA MODIFICAR DATOS PARA LA MISMA PARTICULA Y
EC. DE RAPIDEZ"
2830 PRINT "--> OPRIMA "; INVERSE : PRINT "R*"; NORMAL : PRINT " PARA CORRER NUEVAMENTE EL PROGRAMA "; GET Z$: IF
ASC (Z$) = 84 THEN GOTO 2630
2840 IF ASC (Z$) = 27 THEN GOTO 1890
2850 IF ASC (Z$) = 82 THEN GOTO 1000
2860 IF ASC (Z$) < 13 THEN GOTO 2810
2870 NF = OX: DIM N$(2):N$(1) = "CONCENTRACION/CONC.MAXIMA":N$(2) = "TEMPERATURA/TEMP.MAXIMA":N$(3) = "LONGITUD
CARACTERISTICA"
2880 D$ = CHR$(4): CALL 1002: PRINT D$:"OPEN DATOS": PRINT D$:"WRITE DATOS": PRINT N + 1;";":NF: PRINT N$(3):
FOR J = 1 TO NF: PRINT N$(J): NEXT J
2890 FOR I = 0 TO N: PRINT FN D(X(I) / XM): PRINT FN D(C(I) / CM): IF OX = 2 THEN PRINT FN D(T(I) / TM)
2900 NEXT I: PRINT D$:"CLOSE DATOS": PRINT D$:"RUN PLOT/MINIMOS"
2910 END
2920 HOME : HTAB (15): INVERSE : PRINT "FACTOR DE EFECTIVIDAD DE UNA PARTICULA CATALITICA":CHR$(7): NORMAL : PRINT :
PRINT : HTAB (15): PRINT "OPCION TIPO DE PROCESO ": PRINT : HTAB (38): PRINT "1. ISOTERMICO"
2930 HTAB (38): PRINT "2. NO ISOTERMICO": HTAB (38): PRINT "3. TERMINAR PROCESO": PRINT : PRINT : HTAB (38): INPUT
"NO. DE OPCION = ":OX: IF OX > 3 OR OX < 1 THEN GOTO 2920
2940 DIM L$(1):L$(0) = "PROCESO ISOTERMICO":L$(1) = "PROCESO NO ISOTERMICO": ON OX GOTO 2950,2960,2970
2950 T$ = " DEF ENT(I) = 1": RETURN
2960 T$ = "DEF FN I(I) = T$ + DE/KE*DH*(I-CS)": RETURN
2970 HOME : VTAB (12): HTAB (19): INVERSE : PRINT "***** PROCESO TERMINADO *****": NORMAL : PRINT : GOTO
2910
2980 HOME : PRINT CHR$(7): VTAB (22): INVERSE : PRINT "SEA CONSISTENTE CON LAS UNIDADES DE LOS DATOS A INTRODUCIR":
NORMAL

```

```
2990 PRINT "--) OPRIMA " : INVERSE : PRINT "RETURN" : NORMAL : PRINT " PARA CONTINUAR" : PRINT "--) OPRIMA " : INVERSE
: PRINT "A" : NORMAL : PRINT " PARA VERIFICAR UNIDADES" : GET Z$: IF ASC (Z$) = 42 THEN R = 3: GOTO 1550
3000 IF ASC (Z$) < 13 THEN GOTO 2900
3010 VTAB (1): PRINT : INVERSE : PRINT "DATOS DE ENTRADA PARA PROCESO NO ISOTERMICO" : NORMAL
3020 VTAB (8): HTAB (3): PRINT "TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE DE LA PARTICULA" : HTAB (63): INPUT "Ts= "; TS
3030 PRINT : PRINT
3040 PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE LA PARTICULA" : HTAB (63): INPUT "Ke= " : KE
3050 PRINT : PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "CALOR DE REACCION " : HTAB (63): INPUT "dH= " : DH
3060 IF SCH (DH) = 1 THEN VC = 1.E - 15
3070 IF SCH (DH) = - 1 THEN VC = 1
3080 RETURN
3090 HOME : INVERSE : PRINT "ERROR EN SUS DATOS . REVISELLOS Y CORRA DE NUEVO EL PROGRAMA" : NORMAL
3100 VTAB (23): PRINT "--) OPRIMA CUALQUIER TECLA PARA EMPEZAR OTRA VEZ " : GET AX$
3110 GOTO 1000
```

**PROGRAMA PARA EL CALCULO DEL PERFIL DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA
DENTRO DE PARTICULAS CATALITICAS DE GEOMETRIA DEFINIDA .
TECNICA DE REDUCCION DE ORDEN .
LENGUAJE APPLESOFT BASIC**

```

1000 PRN 3: PRINT : CLEAR
1010 GOSUB 2690
1020 HOME : VTAB (17): HTAB (19): PRINT "ELIJA SU OPCION Y PRESIONE 'RETURN': VTAB (1)
1030 PRINT "-----"
1040 PRINT CHR$(7): PRINT "CALCULO DEL PERFIL DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA DENTRO DE UNA PARTICULA          CATALITICA
DE GEOMETRIA DEFINIDA."
1050 PRINT "-----"
1060 PRINT : HTAB (21): PRINT "))) OPCION TIPO DE GEOMETRIA (((": PRINT : PRINT
1070 A1$ = "1. ESFERA  2. CILINDROS. PLACA  "
1080 FOR I = 1 TO LEN (A1$) STEP 11
1090 PRINT SPC( 29): MID$( A1$,I,11): NEXT I
1100 A1 = 1
1110 VTAB (A1 + 10)
1120 PRINT SPC( 29):: INVERSE : PRINT MID$( A1$,A1 * 11 - 10,11):: NORMAL
1130 GET A2$: PRINT : VTAB (A1 + 10): PRINT SPC( 29): MID$( A1$,A1 * 11 - 10,11):OPX = ASC (A2$)
1140 IF OPX = 13 THEN GOTO 1190
1150 IF OPX = 51 OR OPX = 49 THEN GOTO 1110
1160 A2 = VAL ( CHR$( OPX))
1170 IF A2 = 0 THEN GOTO 1190
1180 A1 = A2: GOTO 1110
1190 ON A1 GOTO 1200,1260,1440
1200 HOME : PRINT CHR$(7): HTAB (25): INVERSE : PRINT "PARTICULA ESFERICA": NORMAL
1210 PRINT : PRINT : HTAB (13): PRINT "LA ECUACION A RESOLVER ES DE LA FORMA:": PRINT : HTAB (15): PRINT "C'+ 2/X'C'-
Dp/De^F(C,T) = 0 "
1220 FFS = "DEF FN F1(I) = 2 / X(I)"
1230 JJS = "DEF FN G3(I)=FNF2(I)*X(I)^2"
1240 FES = "DEF FN FE(I) = 3 * W(I) / ( FN F2(I) * X(I) ^ 3)"
1250 GOTO 1490
1260 HOME : PRINT CHR$(7): HTAB (27): INVERSE : PRINT "PARTICULA CILINDRICA": NORMAL
1270 VTAB (17): HTAB (19): PRINT "ELIJA SU OPCION Y PRESIONE 'RETURN': VTAB (3)
1280 PRINT : PRINT : HTAB (25): PRINT "( ( OPCION PARA DIFUSION ))": PRINT : PRINT
1290 B1$ = "1. PREDOMINA RADIAL2. PREDOMINA AXIAL 3. OTRA GEOMETRIA  " : FOR I = 1 TO LEN (B1$) STEP 19: PRINT  SPC(
26): MID$( B1$,I,19): NEXT I:B1 = 1
1300 VTAB (B1 + 7)
1310 PRINT SPC( 26):: INVERSE : PRINT MID$( B1$,B1 * 19 - 18,19):: NORMAL
1320 GET B2$: PRINT : VTAB (B1 + 7): PRINT SPC( 26): MID$( B1$,B1 * 19 - 18,19):XX = ASC (B2$)
1330 IF XX = 13 THEN 1370
1340 IF XX = 51 OR XX = 49 THEN 1300
1350 B2 = VAL ( CHR$( XX)): IF B2 = 0 THEN 1370
1360 B1 = B2: GOTO 1300
1370 ON B1 GOTO 1380,1440,1020
1380 HOME : PRINT CHR$(7): HTAB (15): INVERSE : PRINT "PARTICULA CILINDRICA ,DIFUSION RADIAL": NORMAL
1390 PRINT : HTAB (15): PRINT "LA ECUACION A RESOLVER ES DE LA FORMA ": PRINT : HTAB (17): PRINT "C'+ 1/X'C' -
Dp/der^F(C,T) = 0 "
1400 FFS = "DEF FN F1(I) = 1 / X(I)"
1410 JJS = "DEF FN G3(I)=FNF2(I)*X(I)"
1420 FES = "DEF FN FE(I) =2*W(I)/(FNF2(I)*X(I)^2)"

```



```

1438 GOTO 1490
1440 HOME : PRINT CHR$(7): HTAB (15): INVERSE : PRINT "PARTICULA CILINDRICA .DIFUSION AXIAL": HTAB (5): PRINT " O
PARTICULA EN FORMA DE PLACA .PREDOMINA DIFUSION UNIDIRECCIONAL": NORMAL
1450 PRINT : HTAB (15): PRINT "LA ECUACION A RESOLVER ES DE LA FORMA .": PRINT : HTAB (19): PRINT "C" - Dp/Dea*(C,T)
= 0 "
1460 FFS = "DEF FN F1(I) = 0"
1470 JJS = "DEF FN G3(I)=FMF2(I)"
1480 FES = "DEF FN FE(I) = W(I) / ((X-X0)+FN2(I))"
1490 PRINT : PRINT "DONDE.": HTAB (11): PRINT "C = CONCENTRACION": SPC( 10): (variable dependente): HTAB (11):
PRINT "T = TEMPERATURA": SPC( 13): (variable dependente)"
1500 HTAB (11): PRINT "X = LONGITUD CARACTERISTICA (variable independiente)": HTAB (15): PRINT "ES LA DISTANCIA ENTRE
LA SUPERFICIE DE LA PARTICULA Y SU CENTRO": HTAB (15): PRINT "GEOMETRICO. Para cada geometria.": PRINT
1510 HTAB (15): PRINT "a) ESFERA": SPC( 40): "X = RADIO"
1520 HTAB (15): PRINT "b) CILINDRO": SPC( 15): "1.Difusion Radial": SPC( 6): "X = RADIO": HTAB (41): PRINT "2.Difusion
Axial": SPC( 7): "X = ALTURA/2"
1530 HTAB (15): PRINT "c) PLACA": SPC( 41): "X = DIMENSION/2": PRINT : HTAB (10): PRINT "Dp = DENSIDAD DE LA
PARTICULA": HTAB (10): PRINT "De = COEFICIENTE DE DIFUSION EFECTIVA"
1540 HTAB (16): PRINT "F(C,T) = FUNCION DE C Y T": SPC( 5): "I rapidez global de reaccion ": HTAB (25): INVERSE :
PRINT "--> OPRIMA CUALQUIER TECLA.": GET AXS: NORMAL
1550 HOME : PRINT CHR$(7): POKÉ 36,38: INVERSE : PRINT "SISTEMA DE UNIDADES": NORMAL
1560 PRINT : PRINT " ESTE PROGRAMA PUEDE UTILIZARSE CON CUALQUIER CONJUNTO DE UNIDADES.": HTAB (5): INVERSE :
PRINT "SOLO SE LE PIDE, QUE SEA CONSISTENTE.": NORMAL : PRINT " PUEDE DAR SUS DATOS, POR EJEMPLO.:"
1570 PRINT SPC( 19): "I-----I-----I-----I-----I-----I": PRINT SPC( 19): "I": (Variable! Sistema C.C.S.)
Sistema Ingles!"
