



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

**Modelamiento de un Reactor Tubular Adiabatico
de Lecho Fijo.**

Sustentante:

TRISTAN ESPARZA ISUNZA

Carrera:

INGENIERO QUIMICO



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 esta 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.

PRESIDENTE.

CLAUDIO A. AGUILAR MARTINEZ.

VOCAL.

MARIO VIZCARRA MENDOZA.

SECRETARIO.

MANUEL VAZQUEZ ISLAS.

1° SUPLENTE.

CARLOS GUSMAN DE LAS CASAS.

2° SUPLENTE.

GERARDO RODRIGUEZ ALONSO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

ASESOR.

Mario Vizcarras L.

MARIO VIZCARRA MENDOZA.

SUSTENTANTE.

Tristan Esparza Isunza.

TRISTAN ESPARZA ISUNZA.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

INDICE GENERAL.

INTRODUCCION	1
I. DISEÑO DE REACTORES CATALITICOS DE LECHO FIJO	3
I.1 Construcción y operación	4
I.2 Reactores tubulares adiabáticos	5
I.3 Diseño y modelos	8
I.3.1 Modelos cuasi-continuos	9
I.3.2 Modelos pseudo-homogéneos	10
I.3.3 Modelos heterogéneos	12
I.3.4 Modelos de etapas finitas	13
II. TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA EN REACTORES ADIABATICOS DE LECHO FIJO	16
II.1 Tasa global de reacción	17
II.2 Transporte intra-reactor	17
II.2.1 Dispersión radial de masa	19
II.2.2 Dispersión axial de masa	19
II.2.3 Conductividad térmica efectiva	20
II.2.4 Conductividad térmica efectiva axial	22
II.2.5 Conductividad térmica efectiva radial	23
II.3 Transporte interfase	25
II.3.1 Transporte de masa externo	26

II.3.2	Transporte de calor externo	27
II.4	Transporte intrafase	30
II.4.1	Factor de efectividad isotérmico	31
II.4.2	Factor de efectividad no isotérmico	32
III.	MODELO GENERAL PARA EL DISEÑO DE REACTORES QUIMICOS	37
III.1	Modelo de Flujo Pistón	41
III.2	Modelo unidimensional con Dispersión axial de calor y masa (RTDA)	43
IV.	SOLUCION NUMERICA DE ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS	51
IV.1	Problema de valor inicial	53
IV.2	Problema de valor a la frontera no lineal	54
IV.3	Métodos de Runge-Kutta	56
IV.4	Método de diferencias finitas	66
IV.5	Procedimiento de solución del modelo RTDA	72
V.	RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	74
	APENDICE A. DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS	97
	APENDICE B. PROGRAMAS DE COMPUTADORA	103
	NOTACION	117
	NOTAS	121
	BIBLIOGRAFIA	126

INTRODUCCION

(El reactor es la parte fundamental de todo proceso químico, ya que en el se lleva a cabo la transformación de reactivos relativamente baratos a productos de mayor valor. El objetivo de este trabajo, es el de llevar a cabo un análisis teórico del efecto que tienen los parámetros de la alimentación (concentración, temperatura y velocidad de flujo), sobre el comportamiento de un reactor adiabático de lecho fijo.) El análisis teórico reproduce las condiciones bajo las cuales Hlavacek y Votruba (1), llevaron a cabo un estudio experimental para la reacción de oxidación de monóxido de carbono en un reactor adiabático de lecho fijo. Los datos cinéticos utilizados en este trabajo, son los reportados por éstos investigadores.

(El análisis teórico se hizo en base a dos modelos que son: el modelo ideal de flujo pistón heterogéneo, y el modelo unidimensional heterogéneo con dispersión axial de calor y masa. El uso de modelos heterogéneos se debe a que en lechos empacados, los fenómenos de transporte de calor y masa son de tal importancia, que el trabajo de modelamiento puede ser inútil si se desprecian sus efectos. Como es de esperarse, la complejidad del modelo varía con las consideraciones hechas sobre el régimen de flujo, y sobre mecanismos de transporte de calor y masa.)

Por lo apuntado anteriormente, (se consideró importante incluir en este trabajo, una breve descripción sobre el diseño, operación, modelamiento, y fenómenos de transporte de masa y calor en reactores adiabáticos de lecho fijo.

[La metodología general que se siguió] para el desarrollo - del trabajo [es la siguiente:

- a).- Se obtuvo información del trabajo experimental llevado a cabo por Votruba y Hlavacek sobre la oxidación de monóxido de carbono en un reactor tubular adiabático de lecho fijo.
- b).- Se desarrollo un modelo matemático general para un reactor de este tipo y, posteriormente, se simplificó para obtener los -- dos modelos tratados en el trabajo.
- c).- Se llevo a cabo la solución numérica de los modelos^{del}] y se compararon los resultados teóricos con los experimentales.

La solución numérica de el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo se llevo a cabo por el método de Runge-Kutta de 4° orden cuya descripción se da en el capítulo IV. Por su parte, [la solución numérica del modelo heterogéneo con Dispersión axial de masa y calor, se llevo a cabo por el método de diferencias finitas. La base del método, el desarrollo de las ecuaciones de diferencias y el procedimiento de solución, esta dado tambien en el capítulo IV.]

Finalmente, en el capítulo V se lleva a cabo la comparación de los resultados numéricos y experimentales. [El análisis de dicha comparación, condujo a la conclusión de que el modelo de Dispersión axial, es más adecuado que el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo para describir el comportamiento del reactor.]

I.- DISEÑO DE REACTORES CATALITICOS DE LECHO FIJO

El diseño de un reactor químico determina las dimensiones del recipiente que se requiere para obtener una cantidad especificada de producto, así como las condiciones de operación (Temperatura, presión y composición de la mezcla reaccionante), en todos los puntos del reactor. Existen dos formas esenciales para diseñar reactores de lecho fijo: La primera, debida a Wilhelm (3). es llamada un diseño a priori y se basa en la extrapolación de datos de laboratorio (expresiones de velocidad de reacción, transferencia de calor y masa, etc), a planta piloto o escala industrial. En la segunda forma, llamada diseño a posteriori, los fenómenos predichos por un modelo son verificados experimentalmente. Si el modelo está basado en datos de laboratorio y de planta piloto, se pueden interpolar y extrapolar ligeramente las variables de operación sin serios errores (4). Un Modelo confiable para el diseño a priori de un reactor se desarrolla de la siguiente manera:

- i).- Se lleva a cabo un análisis experimental de las variables que afectan el comportamiento del reactor.
- ii).- Se lleva a cabo un análisis teórico de dichas variables mediante modelos matemáticos y correlaciones empíricas que describen el comportamiento del reactor.
- iii).- Se comparan los resultados obtenidos experimentalmente con los resultados teóricos, y se analiza la correspondencia del modelo con la realidad.

iv).- Una vez comparada la correspondencia del modelo, se puede utilizar éste para el diseño y control del reactor en planta piloto y posteriormente a escala comercial.

El uso de modelos heterogéneos se debe a que en lechos empacados, los fenómenos de transporte de masa y calor son de tal importancia, que el trabajo de modelamiento puede ser inútil si se desprecian sus efectos.

I.1 CONSTRUCCION Y OPERACION

Los reactores catalíticos de lecho fijo consisten de uno o más tubos empacados en partículas de catalizador, generalmente operados en posición vertical. El lecho empacado es un conjunto de partículas ubicadas caóticamente dentro del tubo, que son bañadas por el fluido reaccionante que fluye alrededor de las mismas y a través de los espacios vacíos. Las partículas catalíticas pueden tener una gran variedad de formas. En algunos casos, particularmente con catalizadores metálicos tales como platino, en lugar de usar partículas simples se utilizan alambres de metal en forma de mallas.

La complejidad del problema de diseño depende principalmente de la variación de temperatura en el reactor. Para conocer el efecto de variaciones de temperatura, es necesario conocer las características de la transferencia de calor en lechos fijos. Debido a la necesidad de adicionar o remover calor del reactor, algunas veces puede no ser posible usar un tubo simple de diámetro --

grande empaçado con catalizador, y en este caso, el reactor puede estar formado por varios tubos arreglados dentro de un cuerpo simple como se muestra en la fig. 1.1.

El problema de decidir que tan grande deberá ser el diámetro del tubo, y por lo tanto cuantos tubos son necesarios para alcanzar una producción dada, es muy importante en el diseño de reactores catalíticos de lecho fijo. [De lo anteriormente expuesto se puede deducir que, cualquiera que sea la forma implementada para llevar a cabo la transferencia de energía a través de las paredes del reactor, se debe cumplir el objetivo de prevenir excesos de temperatura o mantener un nivel requerido de la misma.] Hay muchas ventajas de poder ejercer un control adecuado sobre la temperatura de operación del reactor, por ejemplo, el control de la temperatura previene la formación de productos indeseables, la disminución de la actividad del catalizador, la sinterización, la disminución de la vida del catalizador, etc. Otros factores tales como las propiedades físicas del equipo, también pueden requerir niveles limitantes de temperatura.

Otro problema muy importantes que se presenta durante la operación de lechos empaçados catalíticos, es la regeneración del catalizador para reestablecer su actividad. Esta es una de las razones por las cuales algunos procesos pueden resultar no económicos.