1580 PRINT SPC( 19): "I-----I-----I-----I-----I": PRINT SPC( 19): "I": SPC( 3): "C": SPC( 4): "I":
SPC( 3): "g/mol/cm^3": SPC( 3): "I": "I": lbmol/ft^3 " "I": PRINT SPC( 19): "I-----I-----I-----I"
1590 PRINT SPC( 19): "I": SPC( 3): "K": SPC( 4): "I": SPC( 6): "cm": SPC( 7): "I": SPC( 6): "ft": SPC( 7): "I": PRINT SPC(
19): "I-----I-----I-----I"
1600 PRINT SPC( 19): "I": SPC( 3): "Dp": SPC( 3): "I": SPC( 4): "g/cm^3": SPC( 5): "I": SPC( 4): "lb/ft^3": SPC( 4): "I":
PRINT SPC( 19): "I-----I-----I"
1610 PRINT SPC( 19): "I": SPC( 3): "De": SPC( 3): "I": SPC( 4): "cm^2/s": SPC( 5): "I": SPC( 4): "ft^2/s": SPC( 5): "I":
PRINT SPC( 19): "I-----I-----I"
1620 PRINT SPC( 19): "I": SPC( 3): "Is": SPC( 3): "I": SPC( 6): "K": SPC( 7): "I": SPC( 6): "R": SPC( 7): "I": PRINT
SPC( 19): "I-----I-----I"
1630 PRINT SPC( 19): "I": SPC( 3): "Ke": SPC( 3): "I": SPC( 2): "cal/cm.s.K": SPC( 3): "I": SPC( 2): "Btu/ft.s.R": SPC(
3): "I": PRINT SPC( 19): "I-----I-----I"
1640 PRINT SPC( 19): "I": SPC( 3): "DH": SPC( 3): "I": SPC( 3): "cal/gmol": SPC( 4): "I": SPC( 3): "Btu/lbmol": SPC(
3): "I": PRINT SPC( 19): "I-----I-----I"
1650 PRINT SPC( 19): "I": " F(C,T) ": "I": SPC( 3): "gmol/g.s": SPC( 4): "I": SPC( 3): "lbmol/lb.s": SPC( 2): "I": PRINT
SPC( 19): "I-----I-----I"
1660 HTAB (25): INVERSE : PRINT "-->OPRIMA CUALQUIER TECLA.": GET AXS: NORMAL : ON R GOTO 1838,1880,2750
1670 HOME : PRINT : VTAB (24): INVERSE : PRINT "SEA CONSISTENTE CON LAS UNIDADES DE LOS DATOS A INTRODUCIR.": NORMAL
: PRINT : VTAB (3)
1680 PRINT "ANTES DE INICIAR EL PROCESO DE CALCULO. UD., SUMINISTRARA LA FUNCION DE RAPIDEZ DE REACCION, DICHA
FUNCION LA ESTRUCTURARA: "
1690 PRINT : PRINT : PRINT "a) SI EL PROCESO ES NO ISOTERMICO EN FUNCION DE C' Y T,PERO, SUBINDICADAS ": PRINT "
(C(I),T(I))"
1700 PRINT : PRINT "b) SI EL PROCESO ES ISOTERMICO. SOLO EN FUNCION DE C(I) ": CHR$(7): PRINT : PRINT : INVERSE :
PRINT "TECLEE LA FUNCION (Tenga cuidado con los parentesis!)": NORMAL : PRINT
1710 INPUT "F(C,T) = ":FS
1720 HOME : POKÉ 32,25: POKÉ 33,40: VTAB (5): INVERSE : PRINT "VERIFIQUE LA ECUACION DE RAPIDEZ": NORMAL : PRINT :
PRINT : PRINT "F(C,T) = ":FS
1730 VTAB (18): PRINT "¿ESTA DE ACUERDO? SI/NO ": INPUT "": ;WS: IF WS = "NO" THEN GOTO 1670
1740 IF WS < > "SI" THEN GOTO 1730

```

```

1750 TEXT : CALL 1002:D5 = CHR$(4) : PRINT D5:"OPEN FUNCION": PRINT D5:"DELETE FUNCION"
1760 PRINT D5:"OPEN FUNCION": PRINT D5:"WRITE FUNCION": PRINT "1770 DEF FN F2(I)=",F5: PRINT "1780":F5: PRINT
1790":J5: PRINT "1800":F5: PRINT "1810":F5:"C5=":C5: PRINT "RUN 1770": PRINT D5:"CLOSE FUNCION": PRINT D5:"EXEC
"FUNCION": END
1770 DEF FN F2(I) = C(I)
1780 DEF FN F1(I) = 0
1790 DEF FN C3(I) = FN F2(I)
1800 DEF FN F5(I) = W(I) / ((XN - X0) ^ FN F2(I))
1810 DEF FN T1 = TS + DE / KE ^ DH ^ (1 - CS):C5 = 2
1820 N = 16: DIM X(N),CIN + 1),Z(N),W(N),TIN + 1)
1830 HOME : PRINT CHR$(7): PRINT "    LOS PERFILES DE CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS EN EL INTERIOR DE LA PARTI-
"ULA , SE DESCRIBEN CON RESPECTO A LA DIRECCION DE DIFUSION X , EN DONDE X ESTA DENTRO DEL INTERVALO ( X0 , XN )."
1840 PRINT : PRINT : PRINT "XN ES UN PUNTO SOBRE LA SUPERFICIE EXTERNA DE LA PARTICULA.": PRINT : PRINT "X0 ES UN
"FUJTO EN EL INTERIOR DE LA PARTICULA."
1850 PRINT : HTAB (13): INVERSE : PRINT "XN > X0 > = 0": NORMAL : PRINT : PRINT : PRINT "X0 = 0 REPRESENTA EL CENTRO
" LA PARTICULA."
1860 VTAB (21): PRINT "--> OPRIMA RETURN'PARA CONTINUAR": PRINT "--> OPRIMA ''PARA VERIFICAR UNIDADES": GET Z$: IF
SC (Z$) = 42 THEN R = 1: GOTO 1550
1870 IF ASC (Z$) < 13 THEN GOTO 1830
1880 HOME : PRINT CHR$(7): VTAB (22): INVERSE : PRINT "SEA CONSISTENTE CON LAS UNIDADES DE LOS DATOS A INTRODUCIR":
NORMAL
1890 PRINT "--> OPRIMA ": INVERSE : PRINT "RETURN": NORMAL : PRINT " PARA CONTINUAR": PRINT "--> OPRIMA ": INVERSE
PRINT "": NORMAL : PRINT " PARA VERIFICAR UNIDADES": GET Z$: IF ASC (Z$) = 42 THEN R = 2: GOTO 1550
1900 IF ASC (Z$) < 13 THEN GOTO 1880
1910 VTAB (11): PRINT : INVERSE : PRINT "DATOS DE ENTRADA PARA LA PARTICULA CATALITICA": NORMAL
1920 VTAB (8): HTAB (3): PRINT "CONCENTRACION EN LA SUPERFICIE DE LA PARTICULA": HTAB (63): INPUT "C0=" :CS: FOR D =
2 TO 6: IF CS < 10 ^ (2 - D) THEN NEXT D:D = 15
1930 PRINT : PRINT
1940 HTAB (3): PRINT "PROPORCIONE LOS PUNTOS EXTREMOS X0 Y Xn DE LA PARTICULA": HTAB (3): PRINT "DONDE SE VALUARA EL
PERFIL DE CONCENTRACION ": IF C5 = 2 THEN PRINT "Y TEMPERATURA":
1950 PRINT : VTAB (11): HTAB (63): INPUT "X0=" :X0: HTAB (63): INPUT "XN=" :XN
1960 PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "DENSIDAD DE LA PARTICULA": HTAB (63): INPUT "Dp=" :DP
1970 PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "DIFUSIVIDAD EFECTIVA ": HTAB (63): INPUT "De=" :DE
1980 HOME : POKE 32,25: POKE 33,33: VTAB (5): INVERSE : PRINT "VERIFIQUE SUS DATOS": NORMAL
1990 PRINT : PRINT : PRINT "C0=" :CS: PRINT : PRINT "X0=" :X0: PRINT : PRINT "XN=" :XN: PRINT : PRINT "Dp=" :DP:
PRINT : PRINT "De=" :DE
2000 VTAB (28): PRINT "¿ESTA DE ACUERDO? SI/NO ": INPUT "":W$: IF W$ = "NO" THEN GOTO 1880
2010 IF W$ < > "SI" GOTO 2000
2020 TEXT : IF X0 = 0 THEN X0 = 1E - 6
2030 DEF FN D(X) = INT (X ^ 10 ^ D + 0.5) / INT (10 ^ D): IF XN = 0 AND X0 = 0 THEN XN = X0:X0 = 1E - 8
2040 IF C5 = 1 THEN VC = 1: GOTO 2090
2050 IF C5 = 2 THEN GOSUB 2750
2060 HOME : POKE 32,25: POKE 33,33: PRINT : INVERSE : PRINT "VERIFIQUE SUS DATOS": NORMAL
2070 PRINT : PRINT : PRINT "Ts=" :TS: PRINT : PRINT "Ke=" :KE: PRINT : PRINT "dh=" :DH
2080 VTAB (18): PRINT "¿ESTA DE ACUERDO? SI/NO ": INPUT "":W$: IF W$ = "NO" THEN GOTO 2050
2090 IF W$ < > "SI" GOTO 2060
2100 TEXT : HOME : INVERSE : PRINT " ESPERE UN MOMENTO POR FAVOR .....": NORMAL
2110 ONERR GOTO 2860
2120 CIN + 1) = CS:TIN + 1) = TS
2130 XX = DH ^ FN F2(TIN + 1):KJ = 4.77473482E - 3 ^ XX - 4.83212497E - 6 ^ XX ^ 2 + 8.55911914E - 10 ^ XX ^ 3:KJ =
ABS (KJ): IF KJ = 2 THEN KJ = 1
2140 X(0) = X0:X(N) = XN:C(0) = CS ^ 1E - 5:C(0) = C(0):W(0) = 0
2150 DX = (X(N) - X(0)) / N
2160 DEF FN G1(I) = Z(I): DEF FN G2(I) = - FN F1(I) ^ Z(I) + DP / DE ^ FN F2(I)

```

```

2170 M = M + 1: VTAB 1: POKE 36,55: PRINT "INICIA ITERACION No.":M;CHR$(7)
2180 VTAB 12: PRINT "MAXIMO ERROR PERMISIBLE ":; INVERSE : PRINT CHR$( 27);"Z"; CHR$( 24):: NORMAL : PRINT "
C(N)-Cn"; CHR$( 27):: INVERSE : PRINT "Z"; CHR$( 24):: NORMAL : PRINT " c ":; INVERSE : PRINT "":; @001 * CS: NORMAL
2190 T(0) = FN T(C(0)): FOR I = 1 TO N
2200 K1 = FN G1(I - 1):L1 = FN G2(I - 1):M1 = FN G3(I - 1):X(I) = X(I - 1) + DX / 2:C(I) = C(I - 1) + K1 * DX /
2:Z(I) = Z(I - 1) + L1 * DX / 2:W(I) = W(I - 1) + M1 * DX / 2:T(I) = FN T(C(I))
2210 K2 = FN G1(I):L2 = FN G2(I):M2 = FN G3(I):C(I) = C(I - 1) + K2 * DX / 2:Z(I) = Z(I - 1) + L2 * DX / 2:W(I) =
W(I - 1) + M2 * DX / 2:T(I) = FN T(C(I))
2220 K3 = FN G1(I):L3 = FN G2(I):M3 = FN G3(I):X(I) = X(I) + DX / 2:C(I) = C(I - 1) + K3 * DX:Z(I) = Z(I - 1) + L3
* DX:W(I) = W(I - 1) + M3 * DX:T(I) = FN T(C(I))
2230 K4 = FN G1(I):L4 = FN G2(I):M4 = FN G3(I):C(I) = C(I - 1) + (K1 + 2 * K2 + 2 * K3 + K4) / 6 * DX:Z(I) = Z(I -
1) + (L1 + 2 * L2 + 2 * L3 + L4) / 6 * DX:W(I) = W(I - 1) + (M1 + 2 * M2 + 2 * M3 + M4) / 6 * DX:T(I) = FN T(C(I)):
NEXT I
2240 PRINT : VTAB 15: INVERSE : PRINT "ERROR EN CONCENTRACION":; NORMAL : PRINT " ITERACION ";M;" " = "; FN D(C(N) -
CS):" " : IF OX = 2 THEN VTAB 17): INVERSE : PRINT "ERROR EN TEMPERATURA, " :; NORMAL : PRINT " ITERACION ";M;" " =
":; FN D(T(N) - TS):" "
2250 IF ABS (C(N) - CS) < 0.0001 * CS THEN GOTO 2350
2260 IF INX > 0 THEN GOTO 2280
2270 ER(0) = C(N) - CS:C(0) = CS * VC:CC(1) = C(0):INX = 1: GOTO 2170
2280 ER(INX) = C(N) - CS:INX = INX + 1: IF ABS (ER(INX - 1)) < 0.01 * CS THEN KJ = 0
2290 IF INX = 3 THEN GOTO 2320
2300 TT(0) = FN T(CC(0)):TT(1) = FN T(CC(1))
2310 CC(2) = (ER(1) * CC(0) + KJ * ER(1) * CC(0) - ER(0) * CC(1) - KJ * ER(0) * CC(0)) / (ER(1) - ER(0) + KJ * (ER(1)
- ER(0))):C(0) = CC(2): GOTO 2170
2320 IF ER(0) * ER(2) < 0 THEN ER(1) = ER(2):CC(1) = CC(2): GOTO 2340
2330 ER(0) = ER(2):CC(0) = CC(2)
2340 INX = 2: GOTO 2300
2350 MX = X(0):MT = T(0):MC = C(0):TM = T(0):XM = X(0):CM = C(0): FOR I = 1 TO N: IF CM < C(I) THEN CM = C(I)
2360 IF TM < T(I) THEN TM = T(I)
2370 IF XM < X(I) THEN XM = X(I)
2380 IF MC < C(I) THEN MC = C(I)
2390 IF MT < T(I) THEN MT = T(I)
2400 IF MX > X(I) THEN MX = X(I)
2410 NEXT I
2420 D = 4
2430 PRINT CHR$(7)
2440 HOME : POKE 36,20: INVERSE : PRINT "PERFIL INTERNO DE CONCENTRACIONES":; IF OX = 2 THEN PRINT " Y
TEMPERATURAS":
2450 NORMAL : PRINT : PRINT SPC( 17);"!-----!-----!-----!":; IF OX = 2 THEN PRINT "
"-----!";
2460 PRINT : PRINT SPC( 17);"!LONGITUD CARACTERISTICA!CONCENTRACION!":; IF OX = 2 THEN PRINT " TEMPERATURA !";
2470 PRINT : PRINT SPC( 17);"!"; SPC( 8);"X/Xmax": SPC( 9);"!"; " C/Cmax " :; "!":; IF OX = 2 THEN PRINT "
T/Tmax " :; "!";
2480 PRINT : PRINT SPC( 17);"!-----!-----!-----!":; IF OX = 2 THEN PRINT "-----!";
2490 PRINT : FOR I = 0 TO N - 1 STEP 3:LX = LEN ( STR$ ( FN D(X(I) / XM)):DX = LEN ( STR$ ( FN D(C(I) /
CM)):D = 4:DX = LEN ( STR$ ( FN D(T(I) / TM)))
2500 PRINT SPC( 17);"!"; SPC( 23 - LX) / 2 + 0.5); FN D(X(I) / XM); SPC( 23 - LX) / 2);"!"; SPC( 13 - LX) / 2 +
0.5);D = 6: PRINT FN D(C(I) / CM); SPC( 13 - LX) / 2);"!";D = 4: IF OX = 2 THEN PRINT SPC( 13 - DX) / 2 + 0.5);
FN D(T(I) / TM); SPC( 13 - DX) / 2);"!";
2510 PRINT : PRINT SPC( 17);"!-----!-----!-----!":; IF OX = 2 THEN PRINT "-----!";
2520 PRINT : NEXT I:LX = LEN ( STR$ ( FN D(X(N) / XM)):D = 6:LLX = LEN ( STR$ ( FN D(C(N) / CM)):D = 4:DX = LEN
( STR$ ( FN D(T(N) / TM)))

```

```

2530 PRINT SPC(17);"!"; SPC(23 - L$) / 2 + 0.5); FN D(X(N) / XM); SPC(23 - L$) / 2);"!"; SPC(13 - LL$) / 2 +
0.5);D = 6: PRINT FN D(C(N) / CM); SPC(13 - LL$) / 2);"!";D = 4: IF O$ = 2 THEN PRINT SPC(13 - D$) / 2 + 0.5);
FN D(T(N) / TM); SPC(13 - D$) / 2);"!";