I.2 REACTORES TUBULARES ADIABATICOS

La operación adiabática en reactores tubulares, se puede -

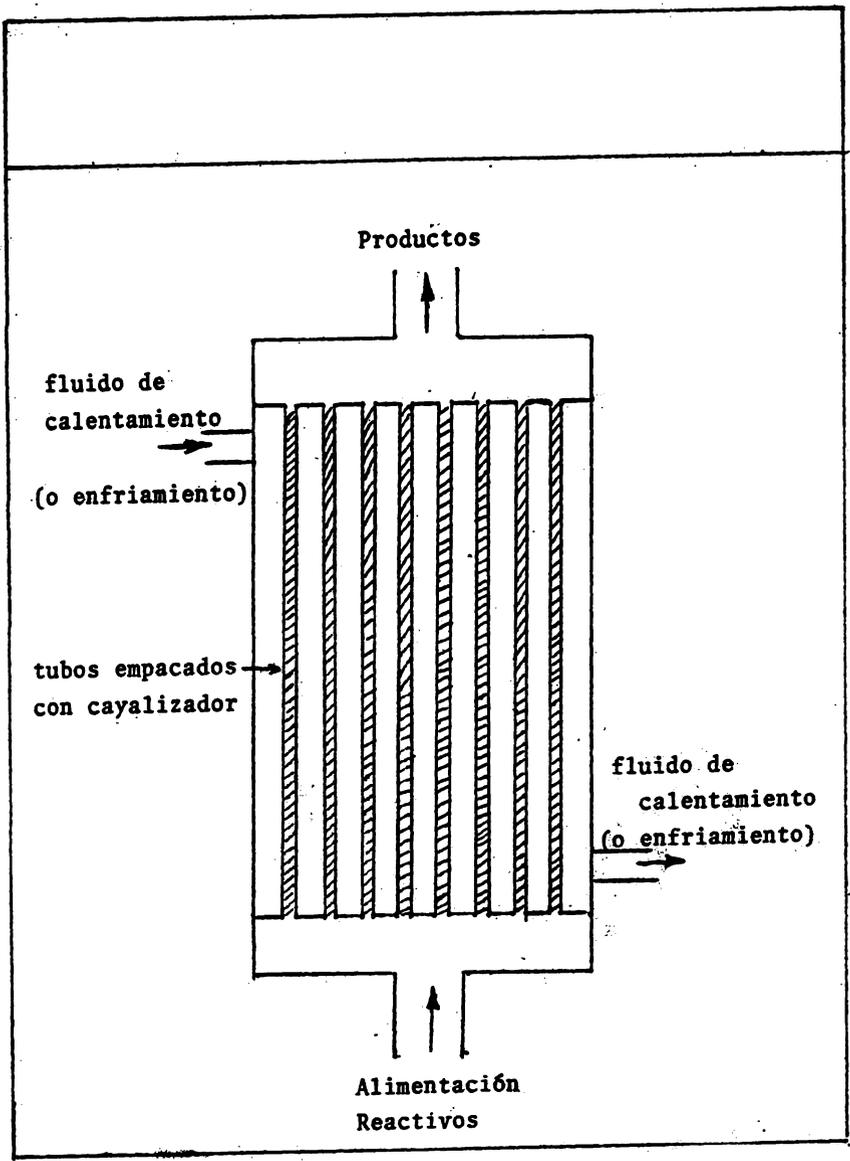


fig. I.1 Reactor de lecho fijo de multitubos.

alcanzar para reactores de diámetro grande, y con aislante al rededor del tubo. En primera instancia, para definir la operación de un reactor empacado, es necesario formular modelos matemáticos de un sistema discreto heterogéneo, consistiendo de partículas de catalizador sólido y gas fluyendo. Los efectos combinados de cinética química y procesos de transporte de masa y calor, son más simples para condiciones adiabáticas que para arreglos no adiabáticos.

Los gradientes radiales de temperatura, usualmente son debidos a condiciones no adiabáticas (debido a la transferencia de calor en la pared), por lo que generalmente los modelos de reactores adiabáticos de lecho fijo consideran los efectos axiales únicamente (5). En reactores adiabáticos, surgen efectos de dispersión de calor y masa debido al patrón de flujo complejo y a grandes variaciones espaciales de concentración y temperatura, y estos fenómenos junto con la convección en la dirección de flujo, contribuyen a definir los perfiles de concentración y temperatura entre los extremos del lecho empacado. En el diseño de reactores de lecho fijo adiabático, se deben considerar los siguientes fenómenos:

- 1.- Dispersión axial y radial de calor y masa en el campo externo que rodea las partículas de catalizador.
- 2.- Resistencias a la transferencia de calor y masa entre la superficie del catalizador y la corriente gaseosa (transporte en la interfase).

3.- Transferencia de calor y masa dentro de la partícula catalítica (transporte interfase).

I.3 DISEÑO Y MODELOS

El trabajo de diseño comprende entre otras cosas tales como la economía del proceso, la experiencia en el campo, etc, un modelo matemático que describa, dentro de un cierto rango de error, el comportamiento real del reactor.

Los modelos matemáticos se derivan de:

- . Balance de Materia
- . Balance de Energía
- . Balance de momentum
- . Ecuaciones de Transporte de masa y calor entre la corriente gaseosa y la superficie catalítica.
- . Ecuaciones de transporte de masa y calor dentro de la partícula catalítica.

El balance de momentum solo es necesario en los casos en -- que la caída de presión en el lecho sea apreciable. Muchas veces la caída de presión en el lecho es relativamente pequeña, de modo que un valor medio para la presión total es usado en los cálculos.]

Para establecer la caída de presión en un lecho empacado se recomienda utilizar la ecuación de fanning.

$$F = \frac{\Delta P}{L} = - \frac{f G^2}{\rho}$$

donde el factor de fricción f es calculado de acuerdo a la relación de Ergun (6).

$$f = \frac{1}{Re} \frac{(1-\epsilon_p)^3}{\epsilon_p^3} \left(150 + 1.75 \frac{Re}{1-\epsilon_p} \right)$$

Otras correlaciones desarrolladas para tomar en cuenta el efecto de la pared sobre la caída de presión, puede encontrarse en la literatura (7).

I.3.1 MODELOS CUASI-CONTINUOS

El concepto de aproximación cuasi-continua es satisfactorio para reactores, cuando más de 10 partículas están empacadas a través del tubo y el número de ellas excede a 6 en la dirección axial (8). El reactor adiabático casi siempre cumple la primera condición. Cuasi-continuo, significa que las fases dentro del reactor se pueden considerar como fases continuas. Los modelos pueden ser agrupados en dos categorías principales y su complejidad varía con las consideraciones que se hagan sobre mecanismos de transporte y número de fases involucrados en el fenómeno de reacción y son: modelos Pseudohomógenos y modelos heterogéneos. Los modelos Pseudohomógenos no distinguen la presencia del catalizador, es decir, suponen la existencia de una sola fase dentro del reactor. Los modelos heterogéneos distinguen la presencia del catalizador, es decir, suponen la existencia de dos fases dentro del reactor. Los modelos heterogéneos distinguen la

presencia de dos fases para el proceso de reacción, y condiciones diferentes para cada una de ellas. La tabla I.1 muestra los modelos para estas dos categorías principales, y dentro de cada una de ellas, los modelos están agrupados de acuerdo a su incremento en complejidad.

I.3.2 MODELOS PSEUDOHOMOGENEOS.

El modelo más simple es conocido como el modelo de flujo -- piston. Este modelo considera el transporte de masa y calor solo en la dirección axial, y el mecanismo de transporte es por con--vección. No existen resistencias al transporte de calor y masa y el efecto de dispersión axial es omitido. Esta descripción es -- frecuentemente usada como una primera aproximación para descri--bir el comportamiento de lechos empacados adiabáticos debido a -- su simplicidad. Aunque el modelo de flujo pistón es muy simple, -- este es capaz de asegurar las formas de los perfiles de tempera--tura y concentración si existe una única solución de estado esta--cionario (9). El modelo de flujo pistón funciona satisfactoria--mente para lechos empacados largos, alta velocidad lineal, reac--ciones asociadas con bajos efectos térmicos y dimensiones peque--ñas de las partículas catalíticas. Naturalmente estas condicio--nes deben ser satisfechas simultáneamente. Este modelo es inadec--cuado cuando ocurren múltiples estados estacionarios (10). Desde el punto de vista matemático este modelo constituye un problema--de valor inicial.

TABLA 1.1

CLASIFICACION DE MODELOS DE REACTORES DE LECHO FIJOM O D E L OPSEUDO-HOMOGENEOH E T E R O G E N E OUnidimensional

1.-Flujo pistón

1.-Flujo pistón más gra-
dientes interfacia-
les e intrapartícula2.-Convección más dis-
persión axial de -
calor y masa.2.-Convección más dis-
persión axial de ca-
lor y masa más gra-
dientes interfacia-
les e intrapartículaBidimensional3.-Convección más dis-
persión axial y ra-
dial de calor y ma-
sa.3.-Convección más disper-
sión axial y radial-
de calor y masa más
gradientes interfa-
ciales e intrapartí-
cula.

El segundo modelo de la categoría Pseudohomogénea considera como mecanismo de transporte la convección junto con efectos de dispersión axial de calor y masa. Este modelo es conocido como el modelo de dispersión y su descripción es apropiada para lechos empacados cortos.

Las demás restricciones son las mismas que para el modelo de flujo pistón. Desde el punto de vista matemático este modelo constituye un problema de valor a la frontera, y su solución numérica es más complicada.

El tercer modelo de esta categoría es conocido como el modelo bidimensional, pues además del mecanismo de transporte convectivo considera mezclado tanto en la dirección axial como radial. Desde el punto de vista matemático este también es un problema de valor a la frontera cuya solución necesariamente es más complicada que para el caso de dispersión axial.

I.3.3 MODELOS HETEROGENEOS

El modelo más sencillo de esta categoría es el modelo de flujo pistón con transferencia, es decir, el modelo considera las resistencias a la transferencia de masa y calor dentro y fuera de la partícula catalítica. Desde el punto de vista matemático el modelo constituye un problema de valor inicial.

Este modelo es capaz de predecir múltiples estados estacionarios (11), y puede ser usado para lechos empacados largos donde ocurran reacciones altamente exotérmicas.

El segundo modelo considera, además del mecanismo de convección la dispersión axial de calor y masa y las resistencias al transporte de calor y masa dentro y fuera de la partícula catalítica. Desde el punto de vista matemático, este es un problema de valor a la frontera, y los resultados computacionales han mostrado que en un cierto rango del número de Danköbler puede existir un número infinito de soluciones (12). Presumiblemente sólo un número pequeño de estos perfiles es físicamente admisible.

El modelo más sofisticado de esta categoría es aquel que considera además de todo lo considerado en el modelo anterior, la dispersión radial de calor y masa. Matemáticamente este también representa un problema de valor a la frontera.