2540 PRINT : PRINT SPC(17);"!-----!"; IF O$ = 2 THEN PRINT "-----!"
2550 PRINT : VTAB (22): PRINT SPC(18);"Xmax= "; FN D(XM);: HTAB (33):D = 10: PRINT "Cmax= "; FN D(CM);:D = 4: IF O$
= 2 THEN HTAB (55): PRINT "Tmax= "; FN D(TM)
2560 VTAB (24): HTAB (18): INVERSE : PRINT "--> OPRIMA CUALQUIER TECLA"; GET X$: NORMAL
2570 HOME : PRINT CHR$(7); VTAB (5): HTAB (5): PRINT "FACTOR DE EFECTIVIDAD A' PARA LA PARTICULA CATALITICA EVALUADO
COMO : "; HTAB (28): PRINT "( rapidez observada/ rapidez en la superficie )": PRINT : PRINT : HTAB (38): PRINT " n = ";
FN FE(N)
2580 VTAB (21): PRINT "--> OPRIMA "; INVERSE : PRINT "RETURN";: NORMAL : PRINT " PARA CONTINUAR": PRINT "--> OPRIMA
";: INVERSE : PRINT "T";: NORMAL : PRINT " PARA REGRESAR A TABLA DE PERFIL DE CONCENTRACION"
2590 PRINT "--> OPRIMA ";: INVERSE : PRINT "ESC";: NORMAL : PRINT " PARA MODIFICAR DATOS PARA LA MISMA PARTICULA Y
EC. DE RAPIDEZ"
2600 PRINT "--> OPRIMA ";: INVERSE : PRINT "R";: NORMAL : PRINT " PARA CORRER NUEVAMENTE EL PROGRAMA ";: GET Z$: IF
ASC (Z$) = 84 THEN GOTO 2420
2610 IF ASC (Z$) = 27 THEN GOTO 1800
2620 IF ASC (Z$) = 82 THEN GOTO 1000
2630 IF ASC (Z$) < 13 THEN GOTO 2570
2640 NF = O$: DIM NY$(2):NY$(1) = "CONCENTRACION/CONC.MAXIMA":NY$(2) = "TEMPERATURA/TEMP.MAXIMA":NX$ = "LONGITUD
CARACTERISTICA"
2650 D$ = CHR$(4): CALL 1002: PRINT : PRINT D$;"OPEN DATOS": PRINT D$;"WRITE DATOS": PRINT N + 1;";":NF: PRINT NX$:
FOR J = 1 TO NF: PRINT NY$(J): NEXT J
2660 FOR I = 0 TO N: PRINT FN D(X(I) / XM); PRINT FN D(C(I) / CM); IF O$ = 2 THEN PRINT FN D(T(I) / TM)
2670 NEXT I: PRINT D$;"CLOSE DATOS": PRINT D$;"RUN PLOT/MINIMOS"
2680 END
2690 HOME : HTAB (15): INVERSE : PRINT "FACTOR DE EFECTIVIDAD DE UNA PARTICULA CATALITICA";CHR$(7): NORMAL : PRINT :
PRINT : HTAB (15): PRINT "OPCION TIPO DE PROCESO .": PRINT : HTAB (30): PRINT "1. ISOTERMICO"
2700 HTAB (30): PRINT "2. NO ISOTERMICO": HTAB (30): PRINT "3. TERMINAR PROCESO": PRINT : PRINT : HTAB (30): INPUT
"NO.DE OPCION = ";O$: IF O$ > 3 OR O$ < 1 THEN GOTO 2690
2710 DIM L$(1):L$(0) = "PROCESO ISOTERMICO":L$(1) = "PROCESO NO ISOTERMICO": ON O$ GOTO 2720,2730,2740
2720 T$ = " DEF FMT(1)= 1": RETURN
2730 T$ = "DEF FN T(1)= TS + DE/KE/DH*(1-CS)": RETURN
2740 HOME : VTAB (12): HTAB (19): INVERSE : PRINT "***** PROCESO TERMINADO *****": NORMAL : PRINT : GOTO
2600
2750 HOME : PRINT CHR$(17): VTAB (22): INVERSE : PRINT "SEA CONSISTENTE CON LAS UNIDADES DE LOS DATOS A INTRODUCIR":
NORMAL
2760 PRINT "--> OPRIMA ";: INVERSE : PRINT "RETURN";: NORMAL : PRINT " PARA CONTINUAR": PRINT "--> OPRIMA ";: INVERSE
: PRINT "R";: NORMAL : PRINT " PARA VERIFICAR UNIDADES";: GET Z$: IF ASC (Z$) = 42 THEN R = 3: GOTO 1550
2770 IF ASC (Z$) < 13 THEN GOTO 2750
2780 VTAB (1): PRINT : INVERSE : PRINT "DATOS DE ENTRADA PARA PROCESO NO ISOTERMICO";: NORMAL
2790 VTAB (8): HTAB (3): PRINT "TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE DE LA PARTICULA";: HTAB (63): INPUT "Ts= ";TS
2800 PRINT : PRINT
2810 PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE LA PARTICULA";: HTAB (63): INPUT "Ke= ";KE
2820 PRINT : PRINT : PRINT : HTAB (3): PRINT "CALOR DE REACCION ";: HTAB (63): INPUT "dh+ ";DH
2830 IF SGN (DH) = 1 THEN VC = 1.E - 15
2840 IF SGN (DH) = - 1 THEN VC = 1
2850 RETURN
2860 HOME : INVERSE : PRINT "ERROR EN SUS DATOS . REVISELOS Y CORRA DE NUEVO EL PROGRAMA": NORMAL
2870 VTAB (23): PRINT "--> OPRIMA CUALQUIER TECLA PARA EMPEZAR OTRA VEZ";: GET X$
2880 GOTO 1000

```

C A P I T U L O V

ANALISIS DE CONFIABILIDAD DEL SISTEMA
DE CALCULO PROPUESTO

La confianza que tenemos en
nosotros mismos, produce la
confianza en otros.

----->>> La Rochefoucauld

V. ANALISIS DE CONFIABILIDAD DEL SISTEMA DE CALCULO PROPUESTO

5.1.-Introducción

Con el objeto de constatar el grado de confiabilidad del sistema elaborado en el capítulo anterior, se resolverán algunos problemas cuya solución está reportada en la bibliografía especializada. Para tal efecto, en esta sección se presentarán los problemas correspondientes, con el siguiente formato :

- 1.- Enunciado del problema
- 2.- Datos requeridos por el sistema propuesto
- 3.- Presentación y comparación de resultados
- 4.- Comentarios

5.1.1.- Enunciado del problema : Describirá el tipo de fenómeno que se desea estudiar, se incluirá toda la información disponible y las variable(s) que deberá(n) evaluarse mediante el sistema computacional propuesto.

5.1.2.- Datos requeridos por el sistema : El programa se diseñó de tal manera que incluya los dos tipos de procesos catalíticos : Procesos Isotérmicos y Procesos No isotérmicos . Dependiendo del tipo de proceso, será la información que requiera dicho programa.

--DATOS REQUERIDOS PARA PROCESO ISOTERMICO

1.-Modelo de rapidez de reacción .Frecuentemente se utiliza como un modelo pseudohomógeno,es decir, involucra los pasos de adsorción,reacción y desorción en un modelo del tipo Arrhenius, el cual tendrá la estructura general

$$r = k \cdot C^n ; k = \text{constante Cinética(valor numérico)} , n = \text{orden de reacción} .$$

Aún cuando el programa está diseñado para procesar un modelo generalizado de la forma :

$$r = f(C)$$

- 2.-Concentración en la superficie externa del catalizador .
- 3.-Valores extremos del intervalo de análisis (Traectoria para la evaluación del perfil de concentraciones y temperaturas) , X_0, X_n .
- 4.-Densidad de Partícula .
- 5.-Difusividad Efectiva .

--DATOS REQUERIDOS PARA PROCESO NO ISOTERMICO

Requiere toda la información ya mencionada en el caso isotérmico, con la diferencia básica de que el modelo de rapidez de reacción involucrará el efecto de la temperatura dentro de la definición de la constante cinética :

$$k = A \cdot \text{EXP}(-E_a/RT) .$$

Además, se requiere la siguiente información :

- 1.- Temperatura en la superficie externa del catalizador .
- 2.- Conductividad Térmica Efectiva .
- 3.- Calor Estándar de Reacción .

--MODELO DE RAPIDEZ DE REACCION

En algunos casos, se desconocen los parámetros que permiten estructurar el modelo de rapidez de reacción, por ejemplo, se dispone de información generada experimentalmente, acerca de la rapidez global de reacción, pero se desconoce el valor de la constante cinética (caso isotérmico) o bien, se desconocen tanto el valor de la constante cinética como el orden de reacción. En dichos casos, antes de utilizar el programa, deberá calcular (o proponer) valores de tales parámetros, y en su defecto, recalcularlos con base en los resultados que envíe el programa.

--CONCENTRACION EN LA SUPERFICIE

Deberá evaluarse la concentración en unidades consistentes, de tal manera que en ciertos casos, deberá efectuar antes, operaciones de transformación de unidades. O bien calcular la concentración a partir de datos de presiones parciales.

--VALORES EXTREMOS DEL INTERVALO DE CALCULO

Normalmente un valor extremo identifica el centro de la partícula $X_0 = 0$ y el otro valor a la superficie externa por lo que X_n será igual a la longitud característica de la partícula .

--DENSIDAD DE PARTICULA

Valor numérico disponible dentro de la información global del problema .

--DIFUSIVIDAD EFECTIVA

Valor numérico disponible dentro de la información global del problema .

--TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE

Valor numérico disponible dentro de la información global del problema .

--CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA

Valor numérico disponible dentro de la información global del problema .

--CALOR ESTANDAR DE REACCION

Valor numérico disponible dentro de la información global del problema .

5.1.3.- Presentación y comparación de resultados : Se presentarán los resultados obtenidos con el programa y los reportados en la bibliografía .

5.1.4.- Comentarios : Se analizarán los resultados y se presentarán conclusiones .

5.2.- Primer problema analizado : CASO ISOTERMICO (ref. 22)

5.2.1 ENUNCIADO DEL PROBLEMA :

La rapidez de isomerización del n-Butano (fase gas), con catalizador de Silica/Alúmina, fue medida a 5 Atmósferas y 50 Grados Centígrados en un reactor de laboratorio. La mezcla de reacción, se mantuvo agitada, de tal manera que la concentración en la superficie de la partícula se pudo considerar igual a la concentración en la fase gas.

Estudios cinéticos previos, indican que la ecuación de rapidez es de primer orden reversible. A 50 Grados Centígrados, la conversión al Equilibrio es 85 %. La difusividad efectiva para este sistema es $0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$, y la densidad de las partículas catalíticas es 1.8 g/cm^3 , sin importar el tamaño.

La rapidez global de reacción para diferentes diámetros de partículas fueron :

d_p (pulg)	1/8	1/4	3/8
r_p (gmol/s g cat.)	$4.85E-4$	$4.01E-4$	$3.54E-4$

A1.-Calcular el factor de efectividad para cada tamaño de partícula .

5.2.2.- DATOS REQUERIDOS POR EL PROGRAMA :

--DATOS DISPONIBLES QUE CUMPLEN CON LOS REQUERIMIENTOS DEL PROGRAMA PARA CASO ISOTERMICO :

- a).- Densidad de Partícula = 1.8 g/cm^3
 b).- Difusividad Efectiva = $0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$

--DATOS DISPONIBLES QUE DEBERAN ADAPTARSE A LOS REQUERIMIENTOS DEL PROGRAMA :

a).- Valores Extremos del Intervalo :

$$X_0 = 0 \quad ; \quad X_n = dp/2 * 2.54 \quad (\text{transformación de unidades})$$

b).- Concentración en la superficie externa del catalizador : A partir de los datos de Presión y Temperatura. Considerando comportamiento de gas ideal .

$$C_s = P/(RT) = 1.8850E-4 \text{ gmol/cm}^3$$

c).- Modelo de rapidez de reacción : El modelo cinético está reportado en el enunciado del problema; se desconoce el valor de la constante cinética, por lo que deberá evaluarse utilizando los datos de rapidez global de reacción y de concentración en la superficie .

Modelo cinético : $r = k (C - C_{eq})$ C_{eq} es la concentración al equilibrio.

$$C_{eq} = (1-X_{eq}) * C_s = (1-0.85) * C_s = 2.8287E-5 \quad ; \quad X_{eq} = \text{conversión al equilibrio.}$$

Constante de reacción : $k = r_p / (n (C_s - C_{eq}))$

r_p = dato característico de cada tamaño de partícula.

La expresión para el cálculo de la constante de reacción sugiere el siguiente algoritmo :

- 1.- Suponga un valor de η
- 2.- Calcule k
- 3.- Active el programa
- 4.- Suministre los datos conforme se le vayan requiriendo
- 5.- Compare el valor de η calculado por el programa con el supuesto

Si no son aproximadamente iguales (+/- 0.005) repita el cálculo a partir del paso 2, con el último valor calculado de η por el programa.

NOTA : Este procedimiento deberá aplicarse para cada tamaño de partícula, por lo tanto, obtendrá tres valores de η como solución a este problema .

5.2.3.- PRESENTACION Y COMPARACION DE RESULTADOS :

Resultados obtenidos con el algoritmo propuesto para la evaluación de la constante cinética de cada tamaño de partícula:

partículas de 1/8 !η supuesta!η calculada		partículas de 1/4 !η supuesta !η calculada		partículas de 3/8 !η supuesta!η calculada!	
10.5	10.892	0.9381	10.8297	10.8	10.7037
10.892	10.9353	0.8297	10.8133	10.7037	10.6738
10.935	10.9381	0.8133	10.8105	10.6738	10.6658
				10.665	10.6635

En cada caso, los últimos valores calculados, están dentro del margen de error recomendado.

COMPARACION DE RESULTADOS :

Diámetro de partícula	η calculada con el programa	η reportada (J.M.SMITH)
1/8 pulg	0.9381	0.93
1/4 pulg	0.8105	0.77
3/8 pulg	0.6635	0.68

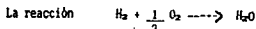
5.2.4.- COMENTARIOS :

Observando la tabla anterior, se puede decir que al ausentar el tamaño de partícula, aumenta la diferencia entre el valor calculado por el programa y el valor reportado en la bibliografía. Analizando el procedimiento de solución propuesto en la bibliografía (método gráfico), es lógico inferir que a mayor tamaño de partícula el error por lectura gráfica aumenta, por lo cual la solución que reportan está más alejada de la solución real.

Es importante mencionar que el programa anterior además de evaluar el perfil de concentraciones en el intervalo de estudio, despliega la gráfica del perfil. Con lo cual el análisis del problema es más completo que el presentado por la bibliografía.

5.3.- Segundo problema analizado : CASO NO ISOTERMICO (ref22)

5.3.1 ENUNCIADO DEL PROBLEMA :



ha sido estudiada experimentalmente en partículas catalíticas de Platino soportado en Alúmina, con diámetro de 1.86 cm. Se evaluaron las propiedades de transporte y físicas características de este catalizador (De, Ke), así como los valores extremos de temperatura. Los experimentos se realizaron en un reactor de tanque agitado, con lo cual se favoreció el mezclado y las transferencias externas de masa y calor.

Los datos obtenidos , para una corrida, fueron los siguientes :

Temperatura del gas	= 90 Grados Centígrados .
Temperatura Promedio en la superficie catalítica	= 101 Grados Centígrados .
Temperatura en el centro de la partícula	= 140 Grados Centígrados .
Densidad de las partículas catalíticas	= 0.0602 g cat./cm ³ .
Fracción Mol de Oxígeno en Superficie Cat.	= 0.0527
Difusividad Efectiva en la Partícula	= 0.166 cm ² / s
Conductividad Térmica Efectiva	= 6.2 E-4 cal/s cm°C
Rapidez de Reacción en la Partícula	= 2.49 E-5 g/mol O ₂ /g cat.s
Presión Total	= 1 atm.

Colateralmente, estudios cinéticos realizados con partículas pequeñas (malla 80 a 250) de las cuales se preparó el gránulo, condujo a la ecuación de rapidez de reacción siguiente :

$$r = 0.327 P_{\text{O}_2}^{0.5} \text{ Exp}(-5230/RT)$$

P_{O_2}	= Presión parcial del Oxígeno , en atmósferas .
r	= Rapidez de reacción en g/mol Oxígeno / g cat. s .
T	= Temperatura , Grados Kelvin .
R	= 1.987 cal /gmol Grados Kelvin .

A).- Calcule el factor de efectividad de estas partículas catalíticas .

5.3.2.- DATOS REQUERIDOS POR EL PROGRAMA :

--DATOS DISPONIBLES QUE CUMPLEN CON LOS REQUERIMIENTOS DEL PROGRAMA PARA CASO NO ISOTERMICO :

a).- Densidad de Partícula	= 0.0602 g cat./cm ³
b).- Difusividad Efectiva	= 0.166 cm ² / s
c).- Temperatura en la superficie	= 101 Grados Centígrados = 374 Grados Kelvin
d).- Conductividad Térmica Efectiva	= 6.2 E-4 cal/s cm°C
e).- Calor Estándar de Reacción	= - 115400 cal / g/mol

--DATOS DISPONIBLES QUE DEBERAN ADAPTARSE A LOS REQUERIMIENTOS DEL PROGRAMA :

a).- Concentración en la Superficie . Considerando comportamiento de gas ideal , y a partir de los datos de presión temperatura y fracción mol del Oxígeno :

$$C_s = \frac{P_{\text{O}_2} P}{RT} = 1.72 \text{ E-6 g/mol /cm}^3$$

b).- Valores Extremos del intervalo :

$$X_0 = 0 \quad ; \quad X_n = 1.86 / 2 = 0.93 \text{ cm}$$

c).- Ecuación de rapidez de reacción : Está reportada en función de la presión parcial del Oxígeno , por lo que deberá transformarse a una función de concentración de éste.

$$r = 0.327 (0.2 T C)^{0.004} \text{Exp} (-5230 / (1.987 T))$$

5.3.3.- PRESENTACION Y COMPARACION DE RESULTADOS :

Resultados obtenidos con el programa,

- a).- Factor de efectividad = 0.991
- b).- Temperatura en el centro = 140 grados Centígrados

COMPARACION DE RESULTADOS :

PARAMETRO	DATOS REPORTADOS POR		
	PROGRAMA	BIBLIOGRAFIA	EXPERIMENTACION
η	0.991	0.94	0.9
Tc (°C)	140	153	140

5.3.4 COMENTARIOS :

Experimentalmente se midió la temperatura en el centro de la partícula, que difiere de la calculada por el programa, esto puede deberse a la poca confiabilidad en la medición de la temperatura en ese punto, por otro lado en la bibliografía se calcula como la temperatura máxima que se alcanzaría en el centro considerando que en ese punto la concentración del reactivo es cero, lo cual es irreal ya que significaría que la resistencia a la difusión interna no es importante, y es una contradicción a lo que ahí mismo se dice al calcular .

$$\theta = r_w^2 \frac{r_p D_p \text{EXP} \left(\frac{E_a}{RT_s} \right)}{C_s D_c}$$

donde :

$$\eta^2 = E_a / RT_s$$

$$\beta = \frac{(-DH) D_c C_s}{K_c r_p}$$

que es un criterio para evaluar si son significantes las resistencias a la difusión interna.

Si $\theta < 1$ no son significantes las resistencias a la difusión interna.

En lo referente al factor de efectividad :

-Experimentalmente se mide la rapidez real y se calcula la otra en condiciones a la superficie, para obtener un factor de efectividad que se encuentra lejos del valor correcto.

-En la bibliografía reportan un valor donde se efectuaron varias aproximaciones, reemplazan k_1 de la ecuación del módulo de Thiele para reacción de primer orden por r/C y adicionando la dificultad para estimar el valor del factor efectividad de las gráficas disponibles, es un método poco confiable. Posteriormente se reporta otro valor $n = 0.96$ que fué calculado mediante la solución de las ecuaciones de balance de materia y energía reemplazando $k_1 C$ por $k_1 P_{O_2}$.

-El programa propuesto calcula el factor de efectividad y lo resuelve mediante la solución de las ecuaciones de balance de materia y energía, pero substituyendo inicialmente el modelo de rapidez de reacción, en base a lo anterior, se puede decir que el valor calculado con el programa es el más cercano a la realidad.

El programa además genera todo el perfil de concentraciones y temperaturas. Desplegándolo en pantalla con formato de tabla o bien gráficamente.

5.4.- Tercer problema analizado : DEPENDENCIA DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD CON EL MÓDULO DE THIELE , PARA ECUACIONES CINÉTICAS DE LA FORMA $r = k C^n$, PROCESO ISOTÉRMICO .

5.4.1 ENUNCIADO DEL PROBLEMA :

Conservando constante el valor del Módulo de Thiele y modificando el valor de las propiedades que lo definen:

- A).-Calcule el Factor de Efectividad para diferentes órdenes de reacción, a temperatura constante .
 B).-Compare los valores del factor de efectividad obtenidos por el programa propuesto con el leído de gráficas .

Considere Geometría ESFERICA, en la cual :

$$\text{MÓDULO DE THIELE} = \frac{r_p}{3} \left(\frac{D_p}{D_e} k C_s^{(n-1)} \right)^{0.5}$$

- r_p = Radio de la Partícula .
 k = Constante Cinética .
 n = Orden del reactivo en la Reacción .
 D_p = Densidad de Partícula .
 D_e = Difusividad Efectiva .