I.3.4 MODELOS DE ETAPAS FINITAS

Otro tipo de modelos que han surgido en los últimos años son los modelos de etapas finitas, en los que el volumen vacío entre las partículas de catalizador puede ser considerado como un reactor perfectamente mezclado. En modelos de este tipo se aproxima el sistema heterogéneo por una secuencia de celdas las cuales están conectadas en la dirección de flujo. Para reactores no isotérmicos con dispersión radial, las celdas también deben conectarse lateralmente. Para sistemas isotérmicos el modelo de celdas de mezclado es una buena aproximación del fenómeno de dispersión en lechos empacados y, para un número infinito de celdas, el modelo predice el comportamiento de un reactor de flujo pistón. Sin embargo para una reacción exotérmica la situación es --

complicada. Una ventaja muy importante de los modelos de celdas de mezclado, es la simplicidad con que incluyen la radiación -- cuando el reactor está operando a muy altas temperaturas. El modelamiento de lechos empacados con este tipo de modelos ha sido ampliamente tratado por Wilhem (13), McGuire y Lapidus (14), Amundson (15) y Vanderveen et al (16).

Considerando los diferentes Modelos descritos anteriormente, se puede decir que la complejidad del problema de diseño dependerá de las consideraciones hechas sobre los mecanismos de transporte de masa y calor dentro y fuera de la partícula catalítica y -- del patrón de flujo. Desde el punto de vista computacional, el -- problema se puede transformar desde un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden de valor inicial, hasta un sistema de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden de valor a la frontera. Así pues, tenemos la alternativa de seleccionar un modelo matemático simplificado cuya solución es sencilla y cuya descripción cuantitativa es solamente aproximada a la realidad, o seleccionar un modelo complejo que describirá de una manera más exacta el comportamiento del reactor, pero cuya solución -- numérica requiere de mucho esfuerzo.

El método que generalmente se sigue durante el trabajo de diseño, es el de probar con un modelo simplificado relativamente -- sencillo para obtener descripciones cualitativas, y posteriormente probar modelos más sofisticados para obtener soluciones más -- exactas del comportamiento del reactor. Muchas veces resulta que el modelo simplificado nos brinda una buena aproximación a la realidad, y entonces no se justifica el esfuerzo invertido en la elaboración y solución de un modelo más complejo. Como se puede ver,

es muy importante la metodología seguida durante el trabajo de diseño, pues de esta manera podemos ahorrar cantidades considerables de tiempo y esfuerzo.

La descripción matemática y el desarrollo de los modelos Pseudohomogeneos y heterogeneos se realizó en el capítulo III de este trabajo, y para su mejor manejo, se agruparon en la tabla III.1.

II.- TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA EN REACTORES ADIABATICOS DE LECHO FIJO.

Para el diseño óptimo de reactores de lecho fijo, es necesario poder predecir la concentración y temperatura en cada punto del reactor. El objetivo de esta sección, es el de describir cuantitativamente los efectos que tienen los procesos físicos de transporte de masa y calor sobre la tasa de reacción, y por lo tanto, sobre el diseño. El transporte de masa y calor en un reactor adiabático de lecho fijo puede ser:

- 1.- Transporte intra-reactor - considera los gradientes de temperatura y concentración en el reactor como un entero.
- 2.- Transporte de masa y calor externo - transporte en la interfase -, considera las diferencias de temperatura y concentración partícula-fluido, y toma al proceso en serie con la reacción química sobre la superficie catalítica.
- 3.- Transporte de masa y calor interno - transporte intrafase - considera las diferencias de temperatura y concentración dentro de la partícula y en este caso, tanto la reacción como el transporte de masa y calor, ocurren en la misma localización-

interna. El análisis en este caso, requiere tratamiento simultáneo de los procesos físicos y químico.

II.1 TASA GLOBAL DE REACCION (r_p)

Como se mencionó anteriormente, el diseño de reactores heterogéneos se ve afectado por la existencia de procesos físicos de transporte de masa y calor. La tasa global de reacción es aquella que considera el proceso total de reacción, es decir, proceso físico de transporte del reactivo a la superficie del catalizador, proceso químico de reacción, fenómenos de adsorción y desorción de reactivos y productos en el catalizador, y proceso de transporte del producto a la corriente del fluido. En otras palabras, la tasa global de reacción es la tasa de reacción observada, y puede ser obtenida directamente de medidas experimentales en un reactor adecuado (17). La ventaja de utilizar la tasa global, es que las ecuaciones de diseño para un sistema heterogéneo, son idénticas a las de un sistema homogéneo. De esta manera, la tasa global de reacción, se puede expresar como una función del transporte interfase e intra-fase, así como de la temperatura y composición correspondientes a la fase del fluido.

II.2 TRANSPORTE INTRA-REACTOR.

Debido a que la tasa de reacción depende fuertemente de la temperatura, así como de la concentración, el procedimiento

to de diseño debe asignar una temperatura y concentración para cada elemento de volumen del reactor. La magnitud del elemento al cual una temperatura y concentración puede ser asignada, depende del campo de velocidad de flujo y de las propiedades físicas y químicas del sistema. Usualmente, se selecciona un elemento de volumen de reactor correspondiente al de una partícula más su capa laminar de fluido asociado. De esta manera, la velocidad global puede ser asignada a este elemento, de acuerdo a la composición y temperatura de la fase fluido asociada. [La distribución de temperatura y concentración intra-reactor, esta descrita matemáticamente por las ecuaciones de balance de masa y energía. Los mecanismos de transporte en este caso, son fundamentalmente la convección de la corriente del fluido, y la difusión de calor y masa. [La difusión se puede describir en términos de coeficientes de dispersión o difusividad y conductividad efectiva, y estos no son de naturaleza molecular, sino que son una función de las propiedades del fluido, régimen de flujo y variaciones de velocidad. En un lecho empacado, la dispersión puede ser axial y/o radial, y su magnitud gobierna el grado de mezclado en la dirección considerada. El efecto de la dispersión puede ser mejor observado por medio de un parámetro adimensional llamado número de Peclet, el cual resulta de adimensionalizar las ecuaciones de balance de masa y energía (ver capítulo IV). Un valor relativamente grande del número de Peclet, indica que existe poco mezclado en el reactor. --

Por el contrario, un valor bajo de este parámetro indica un gran mezclado en el reactor, y por lo tanto que la difusión es importante.

II.2.1 DISPERSION RADIAL DE MASA

Baron (18) y Ranz (19) consideran a la dispersión radial como el resultado del deslizamiento de una corriente. La corriente del fluido en una posición radial particular, choca con un empaque en su camino axial y se divide en dos por la colisión, y en el promedio, la mitad de la corriente se mueve lateralmente a la izquierda y la otra mitad a la derecha. La mayoría de los datos disponibles sobre dispersión radial, se encuentran en forma de diagramas del número de Peclet de masa radial Pe_{rm} , como una función del número de Reynolds. Datos experimentales han mostrado que Pe_{rm} es una función de la relación dp/dt , y algunos investigadores han correlacionado datos utilizando esta funcionalidad (20). Los datos experimentales encontrados por algunos investigadores se muestran en la figura II.1. Como puede observarse de dicha figura, para números de Reynolds de más de 40, Pe_{rm} es independiente de la velocidad de flujo, y tiene una magnitud de entre 8 y 10.

II.2.2 DISPERSION AXIAL DE MASA

Debido a las consideraciones involucradas en la derivación de los coeficientes de dispersión, ellos contienen implícitamente el efecto del perfil de velocidades. Este campo

ha sido revisado extensivamente por Levenspiel y Bischoff (21). Casi toda la información sobre dispersión axial de masa, se encuentra disponible en diagramas o correlaciones. -- Los principales resultados experimentales a este respecto -- son mostrados en la figura 11.2. Los datos obtenidos por -- McHenry y Wilhelm (22) para gases, indican que el Pe_{ma} es in dependiente del número de Reynolds para altas velocidades de flujo. Hiby y Gunn (23) encontraron una correlación para estimar la dispersión axial de masa y es:

$$\frac{1}{Pe_{ma}} = \frac{0.65}{1 + 7\sqrt{\epsilon_p / (Re \cdot Sc)}} + \frac{0.67}{Re \cdot Sc}$$

esta correlación es válida para $1 \leq Re \leq 5 \times 10^2$ y $0.6 \leq Sc \leq 5.3$ para propósitos de diseño, Pe_{ma} basado sobre dp puede ser con siderado entre los valores 1 y 2. Carberry (24) encontró en sus estudios teóricos que efectivamente Pe_{ma} toma el valor de 2 encontrado en los estudios experimentales. Este resulta do es también predicho por otros investigadores (25).

II.2.3 CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA

La transferencia de calor Intra-reactor puede ser descrita de una forma análoga a la transferencia de masa, solo que en el caso de la dispersión de calor el fenómeno es más complejo, debido a que existe una fase sólida a través de la cual se conduce el calor además de que existe transferencia por radiación del mismo. Para poder describir este fenómeno sin complicar demasiado las ecuaciones de diseño, el lecho catalítico constituido por el fluido y el sólido, es conside

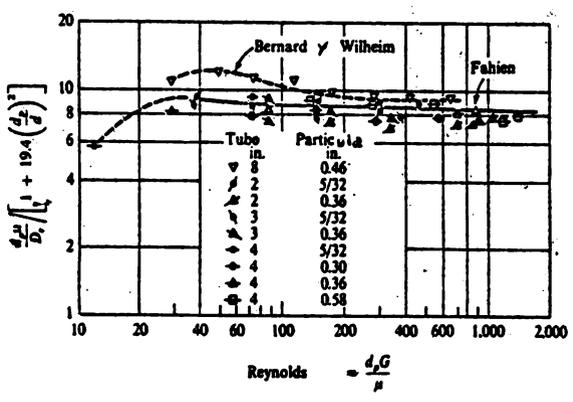
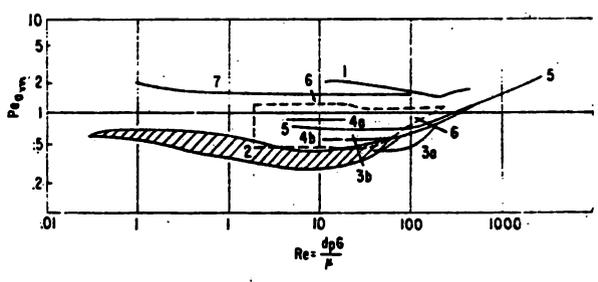


fig. II.1 Re - vs - Pe_{rm}



- Curve 1: McHenry y. Wilhelm
- Curve 2: Ebach y. White
- Curve 3: Carberry y. Bretton
- Curve 4: Strong y. Geankoplis
- Curve 5: Cairns y. Fraunz
- Curve 6: Hübner
- Curve 7: Hübner

fig. II.2 Re - vs - Pe_{ma}

1.10

trado como un cuerpo homogéneo a través del cual se transfiere el calor por una conductividad térmica efectiva, la cual puede ser axial o radial, dependiendo ésto de la dirección de transferencia. La dispersión de calor puede describirse en una forma análoga a la ley de Fourier de la conducción de calor, donde la constante de proporcionalidad es la conductividad térmica efectiva. Esta conductividad térmica efectiva no es una propiedad del fluido o fase sólida, sino una cantidad compuesta representando la velocidad de transporte conductivo más convectivo entre elementos de volúmen. Su uso permite que el reactor sea tratado como un volúmen homogéneo.

II.2.4 CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA AXIAL

Existe muy poca información disponible sobre K_{ea} . Yagi, Kunni y Walcao (26) determinaron K_{ea} experimentalmente, y Bischoff (27) derivó esta de la analogía entre transferencia de calor y masa en lechos empacados. De forma análoga a la transferencia de masa, la conductividad térmica efectiva puede ser agrupada en un número adimensional que resulta de adimensionalizar la ecuación del balance de energía en el reactor y que es llamado número de Peclet de calor. Votruba y colaboradores (28) encontraron una relación empírica para la estimación del número de Peclet de calor axial Pe_{ca} y es

$$\frac{1}{Pe_{ca}} = \frac{k_{oa}/k_f}{Re \cdot Pr} + \frac{14.5 Re \cdot Pr}{d_p (5.0 + Re \cdot Pr)}$$

la razón \dot{K}_{eo}/K_f puede ser estimada de la correlación propuesta por Krupiczka (29):

$$\frac{\dot{K}_{eo}}{K_f} = \left(\frac{K_s}{K_f} \right)^{[0.28 - 0.757 \log \epsilon_r - 0.057 \log (K_s/K_f)]}$$

II.2.5 CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA RADIAL (K_{er})

Yagi y Kunii (30) y Smith (31) han desarrollado modelos de transferencia de calor que permiten predecir K_{er} de datos básicos. La premisa básica de sus modelos es que distinguen -- dos contribuciones a la transferencia de calor; una contribución estática que contiene todos los mecanismos que no involucren flujo, tales como conducción a través del sólido, conducción a través del fluido estacionario y radiación, y una segunda contribución dinámica que depende de las condiciones de flujo. La conductividad térmica efectiva radial, ha sido evaluada experimentalmente por numerosos investigadores (32) - (33). El desarrollo de Argo y Smith (34), provee una base lógica para estimar las varias contribuciones a la transferencia de calor radial. La expresión resultante para K_{er} es:

$$K_{er} = \epsilon_r \left[\frac{k_s + c_p G dp}{\epsilon_r Pe_{rm}} + \frac{4 \epsilon_m \sigma dp T^3}{2 - \epsilon_m} \right] + \frac{(1 - \epsilon_r) h k_s dp}{2 k_s + h dp}$$

esta ecuación provee un método predictivo basado en la existencia de correlaciones de datos para Pe_{rm} tal como el de Fahien y Smith (35), y para las varias contribuciones de h' . La fig. II.3 muestra la variación de K_{er} como función del Re obtenida por varios investigadores.

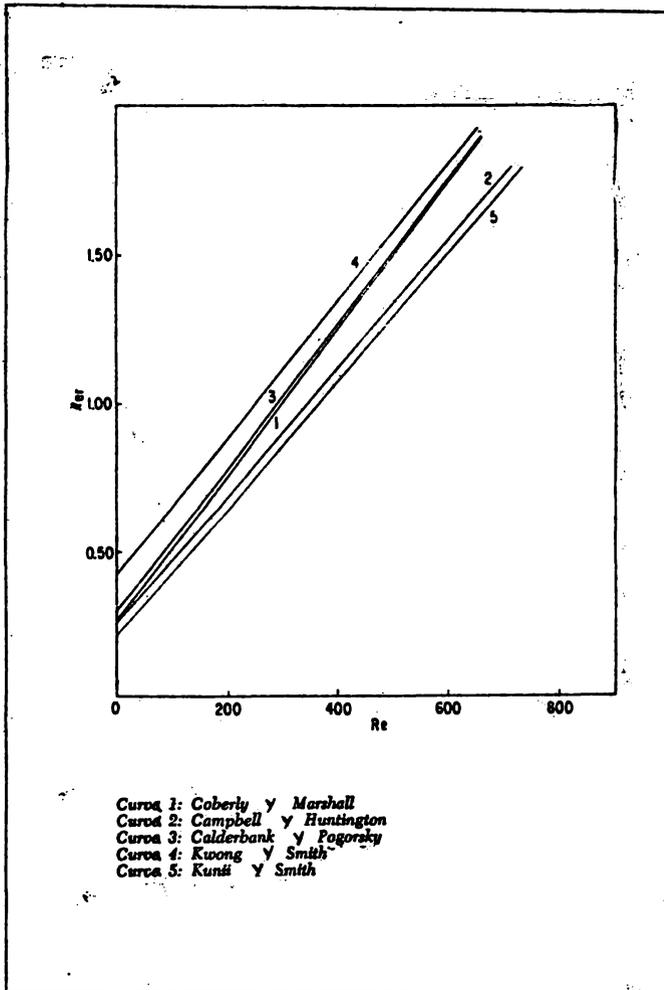


fig. II.3 Re - vs - K_{er}

II.3 TRANSPORTE INTERFASE

El transporte de masa y calor entre el fluido y la superficie catalítica, es uno de los fenómenos más importantes a considerar en el diseño de reactores catalíticos. No importa que tan activa sea una partícula de catalizador, ésta solo es efectiva si los reactivos pueden alcanzar la superficie catalítica. Debido a las resistencias al transporte de masa, la concentración de reactivos siempre es menor en la superficie catalítica que en el seno del fluido, y por lo tanto, la velocidad global, la velocidad observada, es menor que la correspondiente a la concentración de reactivos en la fase fluida. La resistencia al transporte de calor también afecta a la tasa global. Si la reacción es endotérmica, la temperatura de la superficie catalítica será menor que en la fase fluida, y la velocidad observada será menor que la correspondiente a las condiciones de dicha fase; en este caso, las resistencias al transporte de masa y calor suman su efecto sobre la tasa global de reacción. Si la reacción es exotérmica, la temperatura de la superficie catalítica será mayor que la de la fase fluida, en este caso, el efecto de la resistencia al transporte de masa, que es el de reducir la tasa global, se opone al efecto de la resistencia al transporte de calor que es el de aumentar la tasa global de reacción. De esta manera, para reacciones exotérmicas, la tasa global de reacción puede ser mayor o menor que la correspondiente a las condiciones de la fase fluida.

II.3.1 TRANSPORTE DE MASA EXTERNO.

El transporte de masa dentro de un reactor catalítico puede ocurrir por dos mecanismos: convectivo y difusional. El transporte convectivo está determinado por el grado de turbulencia de la corriente del fluido. El transporte difusional puede ser descrito por una fórmula completamente análoga a la primera ley de Fick de la difusión. En las regiones del lecho cercanas a la superficie sólida, la velocidad de la corriente es muy baja y la transferencia de masa entre la superficie del catalizador y la corriente gaseosa, ocurrirá por el mecanismo de difusión. Lejos de la superficie, el mecanismo de transporte será convectivo. La diferencia de concentración entre la corriente del fluido y la superficie del catalizador, dependerá del patrón de velocidad cerca de la superficie, de las propiedades físicas del fluido y de la tasa de reacción química, es decir, del coeficiente de Transferencia de masa y de la constante de velocidad para la reacción catalítica. La velocidad de transporte de masa está normalmente definida en términos de un coeficiente de transferencia de masa promedio, y se considera que el valor de dicho coeficiente es el mismo para cualquier partícula en el lecho(56). Con esta consideración, es posible usar en los cálculos un solo valor del coeficiente para describir la velocidad de transferencia de masa entre la corriente del fluido y la superficie catalítica en un reactor de lecho fijo. La forma usual para calcular el coeficiente de transporte de masa entre la corriente del fluido y la superficie externa del catalizador, es utilizando una corre

lación en términos de grupos adimensionales los cuales describen las condiciones de flujo, Chilton y Colburn sugieren graficar el factor J_d (función adimensional del número de Reynolds) contra número de Reynolds y utilizar la siguiente correlación (37).

$$J_d = \frac{k_{ma} \rho}{G} \left(\frac{M}{\rho Q} \right)^{2/3} = f \left(\frac{d_p G}{M} \right)$$

Hougen y Colaboradores (38) encontraron las siguientes correlaciones para transferencia de masa.

$$J_d = (k_{ma} \rho / G) \left(M / \rho Q \right)^{2/3} = .989 (Re)^{-4.1} \quad Re < 350$$

$$J_d = (k_{ma} \rho / G) \left(M / \rho Q \right)^{2/3} = 1.82 (Re)^{-.51} \quad Re > 350$$

los diagramas de J_d -vs- Re han sido ampliamente usados para evaluar coeficientes de transferencia de masa fig. II.4

II.3.2 TRANSPORTE DE CALOR EXTERNO.

La Transferencia de calor entre un fluido y la superficie del catalizador, puede ser descrito de una forma análoga a la transferencia de masa. La diferencia de temperatura entre la superficie catalítica y el seno del fluido, depende del coeficiente de transporte de calor, del calor de reacción, y de la constante de velocidad de reacción. La velocidad de transporte de calor entre la corriente del fluido y la superficie catalítica, se expresa normalmente en términos de un coeficiente de transporte de calor promedio, cuyo valor es constante para todo el lecho. Este coeficiente puede calcularse de correlaciones que están en términos de grupos adimensionales. De Acetis y Thodos (39) encontraron la siguiente correlación:

$$J_H = \frac{h}{c_p G} \left(\frac{c_p M}{K_s} \right)^{2/3} = f \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)$$

donde J_H es un factor para correlacionar el coeficiente de transferencia de calor como función de Re. fig II.4. Whitaker (40) encontró en base a datos experimentales que para Re Mayores de 40 se puede utilizar la siguiente correlación dentro de un 25% de error.

$$\frac{h L^*}{K} = \left[0.5 \left(\frac{U^* L^*}{\mu/\rho} \right)^{1/2} + 0.2 \left(\frac{U^* L^*}{\mu/\rho} \right)^{2/3} \right] \left(\frac{c_p M}{K} \right)^{1/3}$$

los números de Reynolds y Nusselt se calculan de la longitud y velocidad características definidas como:

$$L^* = d_p^* \left(\frac{\epsilon_r}{1 - \epsilon_r} \right) \quad U^* = Q/\epsilon_r S$$

Beek (41) adaptó las correlaciones de Thoenes y Kramers (42) para transferencia de calor y encontró la siguiente correlación, para $\frac{d_p G}{\mu} > 10$:

$$\frac{h d_p}{K} = 3.22 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{1/3} \left(\frac{c_p M}{K} \right)^{1/3} + 0.117 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{c_p M}{K} \right)^{0.4}$$

las dos correlaciones anteriores, dan resultados similares sobre un amplio rango de valores de los parámetros.