 C_s = Concentración de Reactivo en la Superficie de la Partícula .

Analice la DEPENDENCIA o RELACION del Factor de Efectividad para tres valores del Módulo de Thiele :

CASO 1. Módulo de Thiele = 0.0001

CASO 2. Módulo de Thiele = 2

CASO 3. Módulo de Thiele = 4.

Para el efecto , asigne valores arbitrarios a las propiedades que definen al Módulo de Thiele .

Para facilitar el suministro de datos , utilice la capacidad de manejo de MODELOS PARAMÉTRICOS DE RAPIDEZ DE REACCIÓN, que posee el SISTEMA PROPUESTO.

Sean

θ_0 = Módulo de Thiele .

n_1 = Orden de reacción .

X_n = Radio de Partícula .

entonces ,

$$k = \left(\frac{3 \theta_0}{X_n} \right)^2 \left(\frac{D_e}{D_p C_s^{(n_1 - 1)}} \right)$$

Con lo cual, el modelo de rapidez de reacción será :

$$r = \left(\frac{3 \theta_0}{X_n} \right)^2 \left(\frac{D_e}{D_p C_s^{(n_1 - 1)}} \right) C^{n_1}$$

Esta estructura, deberá ser suministrada al programa, modificando C por C(1).

5.4.2.- DATOS REQUERIDOS POR EL PROGRAMA :

Se seleccionarán los siguientes valores para los datos,

- a).- Cs = 1
 b).- X0 = 0 ; Xn = 1
 c).- Dp = 1
 d).- De = Difusividad Efectiva, se utilizará como parámetro de prueba, para llevar a cabo la evaluación en los distintos casos que se analicen .
 e).- λ_0 = Módulo de Thiele . Tres casos de estudio :
 $\lambda_0 = 0.0001$
 $\lambda_0 = 2$
 $\lambda_0 = 4$
 f).- λ_1 = Orden de reacción. Dos casos de estudio:
 $\lambda_1 = 1$
 $\lambda_1 = 2$

5.4.3.- PRESENTACION Y COMPARACION DE RESULTADOS :

a1).- Módulo de Thiele = 0.0001 ; Orden de reacción (n) = 1

De	" η_c " Calculado con el programa	" η_c " Leída de gráfica (ref. 22)
0.05	0.999999994	1.0
0.30	0.999999997	1.0
1.50	0.999999997	1.0

a2).- Módulo de Thiele = 2 ; Orden de reacción (n) = 1

De	" η_c " Calculado con el programa	" η_c " Leída de gráfica (ref. 22)
0.05	0.416688361	0.422
0.30	0.416688361	0.422
1.50	0.416688361	0.422

a3).- Módulo de Thiele = 4 ; Orden de reacción (n) = 1

De	" η " Calculado con el programa	" η " Leída de gráfica (ref. 22)
0.05	0.229183218	0.233
0.30	0.229183218	0.233
1.50	0.229183218	0.233

b1).- Módulo de Thiele = 0.0001 ; Orden de reacción (n) = 2

De	" η " Calculado con el programa	" η " Leída de gráfica (ref. 18)
0.05	0.99999985	0.98
0.30	0.99999985	0.98
1.50	0.99999985	0.98

b2).- Módulo de Thiele = 2 ; Orden de reacción (n) = 2

De	" η " Calculado con el programa	" η " Leída de gráfica (ref. 18)
0.05	.343476896	0.3454
0.30	.343476896	0.3454
1.50	.343476896	0.3454

b3).- Módulo de Thiele = 4 ; Orden de reacción (n) = 2

De	" η " Calculado con el programa	" η " Leída de gráfica (ref. 18)
0.05	0.18819114	0.1875
0.30	0.18819114	0.1875
1.50	0.18819114	0.1875

5.4.4.- COMENTARIOS :

En las tablas anteriores, puede verificarse la reproducibilidad del Factor de Efectividad, para valores iguales de Módulo de Thiele, y diferentes valores de Difusividad Efectiva. Esto indica que el comportamiento es el especificado por la forma normalizada de las ecuaciones de balances de materia y energía.

Al comparar valores del Factor de Efectividad, calculados con el programa y leídos de gráfica, se concluye que hay una muy buena aproximación entre dichos valores. Las diferencias, podrán deberse a los errores de construcción y lectura de gráfica.

En el siguiente Capítulo, se hará una presentación generalizada del potencial de cálculo del sistema propuesto. Y se expondrán algunos ejemplos para mostrar la capacidad de reporte de resultados que tiene el programa.

En uno de los apéndices, se incluye un manual de uso de este programa; el objetivo es guiar al usuario, indicándole como encender la computadora, como utilizar el programa, como utilizar la impresora y finalmente como apagar la computadora.

C A P I T U L O V I

POTENCIAL DE APLICACION DEL SISTEMA PROPUESTO

Dadme una palanca y moveré
el mundo.

----->>> Arquimedes

VI.- POTENCIAL DE APLICACION DEL SISTEMA PROPUESTO

6.1- Introducción

Las aplicaciones posibles del sistema propuesto, se pueden resumir en las siguientes :

- a).- Cálculo del Factor de Efectividad para condiciones y geometría definidas .
- b).- Cálculo del factor de Efectividad y construcción de perfiles de concentración y temperatura (presentación tabular y/o gráfica) , para condiciones y geometría especificadas.
- c).- Análisis de sensibilidad de parámetros :
 - Para analizar el comportamiento de las distintas resistencias (Difusional y Fenómenos de Superficie) .
 - Para cuantificar las perturbaciones que introduce un parámetro específico en el comportamiento de las ecuaciones de balance .

Estas aplicaciones, permiten realizar estudios comparativos de los efectos que sobre el Factor de Efectividad, tienen : la forma geométrica de la partícula , el orden de la reacción (para reacciones de la forma $r = k C^n$), el modelo de rapidez de reacción (incluyendo modelos resultantes que consideran resistencias de Adsorción, Reacción Química y Desorción), el tamaño del gránulo catalítico, el radio de poro (a través de las propiedades efectivas de transporte), la temperatura y la concentración de reactivo en la superficie externa del gránulo(a través de los parámetros del modelo de rapidez de reacción).

Es posible la construcción de las gráficas, frecuentemente reportadas en la bibliografía especializada, mediante el uso de este SISTEMA; por ejemplo, con los resultados que reporte el programa, se pueden construir las gráficas típicas de Factor de Efectividad con respecto al módulo de Thiele para distintos órdenes de reacción , distintas formas geométricas, distintos números de Arrhenius y distintos parámetros de reacción,

Cabe mencionar que este sistema es un excelente auxiliar en el procesamiento de datos experimentales para determinar en forma simultánea Orden de reacción y Factor de Efectividad .Para ello, se dispone de la facilidad de manejo de modelos de rapidez de reacción PARAMÉTRICOS, con la cual se pueden hacer corridas modificando órdenes de reacción o cualquier otro parámetro.

De esta manera, se están cumpliendo los objetivos propuestos al inicio del desarrollo de esta tesis, presentando un SISTEMA COMPUTACIONAL fácil de utilizar y con una gran versatilidad como herramienta, auxiliar en el análisis de procesos catalíticos .

Para concluir éste capítulo, en las siguientes secciones, se presentarán las formas de reporte de resultados , resolviendo ejemplos concretos .

6.2 Aplicación No. 1

Solución al problema de la sección 5.2 (página 94)

Utilizando los datos ya reportados en la sección 5.2. nuevamente se utilizó el sistema propuesto y los resultados que emitió fueron los siguientes :

PRIMER CASO : Diámetro de partícula = 1/8 pulgadas ; $r_p = 4.85E-04$ (gml/s g cat.)
Perfil interno de concentraciones

LONGITUD CARACTERISTICA X/Xmax	CONCENTRACION C/Cmax
0	0.871004
0.0625	0.872440
0.1250	0.873452
0.1875	0.875677
0.2500	0.878956
0.3125	0.883246
0.3750	0.888541
0.4375	0.894844
0.5000	0.902167
0.5625	0.910527
0.6250	0.919941
0.6875	0.930432
0.7500	0.942024
0.8125	0.954744
0.8750	0.968625
0.9375	0.983698
1.0000	1.000000
Xmax = 0.1588	Cmax = 1.8858E-04

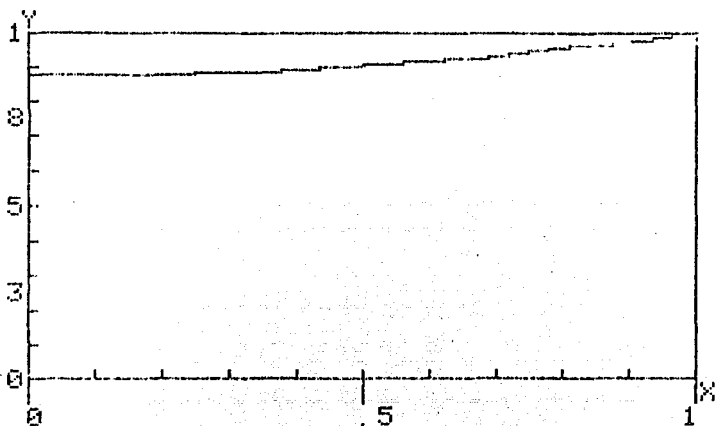
FACTOR DE EFECTIVIDAD

$$\eta = (\text{rapidez observada} / \text{rapidez en la superficie})$$

$$\eta = 0.938061375$$

GRAFICA NORMALIZADA DEL PERFIL DE CONCENTRACION RESPECTO A LA
LONGITUD CARACTERISTICA DE LA PARTICULA CATALITICA.

Diámetro de partícula : 1/8 pulgadas.



TAMANO ESCALA X=1 TAMANO ESCALA Y=1
 L = LONGITUD CARACTERISTICA
 Y1 = CONCENTRACION/CONC. MAXIMA

SEGUNDO CASO : Diámetro de partícula = 1/4 pulgadas ; $r_p = 4.01E-04$ (gal/s g cat.)

Perfil interno de concentraciones

LONGITUD CARACTERISTICA X/Xmax	CONCENTRACION C/Cmax
0	0.62547
0.0625	0.629086
0.1250	0.631648
0.1875	0.637298
0.2500	0.645679
0.3125	0.656748
0.3750	0.670537
0.4375	0.687180
0.5000	0.706811
0.5625	0.729610
0.6250	0.755784
0.6875	0.785576
0.7500	0.819266
0.8125	0.857170
0.8750	0.899649
0.9375	0.947107
1.0000	1.000000

Xmax = 0.3175 Cmax = 1.8858E-04

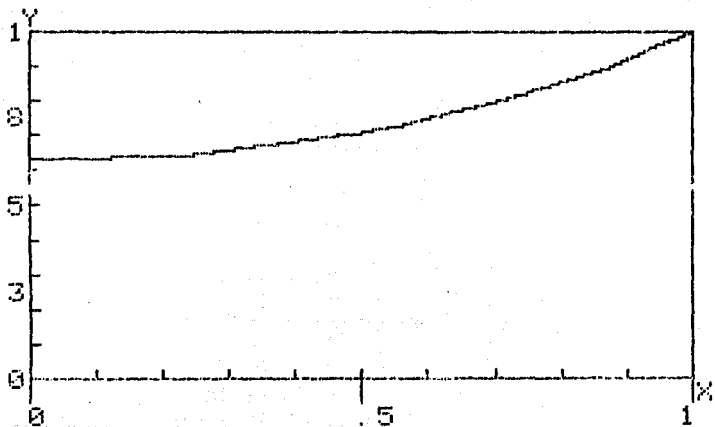
FACTOR DE EFECTIVIDAD

$\eta =$ (rapidez observada / rapidez en la superficie)

$\eta = 0.809997011$

GRAFICA NORMALIZADA DEL PERFIL DE CONCENTRACION RESPECTO A LA LONGITUD CARACTERISTICA DE LA PARTICULA CATALITICA.

Diámetro de partícula : 1/4 pulgadas.



TAMANO ESCALA X=.1 TAMANO ESCALA Y=.1
 X = LONGITUD CARACTERISTICA
 Y = CONCENTRACION/CONC. MAXIMA

OTRO CASO : Diámetro de partícula = 3/8 pulgadas ; $rp = 3.54E-04$ (gmol/s g cat.)