Mears (43) derivó un criterio para conocer el error introducido por despreciar los gradientes de temperatura interfase, $(T_s - T)$. El encontró que el error introducido por calcular la tasa de reacción, usando T en lugar de T_s es menor del 10% si

$$\frac{(|\Delta H|)(r_p) \rho_p d_p^2 E_a}{h d_p T^2 r_s} \leq 0.6$$

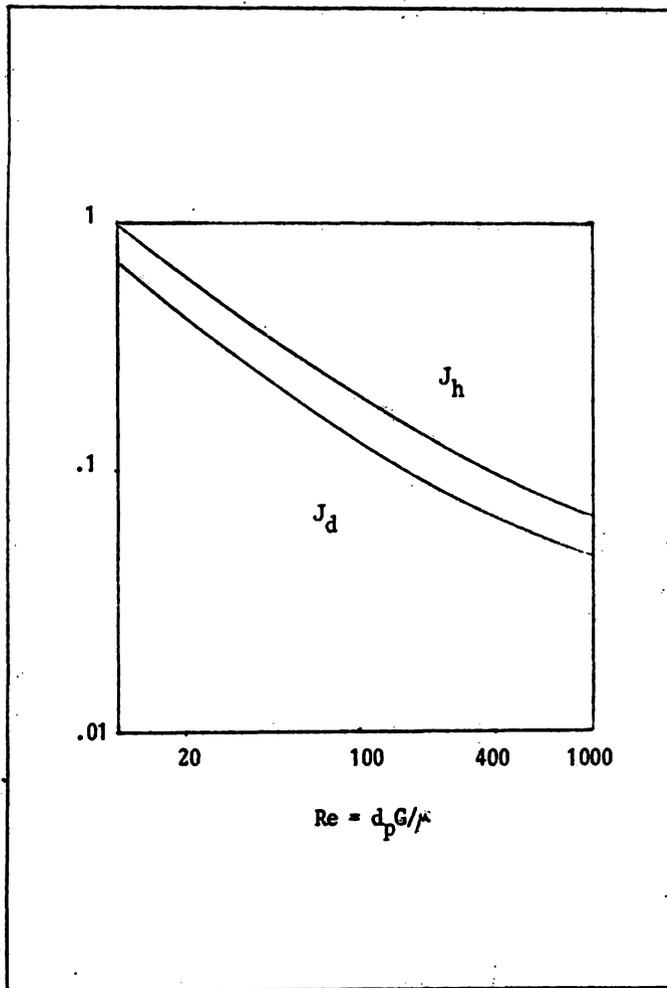


fig. II.4 Re - vs - $J_h \cdot J_d$

Para muchos sistemas prácticos, los valores de E_a y ΔH son tales que este criterio no se cumple (44).

II.4 TRANSPORTE INTRAFASE

El transporte de masa y calor dentro de una partícula catalítica es un fenómeno sumamente importante a considerar en el diseño de reactores catalíticos de lecho fijo. Los primeros estudios que reconocieron la importancia del transporte de masa dentro de la partícula catalítica fueron hechos por Damkohler (45), Thiele (46), Zeldovitch (47) y Wheeler (48). Para reconocer el efecto de las resistencias al transporte de masa y calor dentro de una partícula, se introdujo el concepto de factor de efectividad interno que está definido de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\text{tasa de reacción observada para la partícula entera}}{\text{tasa evaluada a las condiciones de la superficie exterior.}}$$

la ventaja de utilizar el factor de efectividad es que la tasa de reacción puede ser expresada en la siguiente forma:

$$r_p = \eta r_s = \eta f(c_s, T_s)$$

la tasa de reacción puede ser expresada en términos de la temperatura y concentración de la corriente gaseosa si se conocen las resistencias externas que relacionan (C_b, T_b) con (C_s, T_s) . El factor de efectividad es una función de la difusividad efectiva, la conductividad térmica efectiva y la constante de velocidad --

del paso químico.

II.4.1 FACTOR DE EFECTIVIDAD ISOTERMICO

Para situaciones isotérmicas el factor de efectividad ya no es función de Ke . η puede ser interpretado físicamente como la proporción del volumen de partícula usado en la reacción. El factor de efectividad puede ser expresado en términos de un grupo adimensional conocido como módulo de Thiele. Factores de efectividad isotérmicos han sido derivados para muchas situaciones de interés. Estos incluyen reacciones de varios órdenes y diferentes geometrías de partícula, reacciones reversibles y reacciones complejas (49). Para una pastilla catalítica esférica bajo condiciones isotérmicas, el factor de efectividad para una reacción de primer orden es:

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \left(\frac{1}{\tanh 3\phi_s} - \frac{1}{3\phi_s} \right)$$

donde ϕ_s es una medida de la razón de la resistencia a la difusión dentro de la partícula a la resistencia a la reacción en la superficie, y para una pastilla esférica y cinética de orden n es:

$$\phi_s = \frac{d_p}{6} \left(\frac{k_p C^{n-1}}{D_e} \right)^{1/2}$$

normalmente η es correlacionada con ϕ_s por medio de una gráfica como se muestra en la fig. II.5. Esta curva muestra que para pequeños valores de ϕ_s , η tiende a 1. En este caso el transporte de -

más no tiene efecto sobre la velocidad de reacción por partícula; el paso químico es el paso más lento y es el que controla la velocidad global. Para valores de $\phi_s \gg 5$, η tiende al valor $1/\phi_s$; Para tales casos la difusión se encuentra controlando el fenómeno y tiene un gran efecto sobre la velocidad global. Weisz (50) derivó un criterio para decidir cuando las resistencias a la difusión dentro de la partícula pueden ser despreciadas, y encontró que para reacciones de primer orden si:

$$\frac{r_s^2 k p_p}{D_e} \leq 1$$

las resistencias a la difusión pueden ser despreciadas y $\eta \approx 1$.

II.4.2 FACTOR DE EFECTIVIDAD NO ISOTERMICO

Si se consideran condiciones no isotérmicas dentro de la partícula catalítica, el transporte de calor dentro de la misma debe ser considerado, pues éste puede tener un efecto importante sobre la velocidad global. Weisz y Hicks (51) resolvieron las ecuaciones de balance de masa y energía para una pastilla catalítica con el fin de encontrar una expresión para η bajo condiciones no isotérmicas, y encontraron que η es una función de 3 parámetros adimensionales.

1.- Módulo de Thiele

$$\phi_s = r_s \sqrt{\frac{(k)_s p_p}{D_e}}$$

es el módulo de Thiele evaluado a la temperatura de la superficie, y $(K)_s$ es la constante de velocidad evaluada a T_s .

2.- El número de Arrhenius

$$\gamma_s = \frac{E_a}{RT_s}$$

3.- Un parámetro de calor de reacción.

$$\beta_s = \frac{(-\Delta H) DeCs}{K_e \cdot Ts}$$

La figura II.6 muestra a η como función de ϕ_s y β para $\gamma_s = 20$, lo cual es la mitad del rango práctico de γ_s . Weiz y Hicks dan figuras similares para $\gamma_s = 10, 30$ y 40 . La curva para $\beta_s = 0$ corresponde a operación isotérmica ($\Delta H = 0$), y es idéntica a la curva para una pastilla esférica en la fig II.5. Carberry encontró para una reacción reversible de primer orden que

$$\eta = \frac{1}{(\phi_s)_s} e^{\beta_s / 5} \quad (\phi_s)_s > 2.5$$

El también obtuvo resultados para una reacción reversible de segundo orden (52).

Los efectos al transporte de masa y calor intrapartícula se pueden sumarizar como sigue:

Para reacciones exotérmicas (β_s positiva), los efectos de transporte de masa y calor se oponen uno al otro. Para estas reaccio-

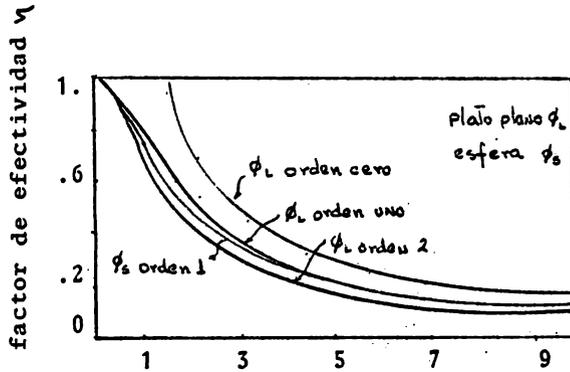


fig. II.5 Modulo tipo Thiele. ϕ_s o ϕ_L
-vs- factor de efectividad η

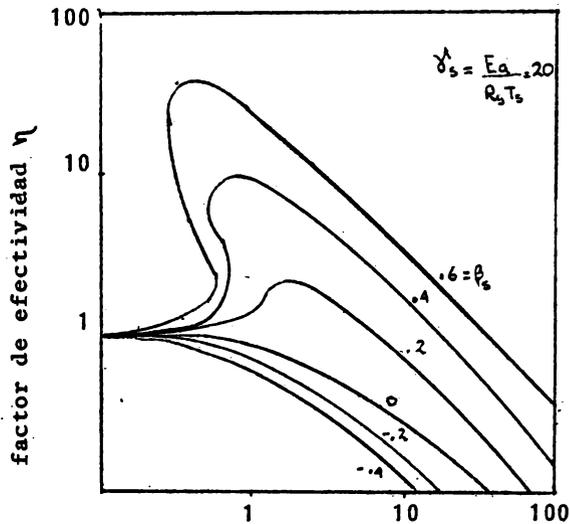


fig. II.6 Modulo tipo Thiele (ϕ_s), β_s
-vs- factor de efectividad. η

nes ocurre un aumento de temperatura dentro de la partícula, lo cual tiende a incrementar la velocidad de reacción. Por otro lado las resistencias al transporte de masa causan una disminución en la concentración del reactivo dentro de la partícula, y esto disminuye la velocidad de reacción. Así, el efecto del aumento de temperatura puede ser mayor que el de disminución de concentración, y se puede obtener un factor de efectividad $\eta > 1$. Esto puede tener algunas desventajas, como serían; Síntesis y desactivación del catalizador, ocurrencia de reacciones laterales indeseables, reducción de la selectividad, etc. Para reacciones endotérmicas habrá una disminución en la temperatura, y este efecto se suma al de la resistencia al transporte de masa, causando siempre valores de $\eta < 1$. Por lo tanto valores de $\eta > 1$ son una clara indicación de una gran influencia de la ΔT dentro de la partícula sobre la velocidad global.

En la tabla II.1 se muestra la importancia relativa de las resistencias al transporte de calor y masa en orden de severidad sobre el diseño del reactor catalítico.

T A B L A 11.1

Importancia relativa de los efectos de transferencia de masa y calor en reactores de lecho fijo.

<u>ORDEN DE IMPORTANCIA</u>	<u>TRANSFERENCIA DE CALOR.</u>	<u>TRANSFERENCIA DE MASA.</u>
más importante	Intráreactor (ΔT radial)	Intrapartícula
intermedio	partícula-fluido (interfase)	intra-reactor (ΔC radial)
menos importante	Intrapartícula	partícula-fluido (interfase)

En el caso de reactores adiabáticos, los gradientes radiales intrarreactor son despreciables.

La tabla II.1 provee una guía de ayuda para el modelamiento de reactores de lecho fijo.

III MODELO GENERAL PARA EL DISEÑO DE REACTORES QUIMICOS

El modelo general para el diseño de reactores se deriva de una ecuación de balance general. Esta ecuación se puede aplicar a múltiples cantidades físicas, y el modelo obtenido dependerá de las consideraciones hechas durante la derivación del mismo.

En palabras, el balance general toma la siguiente forma:

$$\begin{array}{rclcl} \text{tasa de} & & \text{tasa de} & & \text{tasa de} & & \text{tasa de} \\ \text{entrada de} & - & \text{salida de} & + & \text{Generación} & = & \text{acumulación} \\ \text{la cantidad} & & \text{la cantidad} & & \text{ó consumo de} & & \text{de la cantidad} \\ \text{física.} & & \text{física.} & & \text{la cantidad} & & \text{física.} \\ & & & & \text{física.} & & \end{array}$$

El método seguido para obtener las ecuaciones del modelo es el siguiente: 1) se selecciona un elemento de volumen al cual se aplica la ecuación de balance general, 2) se simplifica la ecuación resultante para obtener una ecuación diferencial que describa el fenómeno, 3) se derivan las condiciones de frontera e iniciales para completar el modelo matemático a ser resuelto.

El modelo general para el diseño de reactores químicos consta de una ecuación de balance de energía y una de balance de materia. Ambas ecuaciones toman en cuenta variaciones axiales y radiales de calor y masa respectivamente. Las ecuaciones resultantes del modelo se simplifican posteriormente para obtener desde el modelo más simple que es el de flujo pistón, hasta el modelo más complejo bidimensional con dispersión. (ver tabla I.1). La fig. III muestra el elemento de volumen en el cual se efectúa el balance.

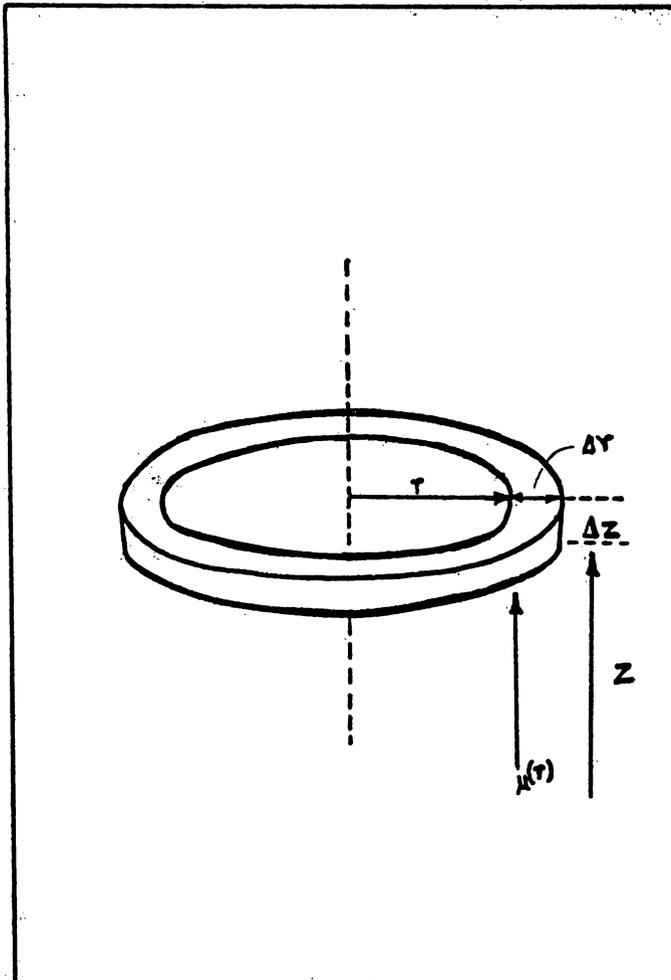


fig. 111.1 Elemento anular en un reactor catalítico de lecho fijo.

BALANCE DE MATERIA

tasa de entrada de masa. - tasa de salida de masa. - tasa de consumo de masa por reacción química. = tasa de acumulación de masa.

Entrada

$$2\pi r \Delta z D_{er} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_r + 2\pi r \Delta r \left(uc - D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \right)_z$$

Salida

$$2\pi r \Delta z D_{er} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r+\Delta r} + 2\pi r \Delta r \left(uc - D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z+\Delta z}$$

reacción

$$r_p \beta_p (2\pi r \Delta r \Delta z)$$

acumulación

$$= 0 \text{ (régimen permanente)}$$

Dividiendo todos los términos anteriores por $(2\pi r \Delta r \Delta z)$ tenemos:

$$\frac{r D_{er}}{\Delta r} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_r + \frac{r}{\Delta z} \left(uc - D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \right)_z - \left[\frac{r D_{er}}{\Delta r} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r+\Delta r} + \frac{r}{\Delta z} \left(uc - D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} \right] - r_p \beta_p r = 0$$

agrupando términos y tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$, $\Delta r \rightarrow 0$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{er} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial z} \left(-uc + D_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} \right) - r_p \beta_p r = 0$$

considerando que la difusividad no es muy sensible al radio o a Z , y que la velocidad U no es una función de Z se obtiene

$$D_{er} \left(r \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial c}{\partial r} \right) - rU \frac{\partial c}{\partial Z} + r D_{ea} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - r_p \rho_p r = 0$$

dividiendo la ecuación por r .

$$D_{er} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - U \frac{\partial c}{\partial Z} + D_{ea} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - r_p \rho_p = 0 \quad (\text{III.1})$$

la ecuación III.1 es la expresión general del balance de materia.

BALANCE DE ENERGIA

Para un reactor adiabático y reacción exotérmica se tiene:

tasa de entrada de energía	-	tasa de salida de energía	+	tasa de generación de energía por reacción quí- mica.	=	tasa de acumulación de energía.
----------------------------------	---	---------------------------------	---	-------------------------------------------------------------------	---	---------------------------------------

Entrada

$$2\pi r \Delta Z R_{er} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_r + 2\pi r \Delta r \left(U \rho_c p T - R_{ea} \frac{\partial T}{\partial Z} \right)_z$$

Salida

$$2\pi r \Delta Z R_{er} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r+\Delta r} + 2\pi r \Delta r \left(U \rho_c p T - R_{ea} \frac{\partial T}{\partial Z} \right)_{z+\Delta z}$$

reacción

$$2\pi r \Delta r \Delta z (-\Delta H) r_p \rho_p$$

acumulación = 0 (régimen permanente)

Dividiendo todos los términos anteriores por $(2\pi r \Delta r \Delta z)$

$$\frac{r k_{er}}{\Delta r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_r + \frac{r}{\Delta z} \left(u \rho c_p T - k_{ea} \frac{\partial T}{\partial z} \right)_z - \left[\frac{r k_{er}}{\Delta r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r+\Delta r} + \frac{r}{\Delta z} \left(u \rho c_p T - k_{ea} \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+\Delta z} \right] - r \rho_p (-\Delta H) r_p = 0$$

tomando el límite cuando $\Delta r \rightarrow 0$ y $\Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r k_{er} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + r \frac{\partial}{\partial z} \left(-u \rho c_p T + k_{ea} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - r \rho_p (-\Delta H) r_p = 0$$

Dividiendo la ecuación por r , considerando que U no es función de Z y además que Ke no es muy sensible a r o a Z , obtenemos:

$$k_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + k_{ea} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \rho_p (-\Delta H) r_p = 0 \quad (\text{III.2})$$

la ecuación III.2 es la expresión general del balance de energía.

III.1 MODELO DE FLUJO PISTON.

El modelo más simple que se puede construir para describir el comportamiento de un reactor es el modelo ideal de flujo pistón.

Este modelo considera que los gradientes de temperatura y concentración dentro del reactor ocurren solamente en la dirección - -

axial, y que el único mecanismo de transporte que opera en esta dirección es el flujo mismo, el cual se supone que lleva la misma velocidad en cualquier posición radial (flujo pistón). En resumen el modelo de flujo pistón hace las siguientes consideraciones:

- 1.- Se considera una dispersión axial de calor y masa igual a cero.

$$Re_a \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad , \quad Re_a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0$$

- 2.- Se considera que no existen gradientes radiales de concentración y temperatura.

tomando en cuenta estas restricciones, se obtienen las siguientes expresiones derivadas de las ecuaciones III.1 y III.2

Del balance de materia ecuación III.1

$$-U \frac{\partial c}{\partial z} - r_p \rho_p = 0 \quad (III.3)$$

Para la conversión tenemos:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{\rho_b \rho_M}{G Y_0} r_p \quad (III.4)$$

La ecuación III.4 es la expresión de balance de materia para el Modelo de flujo pistón.