Perfil interno de concentraciones

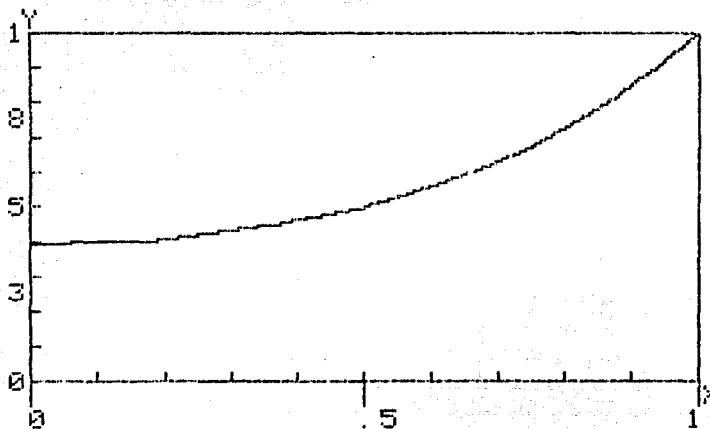
LONGITUD CARACTERISTICA	CONCENTRACION
X/Xmax	C/Cmax
0	0.391981
0.0625	0.396455
0.1250	0.399653
0.1875	0.406757
0.2500	0.417425
0.3125	0.431736
0.3750	0.449958
0.4375	0.472481
0.5000	0.499806
0.5625	0.532556
0.6250	0.571487
0.6875	0.617588
0.7500	0.671705
0.8125	0.735371
0.8750	0.810040
0.9375	0.897532
1.0000	1.000000

Xmax = 0.4762 Cmax = 1.8850E-04

FACTOR DE EFECTIVIDAD

$$\eta = (\text{rapidez observada} / \text{rapidez en la superficie})$$

$$\eta = 0.662935673$$



TAMANO ESCALA X=1 TAMANO ESCALA Y=1
 A = LONGITUD CARACTERISTICA
 Y1 = CONCENTRACION/CONC. MAXIMA

GRAFICA NORMALIZADA DEL PERFIL DE CONCENTRACION RESPECTO A LA
 LONGITUD CARACTERISTICA DE LA PARTICULA CATALITICA.

Diámetro de partícula : 3/8 pulgadas.

6.3.- Aplicación No. 2

Solución al problema de la sección 5.3 (página 96)

Utilizando los datos ya reportados en la sección 5.3, se hizo uso del sistema propuesto y los resultados obtenidos fueron los siguientes :

Perfiles interno de concentración y temperatura		
LONGITUD CARACTERISTICA X/Xmax	CONCENTRACION C/Cmax	TEMPERATURA T/Tmax
0	0.268993	1.0000
0.0625	0.267987	0.9991
0.1250	0.272834	0.9985
0.1875	0.283750	0.9971
0.2500	0.300060	0.9950
0.3125	0.321776	0.9922
0.3750	0.349132	0.9887
0.4375	0.382454	0.9844
0.5000	0.422109	0.9793
0.5625	0.468474	0.9733
0.6250	0.521983	0.9664
0.6875	0.582693	0.9586
0.7500	0.651059	0.9498
0.8125	0.727098	0.9401
0.8750	0.810766	0.9293
0.9375	0.901859	0.9176
1.0000	1.000000	0.9050

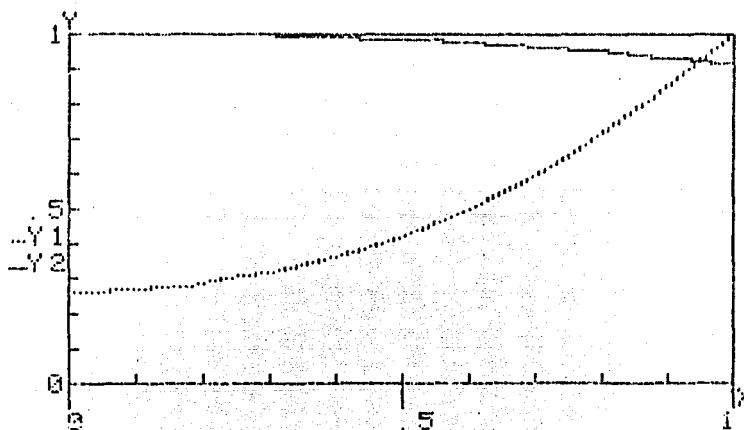
Xmax = 0.93 Cmax = 1.7201E-06 Tmax = 413.2726

FACTOR DE EFECTIVIDAD

$$\eta = (\text{rapidez observada} / \text{rapidez en la superficie})$$

$$\eta = 0.991132072$$

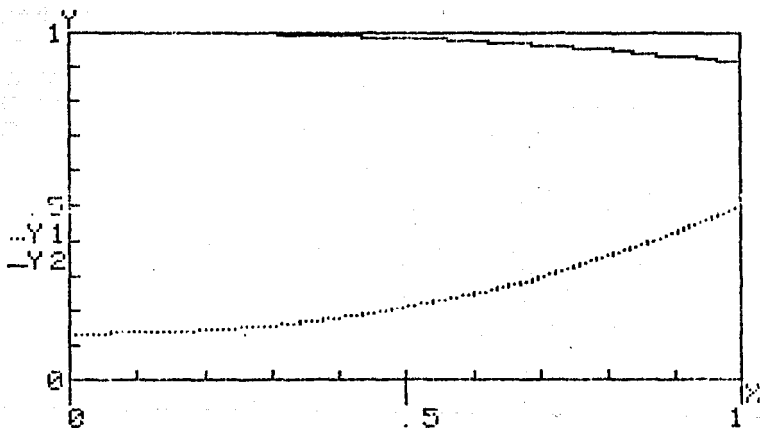
GRAFICA NORMALIZADA DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION Y
TEMPERATURA RESPECTO A LA LONGITUD CARACTERISTICA DE -
LA PARTICULA CATALITICA.



TAMANO ESCALA $x=1$ TAMANO ESCALA $y=1$
 x = LONGITUD CARACTERISTICA
 y_1 = CONCENTRACION/CONC. MAXIMA
 y_2 = TEMPERATURA/TEMP. MAXIMA

GRAFICA NORMALIZADA DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION Y
TEMPERATURA RESPECTO A LA LONGITUD CARACTERISTICA DE -
LA PARTICULA CATALITICA.

Perfil de Concentración dividido entre 2.



TAMAÑO ESCALA X=.1 TAMAÑO ESCALA Y=.1
 X = LONGITUD CARACTERISTICA
 Y1 = CONCENTRACION/CONC. MAXIMA
 Y2 = TEMPERATURA/TEMP. MAXIMA

C A P I T U L O V I I
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Emprendo a formar, con un
libro enano, un varón
gigante, y con breves
periodos, inmortales hechos.
----->>> Baltasar Gracián

VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Una vez concluido este trabajo, se puede mencionar que los objetivos propuestos, fueron cubiertos totalmente y que resulta un material muy valioso tanto desde el punto de vista didáctico, como el de obtención de gráficas para análisis de procesos catalíticos.

Dada la orientación que se le dió a este trabajo, es recomendable su uso como herramienta para la resolución de problemas de la asignatura INGENIERIA QUIMICA VIII, y también es muy útil para la construcción de gráficas de Factor de Efectividad contra Módulo de Thiele para una ecuación dada de rapidez, y las tres geometrías de partículas analizadas. La expresión de la rapidez de reacción, podrá ser de tipo heterogéneo, o Pseudohomogéneo de cualquier orden.

De los dos métodos numéricos estudiados, se detectó una gran lentitud de proceso para el algoritmo de Diferencias Finitas comparado con el método de Reducción de Orden y algoritmo Runge-Kutta de Cuarto orden. Esta circunstancia, nos induce a recomendar el último método.

Las pruebas de convergencias realizadas con ambos métodos, fueron exhaustivas y permitieron definir parámetros multiplicadores de convergencia, éstos están incluidos en los programas correspondientes.

En las pruebas de convergencia, se buscó mejorar el tiempo de proceso, para un resultado esperado de Factor de Efectividad; para ello, fue necesario determinar los perfiles de concentración y temperatura con respecto al radio de la partícula.

Dada la posibilidad de utilizar una sola variable como control de convergencia, en la construcción de perfiles prueba, para localizar los que representasen el comportamiento de la partícula, se seleccionó la concentración como dicha variable de control, para evitar el comportamiento de inestabilidad que pudiese introducir el efecto exponencial de la temperatura. Esto fue posible utilizando la forma algebraica del balance de energía en lugar de utilizar la forma diferencial; con ello, la temperatura se manejó como una función de la concentración y todo el proceso de cálculo, quedó supeditado a un valor supuesto (prueba y error) de tal concentración en la posición más interna del intervalo de análisis del comportamiento de la partícula.

Lo anterior fue muy positivo, ya que los valores de concentración están acotados y controlados por dos mecanismos extremos:

1.- La Reacción Química controla el proceso global (la rapidez de reacción es lenta); la Difusión Interna de reactivos es muy rápida y la concentración en cualquier posición interna del poro, es igual a la concentración en la superficie de la partícula catalítica; esto sugiere suponer como valor interno de la concentración (C_0), el valor de la concentración en la superficie (C_s). $C_0 = C_s$.

2.- La Difusión Interna controla el proceso global (Difusión lenta); la rapidez de Reacción Química es muy grande; implica que además de la lentitud con que los reactivos llegan al interior de la partícula, se consumen rápidamente y la concentración en el centro de la partícula, tiende a cero $C_0 = 0$.

Considerando alternativamente, a estos valores extremos como valores de prueba de C_0 (valor interno de la concentración), es posible, mediante una estrategia de búsqueda, localizar el valor más acorde con el comportamiento esperado de la partícula y obtener finalmente como solución, los perfiles de temperatura y concentración que caracterizan una actividad catalítica.

El programa que finalmente se está anexando como parte escrita en esta tesis, se considera bastante confiable, para ello, se realizarán suficientes pruebas en cuanto a reproducibilidad de valores y sensibilidad de parámetros.

B I B L I O G R A F I A

**El hombre que no comete
errores, hace muy poco en
la vida.**

----->>> Edward J. Phelps

BIBLIOGRAFIA

1

An Luss y M.R. Amudson
On a conjecture of Aris : Proof and Remarks
AIChE Journal
Vol. 13 No. 4
1967

2

Boyce William E., Richard C. DiPrima
Ecuaciones diferenciales y problemas con valor a la frontera
Limusa
3a Ed.
México, 1978

3

Burden Richard I, J. Douglas faires
Análisis Numérico
Grupo Editorial Iberoamerica
3a Ed.
México, 1985

4

Carberry J.J.
Chemical and Catalytic Reaction Engineering
McGraw-Hill
1a Ed.
U.S.A. , 1976

5

Carnahan Brice, H.A. Luther, James O. Wilkes
Applied Numerical Methods
John Wiley & Sons, Inc.
1a Ed.
U.S.A. , 1969

6

Ch. Wang and J.M. Smith
Tortuosity Factors for Diffusion in Catalyst Pellets
AIChE Journal
Vol. 29 No. 1
1983

7

Communication
Effectiveness factors with surface diffusion
I & C Fundamentals
Vol. 4 No. 1
1965

8

Communication
 Transverse Diffusion in Catalyst Pores
 I & E C Fundamental
 Vol. 5 No. 1
 1966

9

Communication
 Effectiveness Factors in Bidispersed Catalysts :
 The General nth Order Case
 Chemical Engineering Science
 Vol. 36 Pag. 943-945
 1981

10

D. S. Scott and F.A.L. Dullien
 Diffusion of Ideal Gases in Capillaries and Porous Solids
 AIChE Journal
 Vol. 8 No.1
 1962

11

Fairbanks D. and C.R. Wilke
 Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures
 Industrial and Engineering Chemistry
 Vol. 42 No. 3
 1958

12

Gulsen Dogu and J.M. Smith
 A Dynamic Method for Catalyst Diffusivities
 AIChE Journal
 Vol. 21 No. 1
 1975

13

Kenneth B. Bischoff
 Effectiveness Factors for General Reaction Rate Forms
 AIChE Journal
 Vol. 11 No. 2
 1965

14

Knudsen C.W., G. W. Roberts and C.M. Satterfield
 Effect of Geometry on Catalyst Effectiveness Factor
 I & E C Fundamental
 Vol. 5 No. 3
 1966

15

Levenspiel Octave
Chemical Reaction Engineering
John Wiley & Sons, Inc.
2a Ed.