Del balance de energía ecuación III.2

$$-U \rho_c c_p \frac{dT}{dz} + \rho_p (-\Delta H) r_p = 0 \quad (III.5)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\rho_p (-\Delta H)}{G C_p} V_p \quad (\text{III.6})$$

La ecuación III.6 es la expresión del balance de energía para el modelo de flujo pistón.

Las ecuaciones III.4 y III.6 están sujetas a las siguientes condiciones de frontera.

$$\text{I} \quad @ \quad z=0 \quad T=T_0 \quad ; \quad X=0 \quad (\text{III.7})$$

$$\text{II} \quad @ \quad z=L \quad \frac{dT}{dz}=0 \quad ; \quad \frac{dX}{dz}=0 \quad (\text{III.8})$$

Las ecuaciones III.4 a III.8 constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de valor inicial. Su solución analítica no es posible debido a la no linealidad de las ecuaciones, por lo que el sistema debe resolverse numéricamente. En este trabajo el modelo se resuelve por el método de Runge-Kutta de 4° orden.

III.2 MODELO UNIDIMENSIONAL CON DISPERSION AXIAL DE CALOR Y MASA. (RTDA).

El RTDA es un modelo más apropiado para describir el comportamiento de un lecho empacado, pero su solución numérica es a su vez más complicada. Como se mencionó anteriormente, en el trabajo de diseño podemos hacer consideraciones más sofisticadas para la elaboración del modelo, y la descripción del fenómeno por parte de éste será más exacta. Por su parte, la solución numérica de --

las ecuaciones del modelo se puede complicar demasiado, haciéndose algunas veces casi imposible. No obstante muchas veces es necesario ganar exactitud en el diseño aún cuando la solución de las ecuaciones se complique.

El RTDA considera que existe en el reactor un cierto grado de mezclado en la dirección axial. El modelo considera operación adiabática del reactor, y por lo tanto, se desprecian los gradientes radiales de temperatura y concentración. En reactores adiabáticos de diámetro pequeño, son más importantes los efectos de la dispersión axial que los efectos de la dispersión radial (53).

Despreciando los efectos radiales de las ecuaciones de balance de masa y energía III.1 y III.2 respectivamente se obtiene

$$-k_{ea} \frac{d^2c}{dz^2} + U \frac{dc}{dz} + \rho_p r_p = 0 \quad (\text{III.9})$$

$$k_{ea} \frac{dT}{dz^2} - U \rho c_p \frac{dT}{dz} - \rho_p (-\Delta H) r_p = 0 \quad (\text{III.10})$$

con las siguientes condiciones de frontera.

$$\text{I.} \quad @ \quad z=0 \quad \left\{ \begin{array}{l} -k_{ea} \frac{dc}{dz} = U(c_o - c) \\ -k_{ea} \frac{dT}{dz} = U \rho c_p (T_o - T) \end{array} \right. \quad (\text{III.11})$$

$$\text{II.} \quad @ \quad z=L \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad , \quad \frac{dc}{dz} = 0 \quad (\text{III.12})$$

Las ecuaciones III.9 a III.12 constituyen el modelo RTDA y, desde el punto de vista matemático representan un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden de valor a la frontera.

En la tabla III.1 se muestran las expresiones matemáticas de los modelos descritos en la tabla I.1 del capítulo I junto con sus condiciones de frontera.

En el siguiente capítulo, se describen los métodos matemáticos que se utilizaron en este trabajo, para llevar a cabo la solución de los modelos heterogéneos de Flujo Pistón y Dispersión axial de calor y masa. En el capítulo V, se comparan los resultados teóricos obtenidos por éstos modelos con los experimentales obtenidos por Votruba y Hlavacek (54).

TABLA III.1

CLASIFICACION DE MODELOS DE REACTORES DE LECHO FIJO.

<u>M O D E L O.</u>	<u>PSEUDOHOMOGENEO</u>	<u>CONDICIONES DE FRONTERA.</u>	
<u>Unidimensional</u>	<u>Flujo Pistón</u>	$Z=0$	$Z=L$
Balance de materia del componente i	$U \frac{\partial c}{\partial Z} + r(c_b, T_b) = 0$	$C = C_0$	$\frac{\partial C}{\partial Z} = 0$
Balance de energía	$U \rho c_p \frac{\partial T}{\partial Z} - (-\Delta H) \rho_p r(c_b, T_b) = 0$	$T = T_0$	$\frac{\partial T}{\partial Z} = 0$
Consideraciones		convección.	
	<u>Dispersión axial</u>	$Z=0$	$Z=L$
Balance de materia del componente i	$-k_{ea} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} + U \frac{\partial c}{\partial Z} + \rho_p r(c_b, T_b) = 0$	$-k_{ea} \frac{\partial c}{\partial Z} = U(c_0 - c)$	$\frac{\partial c}{\partial Z} = 0$
Balance de energía	$-k_{ea} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + U \rho c_p \frac{\partial T}{\partial Z} - \rho_p (-\Delta H) r(c_b, T_b) = 0$	$-k_{ea} \frac{\partial T}{\partial Z} = U \rho_p (T_0 - T)$	$\frac{\partial T}{\partial Z} = 0$
Consideraciones	convección y dispersión axial de masa y calor		

M O D E L O.Bidimensional

Balance de materia
del componente i

Balance de energía

Condiciones
de frontera

Consideraciones

PSEUDOHOMOGENEO.

Dispersión axial y radial.

$$k_{ea} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - U \frac{\partial c}{\partial z} + k_{er} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \rho_p r (c_b, T_b) = 0$$

$$k_{ea} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - U \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + k_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_p (-\Delta H) r (c_b, T_b) = 0$$

$z = 0$	$z = L$	$r = 0$	$r = \frac{d_t}{2}$
$-k_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} = U(c_o - c)$	$\frac{\partial c}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$
$-k_{ea} \frac{\partial T}{\partial z} = U \rho c_p (T_o - T)$	$\frac{\partial T}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$

convección y dispersión axial de masa y calor

M O D E L OHETEROGENEOCONDICIONES DE FRONTERAUnidimensionalFlujo Pistón

@z=0

@z=L

Balance de material
del componente i.

$$U \frac{dc}{dz} + v_s (c_s, T_s) \rho_p = 0$$

c = c_s

$$\frac{dc}{dz} = 0$$

$$v_s (c_s, T_s) \rho_p = K_{ma} (c - c_s)$$

Balance de energía

$$U \rho c_p \frac{dT}{dz} - (-\Delta H) \rho_p v_s (c_s, T_s) = 0$$

T = T_0

$$\frac{dT}{dz} = 0$$

$$-\Delta H v_s (c_s, T_s) \rho_p = h_a (T_s - T)$$

Consideraciones

convección y resistencias al transporte de masa y calor
fluido-partícula

M O D E L OHETEROGENEOCONDICIONES DE FRONTERAUnidimensionalDispersión axial

@ z = 0

@ z = L

Balance de materia
del componente i.

$$-D_{ax} \frac{d^2c}{dz^2} + U \frac{dc}{dz} + \rho_p r_s(c_s, T_s) = 0$$

$$-D_{ax} \frac{dc}{dz} = U(c - c_s) \quad \frac{dc}{dz} = 0$$

$$\rho_p r_s(c_s, T_s) = K_{ma}(c - c_s)$$

Balance de energía

$$K_{ea} \frac{dT}{dz^2} - U \rho_{cp} \frac{dT}{dz} - \rho_p (-\Delta H) r_s(c_s, T_s) = 0$$

$$-K_{ea} \frac{dT}{dz} = U \rho_{cp}(T_o - T)$$

$$-\rho_p (-\Delta H) r_s(c_s, T_s) = h_a (T_s - T)$$

$$\frac{dT}{dz} = 0$$

Consideraciones

convección, dispersión axial de masa y calor y resistencias fluido-partícula.

M O D E L O.bidimensional.

Balance de materia
del componente i.

Balance de energía

Condiciones de fronteraConsideracionesHETEROGENEODispersión axial y radial

$$k_{ea} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - U \frac{\partial c}{\partial z} + k_{er} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \rho_p \gamma_s (c_s, T_s) = 0$$

$$- \rho_p \gamma_s (c_s, T_s) = k_{ma} (c - c_s)$$

$$k_{ea} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - U \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + k_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_p (-\Delta H) \gamma_s (c_s, T_s) = 0$$

$$- \rho_p (-\Delta H) \gamma_s (c_s, T_s) = h_a (T_s - T)$$

$z = 0$	$z = L$	$r = 0$	$r = \frac{d_t}{2}$
$- k_{ea} \frac{\partial c}{\partial z} = U(c_0 - c)$	$\frac{\partial c}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$
$- k_{ea} \frac{\partial T}{\partial z} = U \rho c_p (T_0 - T)$	$\frac{\partial T}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$

convección, dispersión axial y radial de masa y calor
y resistencias fluido-partícula.

IV. SOLUCION NUMERICA DE ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS

En los problemas de las ciencias los fenómenos bajo estudio frecuentemente son descritos por Modelos matemáticos representados por ecuaciones diferenciales, las cuales, involucran la velocidad de cambio de una variable con respecto a otra. Existen una gran cantidad de técnicas para encontrar una solución exacta ó aproximada (mediante funciones especiales) de una ecuación diferencial. Sin embargo, en Ingeniería frecuentemente se derivan ecuaciones diferenciales cuya solución exacta ó aproximada mediante funciones especiales no es posible, por lo que hay que hacer uso de otras técnicas de solución conocidas como métodos numéricos.

Los métodos numéricos se dividen en dos categorías principales:

- 1.- Métodos de un solo paso, en los cuales se usa la información de la función en un punto n para determinar su valor en un punto $n+1$. Las formulas de este tipo de métodos pueden ser representadas por

$$X(t_{k+1}) - X(t_k) = h(\Delta t, f(x(t_k), t_k)) \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (IV.1)$$

con $t_0=0$. Este método empieza con el valor conocido de X_0 y utiliza Δt y $f(X(t_0), t_0)$ para calcular $X(t_1)$.