U.S.A. . 1972

16

M. Raja Rao and J.M. Smith
Diffusion and Reaction in Porous Glass
AIChE Journal
Vol. 10 No. 3
1964

17

M. Wakao, S. Otani and J.M. Smith
Significance of Pressure Gradients in Porous Materials :
Part I . Diffusion and Flow in fine Capillaries
Part II . Diffusion and Flow in Porous Catalysts
Part III . Effect of Pressure Gradients on the effectiveness of
Porous Catalysts
AIChE Journal
Vol. 11 No. 3
1965

18

Rase Howard, F.
Chemical Reactor Design For Process Plants
John Wiley & Sons
U.S.A., 1977

19

Beid R.C., J.H. Prausnitz, & T.K. Sherwood
The Properties of gases and liquids
McGraw-Hill
3a Ed.
N.Y. . 1977

20

Beyes Sebastian y Klaus F. Jensen
Estimation of effective transport coefficients in porous solids
based on percolation concepts
Chemical Engineering Science
Vol. 40 No. 9
1985

21

Satterfield C.M.
Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis
Massachusetts Institute of Technology Press.
Cambridge, Mass., 1970.

22

Smith J.M.
Chemical Engineering Kinetics
McGraw-Hill
3a Ed.
USA , 1981

23

Thiele K. W.
Relation between Catalytic Activity and Size of Particle
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 31 NO. 7
1939

24

Walker, P.L. , Jr. F. Rusinko et al
Advances in Catalysis
Vol. XI
1959

25

Wheeler A., W.G. Frankenburg et al.
Advances in Catalysis
Academic Press, Inc. Vol.III
New York, 1951

A N E X O S

Lo que hagas sin esfuerzo y
con presteza, durar no puede,
ni tener belleza.

-----)) Plutarco

ANEXO I

NOMENCLATURA

El significado de la nomenclatura se trató generalmente a lo largo del presente trabajo. Sin embargo, este anexo trata de ser una ayuda para consulta rápida en la simbología.

Se pueden usar las unidades descritas o cualquier otro juego de unidades siempre y cuando se sea consistente.

SIMBOLO	DESCRIPCION	UNIDADES	
		Sist. C.G.S.	Sist. Inglés
a	radio del capilar	cm	pies
\bar{a}	radio medio de poros	cm	pies
a ₁ , a ₂ , ...	coeficientes de combinación lineal		
C	concentración	gmol/cm ³	lbmol/pie ³
C _o	concentración en el centro de la partícula	gmol/cm ³	lbmol/pie ³
d	diferencial		
D _o	coeficiente de difusión ordinaria o de bulto	cm ² /s	pie ² /s
D _e	difusividad efectiva	cm ² /s	pie ² /s
D _n	coeficiente de difusión Knudsen	cm ² /s	pie ² /s
D _s	densidad de la fase sólida	g/cm ³	lb/pie ³
E _p	porosidad		
f	función		
F(V)	vector del sistema de ecuaciones		
QH	calor de reacción	cal/gmol	Btu/lbmol
J(V)	matriz jacobiana del sistema		
K _B	constante de Boltzman	erg/ ^o K moléc.	
K _e	conductividad térmica efectiva	cal/cm s ^o C	Btu/pie s ^o F
M, M	peso molecular	g/gmol	lb/lbmol
N	flujo molar	gmol/s	lbmol/s
N _i	número de iteraciones		
P	presión	dinas/cm ²	
Q	rapidez de calor transferido	cal/s cm ²	Btu/lb pie ²
r	radio de la partícula	cm	pie
R	radio de la partícula	cm	pie
S _a	área superficial	cm ² /g cat.	pie ² /lb cat.
T	temperatura	^o K	^o F
t	tiempo	seg	seg
TOL	tolerancia		
\bar{v}	velocidad promedio de translación molecular	cm/s	pie/s
V _o	volumen por mol	cm ³ /gmol	pie ³ /lbmol
V _p	volumen de poro por gramo de catalizador	cm ³ /g cat.	pie ³ /g cat.
ΔV	diferencia del vector calculado, al supuesto		

SIMBOLO	DESCRIPCION	UNIDADES	
		Sist. C.G.S.	Sist. Inglés
x	longitud del capilar	cm	pie
x,y,z	dimensiones del paralelepipedo rectangular	cm	pie
y	fracción mol		
z	altura de la partícula catalítica	cm	pie
α	parámetro que depende de los flujos de A y B		
σ_A, E_{A_0}	constantes de Lennard-Jones		
σ_B	módulo de Thiele		
λ	trayectoria libre media de moléculas gaseosas	cm	pies
η	factor de efectividad		
\int	integral de colisión		
τ	constante 3.141592..		
ρ	densidad	g/cm ³	lb/pie ³
μ	diámetro molecular	cm	pies
τ	factor de tortuosidad		

SUBINDICES

SIMBOLO	DESCRIPCION
0	condiciones calculadas en el centro
A	reactivo A
B	producto B
C	núcleo que no ha intervenido en la reacción
e	propiedad efectiva
H	macroporos
h	microporos
N	condiciones calculadas en la superficie
p	partícula
s	condiciones evaluadas en la superficie
T	total

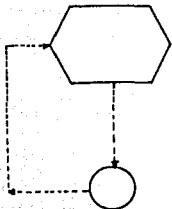
SIMBOLOGIA DE LOS DIAGRAMAS DE FLUJO



Inicio o final del programa



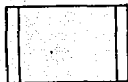
Entrada de datos



Circuito de cálculo



Condicionamiento



Subrutina



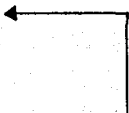
Salida de Resultados



Conector



Asignación o reemplazo



Transferencia de Control

ANEXO 11

METODO DE CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR

Para presiones y temperaturas moderadas la ecuación de Chapman-Enskog es adecuada para evaluar el coeficiente de difusividad:

$$D_b = 0.001858 \frac{T^{3/2}}{P_r \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

Ec. A2.1

donde :

T temperatura en °K

P_r presión total de la mezcla gaseosa en atm

M_A , M_B pesos moleculares de los gases A y B

PROCEDIMIENTO

1. De la tabla A2.1 encontrar los parámetros ϵ/K_m y σ

2. Calcular σ_{AB} de ec. A2.2 y ϵ_{AB} de ec. A2.3

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$$

Ec. A2.2

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2}$$

Ec. A2.3

Para aquellos gases que no se encuentren disponibles los parámetros σ_{AB} y ϵ_{AB} pueden aproximarse con :

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3}$$

Ec. A2.4

$$\frac{K_m T}{\epsilon} = 1.30 \frac{T}{T_C}$$

Ec. A2.5

Los valores de V_b se calculan adicionando los incrementos de volumen para cada átomo hasta construir la molécula (ley de Kopp), los incrementos se encuentran en la tabla A2.2.

El factor integral de colisión Ω_{AB} está tabulado como una función de $K_m T / \epsilon_{AB}$ en la tabla A2.3.

Con estos datos aplicados a la ecuación A2.1 pueden estimarse los coeficientes de difusividad binaria para cualquier gas.

Otras alternativas pueden encontrarse en la referencia (Reid-Praunitz & Sherwood).

TABLA A2.1

CONSTANTES DE LENNARD-JONES Y PROPIEDADES CRITICAS

Compuesto	Peso molecular	Parámetros de Lennard-Jones		Constantes Críticas		
		σ (Å)	ϵ/K_B (°K)	T_c (°K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ /gmol)
Aire	28.97	3.617	97.0	132.0	36.4	86.6
Ar	39.944	3.418	124.0	151.0	48.0	75.2
Br ₂	159.83	4.260	520.0	584.0	102.0	144.0
C ₂ H ₂	26.04	4.221	185.0	309.5	61.6	113.0
C ₂ H ₄	28.05	4.232	205.0	282.4	50.0	124.0
C ₂ H ₆	30.07	4.418	230.0	305.4	48.2	140.0
C ₂ H ₂	52.04	4.38	339.0	400.0	59.0
C ₂ H ₆	42.08	365.0	45.5	101.0
C ₂ H ₆	44.09	5.061	254.0	370.0	42.0	200.0
C ₂ H ₆	78.11	5.270	440.0	562.6	48.6	260.0
C ₂ H ₁₂	84.16	6.093	324.0	553.0	40.0	300.0
CCl ₄	153.84	5.881	327.0	445.4	45.0	276.0
Cl ₂	70.91	4.115	357.0	417.0	76.1	124.0
CO	28.01	3.590	110.0	133.0	34.5	93.1
CO ₂	44.01	3.996	190.0	304.2	72.9	94.0
COS	60.08	4.13	335.0	378.0	61.0
CS ₂	76.14	4.430	480.0	552.0	70.0	170.0

CONSTANTES DE LENNARD-JONES Y PROPIEDADES CRÍTICAS

cont...

Compuesto	Peso molecular	Parámetros de Lennard-Jones		Constantes Críticas		
		σ (Å)	ϵ/K (°K)	T_c (°K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ /gmol)
CH ₂ Cl ₂	84.94	4.759	406.0	510.0	60.0
CH ₂ Cl	50.49	3.375	855.0	416.3	65.9	143.0
CH ₄	16.04	3.822	137.0	190.7	45.8	99.3
CHCl ₃	119.39	5.430	327.0	536.6	54.0	240.0
F ₂	38.00	3.653	112.0
H ₂	2.016	2.915	30.0	33.3	12.8	65.0
He	4.003	2.576	10.2	5.26	2.26	57.8
1-C ₆ H ₁₄	58.12	5.341	313.0	408.1	36.0	263.0
I ₂	253.82	4.982	550.0	800.0
Kr	83.8	3.61	190.0	209.4	54.3	92.2
n-C ₆ H ₁₄	58.12	425.2	37.5	255.0
n-C ₆ H ₁₂	72.15	5.769	345.0	469.0	33.3	311.0
n-C ₆ H ₁₀	86.17	5.909	413.0	507.9	29.9	368.0
n-C ₇ H ₁₆	100.20	540.2	27.0	426.0
n-C ₈ H ₁₈	114.22	7.451	320.0	569.4	24.6	485.0
n-C ₁₀ H ₂₂	128.25	595.0	22.5	543.0
N ₂	28.02	3.601	91.5	126.2	33.5	90.1
N ₂ O	44.02	3.879	220.0	309.7	71.7	96.3
Ne	20.183	2.789	35.7	44.5	26.9	41.7
NO	30.01	3.470	119.0	180.0	64.0	57.0
O ₂	32.00	3.433	113.0	154.4	49.7	74.4
O ₃	48.00	260.0	67.0	89.4

CONSTANTES DE LENNARD-JONES Y PROPIEDADES CRÍTICAS

cont...

Compuesto	Peso molecular	Parámetros de Lennard-Jones		Constantes Críticas		
		σ (°A)	E/KB (°K)	T_c (°K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ /gmol)
SO ₂	64.07	4.290	252.0	430.7	77.90	122.0
Xe	131.3	4.055	229.0	289.8	58.0	118.8

TABLA A2.2

INCREMENTOS DE VOLUMEN PARA ESTIMAR EL VOLUMEN MOLECULAR AL PONTO DE EBULLECIÓN NORMAL

TIPO DE ATOMO EN LA MOLECULA	INCREMENTO DE VOLUMEN (cm ³ /gmol)
Carbono	14.8
Cloro, terminal como R-Cl	21.6
Cloro, medio como -CHCl-	24.6
Flóor	8.7
Helio	1.0
Hidrógeno	3.7
Mercurio	15.7
Nitrógeno en aminas primarias	10.5
Nitrógeno en aminas secundarias	12.0
Oxígeno en cetonas y aldehídos	7.4
Oxígeno en metil-ésteres y éteres	9.1
Oxígeno en etil-ésteres y éteres	9.9
Oxígeno en ésteres y éteres ligeros	11.0

INCREMENTOS DE VOLUMEN PARA ESTIMAR EL VOLUMEN MOLECULAR AL PUNTO DE EBULLICION NORMAL
cont...

TIPO DE ATOMO EN LA MOLECULA	INCREMENTO DE VOLUMEN (cm ³ /gmol)
Oxigeno en ácidos	12.0
Oxigeno unido a S, P o N	8.3
Fósforo	27.0
Azufre	25.6
Compuestos orgánicos cíclicos	
3 átomos en el anillo	-6.0
4 átomos en el anillo	-8.5
5 átomos en el anillo	-11.5
6 átomos en el anillo	-15.0
Naftaleno	-30.0
Antraceno	-47.5

TABLA A2.3

VALORES DE Ω_{RD} PARA EL CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIVIDAD POR EL MODELO DE LENNARD-JONES.

$K_B T / E_{RD}$	Ω_{RD}	$K_B T / E_{RD}$	Ω_{RD}
0.30	2.662	2.0	1.075
0.35	2.476	2.5	1.000
0.40	2.318	3.0	0.949
0.45	2.184	3.5	0.912
0.50	2.066	4.0	0.884

VALORES DE Ω_{AB} PARA EL CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIVIDAD POR EL MODELO DE LEONARD-JONES.
CONT...

$K_B T / E_{AB}$	Ω_{AB}	$K_B T / E_{AB}$	Ω_{AB}
0.55	1.966	5.0	0.842
0.60	1.877	7.0	0.790
0.65	1.798	10.0	0.742
0.70	1.729	20.0	0.664
0.75	1.667	30.0	0.623
0.80	1.612	40.0	0.596
0.85	1.562	50.0	0.576
0.90	1.517	60.0	0.560
0.95	1.476	70.0	0.546
1.00	1.439	80.0	0.535
1.10	1.375	90.0	0.526
1.20	1.320	100.0	0.513
1.30	1.273	200.0	0.464
1.40	1.233	300.0	0.436
1.50	1.198	400.0	0.417
1.75	1.128

ANEXO III

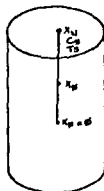
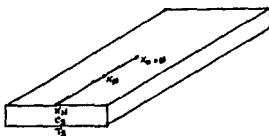
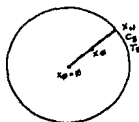
GUIA DEL USUARIO

El programa propuesto tiene la finalidad de resolver problemas típicos de catálisis donde se quiere calcular el factor de efectividad y los perfiles de concentración y temperatura para partículas catalíticas de geometría definida, (esferas, cilindros y paralelepípedos rectangulares).

Los datos requeridos son :

Propiedades de la partícula

- Densidad (Dp)
- Intervalo donde se evaluarán los perfiles (X_m, X_m), donde: X_m es un punto de la superficie de la partícula, y X_m puede ser un punto en el centro o cualquier otro punto entre el centro y la superficie .



Propiedades del sistema:

- Difusividad efectiva (De)
- Concentración en la superficie (C_s)

y si el proceso es no isotérmico, se requieren además los siguientes datos:

Propiedades de la partícula:

- Conductividad térmica efectiva (K_m)

Propiedades del sistema :

- Temperatura en la superficie (T)
 - Calor de reacción, con signo negativo para reacción exotérmica y sin signo para reacción endotérmica.
 - Ecuación de rapidez de reacción (F(C,T))
- Para ambos procesos isotérmico y no isotérmico se requiere expresar la ecuación de rapidez de reacción como una función de C(I) y de C(I),T(I) respectivamente. El subíndice indica que la concentración y temperatura se evaluarán por pequeños intervalos. La ecuación de rapidez de reacción se debe escribir en notación BASIC

Ejemplos de ecuaciones de rapidez de reacción:

Caso isotérmico :

$$F(C,T) = 4.32E-5 * C(I)^{0.85}$$

Caso no isotérmico :

$$F(C,T) = 5.415E-3 * \text{EXP}(-15000/T(I)) * C(I)^{0.5}$$

La ecuación puede ser tan compleja como la de un modelo LHHW , pero siempre debe respetarse la notación de C(I) y T(I) para concentración y temperaturas respectivamente.

PASOS A SEGUIR

I. ENCENDIDO DEL MICROCOMPUTADOR APPLE IIe

- 1.1 Introducir el disco en la unidad correspondiente.
- 1.2 Cerrar compuerta.
- 1.3 Encender monitor mediante el interruptor que se encuentra en la esquina superior derecha.
- 1.4 Encender procesador del interruptor que se encuentra en la parte posterior izquierda.
- 1.5 Esperar a que se termine de cargar el programa de presentación (cuando se apague la luz roja de la unidad de disco).

II. USO DEL PROGRAMA

- 2.1 Oprimir cualquier tecla para entrar al menú principal.
- 2.2 Se selecciona la opción de técnica numérica, (presionar 1 ó 2).
- 2.3 Se selecciona tipo de proceso, (presionar 1, 2 ó 3).
- 2.4 Se selecciona tipo de geometría (presionar 1, 2 ó 3).
- 2.5 Teclee la ecuación de rapidez de reacción $F(C, T)$.
- 2.6 Suministre los datos (C_s, X_w, X_w, D_p y D_e) en el orden que se vaya requiriendo.
- 2.7 Si su proceso fué no isotérmico, suministrar T_s , K_e y dH .
- 2.8 Espere a que el programa de sus resultados, mientras el programa corre, en pantalla aparecerán : el número de iteración, el máximo error permisible, error en concentración y el error en temperatura (si su proceso fué no isotérmico). Cuando termine de correr el programa en pantalla aparecerá la tabla de los perfiles de concentración y temperatura.
- 2.9 Si desea imprimir el perfil verifique que la impresora esté preparada con papel y encendida, si es así oprima simultáneamente (Ctrl) (P).
- 2.10 Oprima cualquier tecla y se obtendrá el factor de efectividad, oprima la tecla (RETURN) para ver las gráficas de los perfiles.

III. APAGADO DEL MICROCOMPUTADOR APPLE IIe.

- 3.1 Abrir compuerta de la unidad de disco y sacar el disco.
- 3.2 Apagar monitor.
- 3.3 Apagar procesador.

PRECAUCIONES:

- Siempre que se esté interactuando con la unidad de disco, es importante, no abrir la compuerta para sacar el disco, mientras la unidad esté trabajando (luz roja encendida).

ANEXO IV

MODULO DE THIELE

Para definir el módulo de Thiele para una partícula catalítica, con una geometría específica, es necesario conocer la ecuación de balance de materia y energía así como la ecuación de rapidez de reacción.

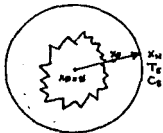
En el presente anexo se hará el análisis para ecuaciones de rapidez de la forma : $R_p = K C^n$

ESFERA

La ecuación de balance de materia para partículas catalíticas esféricas es:

$$\frac{d^2C}{dx^2} + 2 \frac{dC}{x dx} - \frac{R_p}{D_m} f(C, T) = 0$$

Ec. A4.1



Normalizando la ecuación A4.1 y denotando con x^* las nuevas variables adimensionales:

$$C^* = \frac{C}{C_s}$$

Ec. A4.2

$$x^* = \frac{x}{R_p}$$

Ec. A4.3

$$\frac{dC}{dx} = \frac{d(C^* C_s)}{dx} = C_s \frac{dC^*}{dx}$$

Ec. A4.4

$$\frac{dx}{dx^*} = R_p \quad \text{por lo tanto} \quad dx = R_p dx^*$$

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_s}{R_p} \left(\frac{dC^*}{dx^*} \right)$$

Ec. A4.5

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \frac{d}{dx} \left(C_m \frac{dC}{dx} \right) + \frac{C_m}{x_m} \frac{d}{dx} \left(\frac{dC}{dx} \right) - \frac{C_m}{x_m^2} \left(\frac{d^2 C}{dx^2} \right)$$

Ec. A4.6

sustituyendo en la ec. A4.1 y con la ecuación de rapidez $F(C,T) = K C^n$:

$$\frac{C_m}{x_m^2} \left(\frac{d^2 C}{dx^2} \right) + \frac{2}{x_m} \frac{C_m}{x_m} \frac{dC}{dx} - \frac{D_m}{D_m} K C^{n+1} C_m^{n-1} = 0$$

multiplicando por x_m^2 / C_m

$$\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dC}{dx} - \frac{D_m}{D_m} K x_m^2 C^{n+1} C_m^{n-1} = 0$$

Ec. A4.7

De la relación volumen/área para esfera que es igual a $\frac{4/3 \pi x_m^3}{4\pi x_m^2} = \frac{x_m}{3}$

Sustituyendo en el grupo de constantes del tercer término de la ecuación A4.7 la relación volumen/área por x_m resulta :

$$\frac{D_p}{D_e} K \frac{x_m}{9} C_m^{n-1}$$

y este número es el cuadrado del módulo de Thiele (Φ^2), por lo tanto :

$$\Phi = \frac{x_m}{3} \sqrt{\frac{D_p}{D_e} K C_m^{n-1}}$$

Ec. A4.8

Este es el módulo de Thiele para partícula catalítica de geometría esférica y ecuación de rapidez de reacción de la forma : $R_p = K C^n$

La ecuación de balance de materia (ec. A4.1) en función del módulo de Thiele es :

$$\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dC}{dx} - \frac{9 \Phi^2}{x_m^2} C^n = 0$$

Ec. A4.9

CILINDRO

CASO :

Predomina transferencia en dirección radial.

La ecuación de balance de materia para partículas catalíticas cilíndricas y transferencia radial es:

$$\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dC}{dx} - \frac{\rho}{D_m} f(C,T) = 0$$

Ec. A4.10

Volumen de la partícula $\pi x_p^2 h$ Área perpendicular a la dirección de transferencia $2 \pi x_p h$

Normalizando y resolviendo con la misma metodología que para la geometría anterior, resulta :

$$\frac{d^2C^*}{dx^{*2}} + \frac{1}{x^*} \frac{dC^*}{dx^*} - \frac{\rho}{D_m} x_p^2 K C^{*m} C_p^{n-1} = 0$$

Ec. A4.11

De la relación volumen/área para cilindro $\frac{\pi x_p^2 h}{2 \pi x_p h} = \frac{x_p}{2}$ Sustituyendo en el grupo de constantes del tercer término de la ecuación A4.11 la relación volumen/área por x_p resulta :

$$\frac{D_p}{D_m} K \frac{x_p^2}{4} C_p^{n-1}$$

y este número es el cuadrado del módulo de Thiele ($\bar{\Phi}^2$), por lo tanto :

$$\bar{\Phi} = \frac{r_p}{2} \sqrt{\frac{D_p K C_s^{n-1}}{D_e}}$$

Ec. A4.12

Este es el módulo de Thiele para partícula catalítica de geometría cilíndrica, transferencia predominantemente radial y ecuación de rapidez de reacción de la forma : $R_p = K C^n$

La ecuación de balance de materia (ec. A4.10) en función del módulo de Thiele es :

$$\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dC}{dx} - \frac{4 \bar{\Phi}^2}{r_p^2} C^n = 0$$

Ec. A4.13

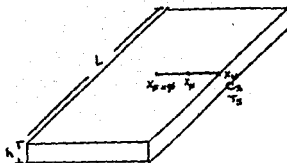
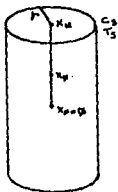
CASO :

Predomina transferencia en dirección axial

El mismo análisis corresponde también a la geometría de paralelepípedo rectangular cuando se tiene transferencia unidireccional, ya que la ecuación de balance de materia es la misma para ambos.

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \frac{\rho_r}{D_m} f(C,T) = 0$$

Ec. A4.14



Volumen de la partícula cilíndrica : $(\pi R_m^2) (2 x_m)$

Área perpendicular a la dirección de transferencia considerando que hay difusión en ambas caras : $2 \pi R_m^2$

Volumen de la partícula en forma de placa : $2 x_m L h$

Área perpendicular a la dirección de transferencia considerando que hay difusión en ambas caras : $2 L h$

Normalizando y resolviendo con la misma metodología que para la geometría esférica, resulta :

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \frac{\rho_r}{D_m} x_m^2 K C^{n-1} C_b^{1-n} = 0$$

Ec. A4.15

De la relación volumen/área para la placa y el cilindro (difusión axial) $\frac{2 x_m L h}{2 L h} = \frac{(\pi R_m^2) (2 x_m)}{2 \pi R_m^2}$

Sustituyendo en el grupo de constantes del tercer término de la ecuación A4.15 la relación volumen/área por x_0 resulta :

$$\frac{D_p}{D_m} K x_0^2 C_0^{n-1}$$

y este número es el cuadrado del módulo de Thiele (Φ^2), por lo tanto :

$$\Phi = x_0 \sqrt{\frac{D_p}{D_m} K C_0^{n-1}}$$

Ec. A4.16

Este es el módulo de Thiele para partícula catalítica de geometría cilíndrica, transferencia predominantemente axial o para partícula en forma de placa, difusión unidireccional y ecuación de rapidez de reacción de la forma : $R_p = K C^n$

La ecuación de balance de materia (ec. A4.14) en función del módulo de Thiele es :

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \frac{\Phi^2}{x_0^2} C^n = 0$$

Ec. A4.17