Una vez que $X(t_1)$ es obtenido, el proceso se repite usando

At y $f(x(t), t)$ para calcular $X(t_2)$. El proceso se continua hasta que $t = t_f$, donde t_f es el valor final de la variable independiente t . Debido a que el proceso se lleva a cabo de un punto al siguiente en forma directa y ordenada, estos métodos tambien son conocidos como técnicas de marcha. Entre los métodos de integración de un solo paso más usados y conocidos se encuentra el método de Runge-Kutta, por lo que algunos autores denominan a los métodos de un solo paso como métodos de Runge Kutta.

2.- Métodos de paso múltiple, en los cuales se necesita la información del valor de la función en uno o más puntos previos para poder calcular su valor en el punto siguiente.

Las fórmulas de este tipo de métodos pueden ser representadas por

$$X(t_{k+n}) - X(t_{k-r}) = h \left[\Delta t, f(x(t_k), t_k), f(x(t_{k-1}), t_{k-1}), \dots, f(x(t_{k-n}), t_{k-n}) \right]$$

$r, n =$ enteros positivos (IV.2)

para poder evaluar $X(t_{k+1})$, los valores de $X(t_k), X(t_{k-1}), \dots, X(t_{k-n})$, y $X(t_{k-r})$ deben ser conocidos. De este modo, no es posible calcular el valor de $X(t_{k+1})$ directamente del valor inicial X_0 . Estos métodos requieren de un proceso iterativo para dar la solución de la función. Para empezar los calculos, los puntos $X(t_{k-1}), X(t_{k-2}), \dots$ deben ser obtenidos por otro método de integración, generalmente de paso simple.

Para incrementar la exactitud, generalmente son usadas dos fórmulas de integración en éste tipo de métodos. La primera fórmula, la cual es conocida como la formula de integración abierta, es de la misma forma que la ecuación IV.2y es usada para predecir el valor aproximado de $X(t_{k+1})$. Despues, una segunda fórmula conocida como la fórmula cerrada, es utilizada para generar un valor más exacto de $X(t_{k+1})$. Esta segunda fórmula puede ser iterada para obtener un valor tan exacto como se desee. La fórmula cerrada es de la misma forma que la ecuación IV.2, excepto que la incógnita $X(t_{k+1})$ esta presente tambien en el lado derecho de la ecuación. Estas dos fórmulas forman un esquema predictor-corrector, por lo que estos métodos son conocidos como métodos del predictor-corrector.

Por otro lado, los métodos numéricos se pueden utilizar para obtener soluciones aproximadas de ecuaciones diferenciales, que en general, representan problemas de dos tipos; problemas de valor inicial y problemas de valor a la frontera. En este apéndice se describen únicamente los métodos de Runge-Kutta y de diferencias finitas, que fueron los que se utilizaron para la solución numérica del modelo de Reactor tubular de flujo pistón y el modelo de Dispersión axial. Estos modelos constituyen un problema de valor inicial y de valor a la frontera respectivamente.

IV.1. PROBLEMA DE VALOR INICIAL

Un problema de valor inicial es aquel en que todas las con

diciones de frontera están bien especificados en un punto. Considere la ecuación diferencial de primer orden.

$$\frac{dX}{dt} = X' = f(x, t) \quad (\text{IV.1.1})$$

con la condición inicial

$$X(0) = X_0 \quad (\text{IV.1.2})$$

con el valor inicial X_0 en $t=0$ conocido, la ecuación IV.1.1 es integrada, y los valores de X en t_1, t_2, \dots , pueden ser obtenidos. Es decir, en la aproximación numérica el valor de la variable dependiente X es calculado a valores discretos de la variable independiente t . En otras palabras, X es calculada a t_1, t_2, \dots , con $t_{k+1} - t_k = \Delta t$, donde Δt es llamado el paso de integración o intervalo de integración. Generalmente la dimensión de Δt es controlada por la exactitud deseada en los resultados numéricos, por la limitación computacional y por el problema de estabilidad. El modelo de un reactor tubular con flujo pistón, constituye un problema de valor inicial.

IV.2 PROBLEMA DE VALOR A LA FRONTERA NO LINEAL

Considere la ecuación diferencial de segundo orden no lineal.

$$\frac{d^2X}{dt^2} = X'' = f(x', X, t) \quad (\text{IV.2.1})$$

con las condiciones de frontera

$$X(0) = C_1 \quad , \quad X(t_f) = C_2 \quad , \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (\text{IV.2.2})$$

Debido a que la condición inicial $X'(0)$ es desconocida, la descripción de las ecuaciones IV.2.1-2 se conocen como un problema de valor a la frontera. Este problema es mucho más difícil de manejar tanto teórica como computacionalmente, comparado con un problema de valor inicial, en el que todas las condiciones en la frontera son conocidas. Teóricamente no existe una prueba general de la existencia y unicidad de las soluciones a problemas de este tipo. Computacionalmente no existe una aproximación general efectiva para obtener la solución numérica. Desafortunadamente - una gran cantidad de problemas encontrados en física y en las ciencias de ingeniería son de este tipo (Modelo de un reactor tubular con dispersión).

Debido a que muchas ecuaciones diferenciales no lineales no pueden ser resueltas analíticamente, se requiere de una solución numérica para la ecuación diferencial no lineal con las condiciones de frontera dadas por la ecuación IV.2.2. Suponga que una aproximación inicial $X'(0)$ es obtenida; entonces la ecuación IV.2.1 se transforma en un problema de valor inicial y puede ser integrada por algún método conveniente para este tipo de problemas (e.g. Runge Kutta). Este valor de $X'(0)$ podría ser obtenido del conocimiento físico del proceso, ó podría ser supuesto. El valor de $X(t_f)$ obtenido por el uso de el valor considerado para $X'(0)$.

debe ser igual ó muy aproximado al valor de $X(t_f)$, el cual es una condición de frontera conocido y es igual a C_2 en la ecuación IV.2.2. Si este valor no se agrega con el valor dado, algún procedimiento iterativo ó de ensayo y error debe ser implementado para obtener la condición inicial correcta $X'(0)$. Pero debido a que la ecuación IV.2.1 es no lineal, no existe camino sistemático para predecir el valor desconocido de X' en $t = 0$ de un conocimiento del valor de X en $t = t_f$. La experiencia actual ha mostrado que este tipo de problemas es muy sensible al valor de la condición inicial desconocida o sugerida, y es inestable. Muy frecuentemente el valor sugerido para la condición desconocida conduce a inestabilidad, y para evitarlo, este debe ser casi el mismo que el valor correcto para que el problema converja. Esta dificultad es más severa si la ecuación IV.2.1 representa un sistema grande de ecuaciones o una derivada de orden superior, donde un gran número de las condiciones iniciales son desconocidas.

Debido a este aspecto de la solución iterativa, el procedimiento computacional en computadoras modernas de alta velocidad no es muy apropiado. Esto se debe a que se necesita interferencia humana para obtener el valor inicial desconocido para que el problema converja.

IV.3 MÉTODOS DE RUNGE-KUTTA

Los métodos de Runge-Kutta constituyen una amplia clase -

de técnicas prácticas computacionales. Los diversos métodos de esta categoría brindan diferentes grados de precisión dependiendo de la complejidad del método, y por lo tanto, esto requerirá diferentes grados de computación. En general los métodos de Runge-Kutta tienen 3 propiedades distintivas:

- 1.- Son métodos de un solo paso. Para evaluar el valor de la función en un punto $n + 1$ se necesita solamente información del punto precedente n .
- 2.- Coinciden con la serie de Taylor hasta los términos h^P , donde P es distinto para los diferentes métodos y se le denomina orden del método.
- 3.- No requieren la evaluación de ninguna derivada de $f(x,t)$, sino únicamente de la función f .

Esta tercera propiedad es la que hace que estos métodos sean practicados, debido a que solo se tiene que conocer el valor de la función f_n para obtener su valor en f_{n+1} , y no se necesita información de las derivadas de la función.

MÉTODOS DE RUNGE-KUTTA DE ORDEN SUPERIOR

Los métodos de Runge-Kutta de orden superior (Tercero y cuarto orden), se pueden desarrollar de una manera enteramente análoga a la que se sigue para la obtención de los métodos de primero y segundo orden (55). En este apéndice no se hace la de-

rivación, únicamente se presenta la interpretación geométrica y el algoritmo del método de cuarto orden.

METODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN

Frecuentemente encontramos en la literatura algoritmos de Runge-Kutta de cuarto orden de diferente denominación. Esto es debido a que durante su derivación, los coeficientes que acompañan a las constantes en el algoritmo son diferentes, y los coeficientes toman entonces el nombre del investigador que las derivó. Aquí se presentan solamente dos de dichos algoritmos.

ALGORITMO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN CON COEFICIENTES DE RUNGE.

El algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden con coeficientes de Runge se puede definir mediante las cinco ecuaciones siguientes:

$$X_{m+1} = X_m + \frac{\Delta t}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + k(\Delta t^5)$$

$$k_1 = f(X_m, t_m)$$

$$k_2 = f\left(t_m + \frac{\Delta t}{2}, X_m + \frac{\Delta t}{2} k_1\right) \quad \text{(IV.3.1)}$$

$$k_3 = f\left(t_m + \frac{\Delta t}{2}, X_m + \frac{\Delta t}{2} k_2\right)$$

$$k_4 = f(t_m + \Delta t, X_m + \Delta t k_3)$$

La interpretación geométrica de los valores de K_i se muestra en la figura IV]. Los cuatro valores de K representan las -- pendientes en varios puntos; K_1 es la pendiente en el punto inicial, K_2 y K_3 son pendientes evaluadas en la mitad del incremento Δt , y K_4 es la pendiente evaluada en el punto $t = t_m$ y ordenada $X = X_m + \Delta t k_3$

ALGORITMO DE CUARTO ORDEN CON COEFICIENTES DE KUTTA

El algoritmo consiste en las siguientes ecuaciones

$$X_{m+1} = X_m + \frac{\Delta t}{8} (k_1 + 3k_2 + 3k_3 + k_4) + K(\Delta t^5)$$

$$k_1 = f(X_m, t_m)$$

$$k_2 = f\left(t_m + \frac{\Delta t}{3}, X_m + \frac{\Delta t}{3} k_1\right)$$

(IV.3.2)

$$k_3 = f\left(t_m + \frac{2}{3}\Delta t, X_m + \frac{1}{3}(k_2 - k_1)\Delta t\right)$$

$$k_4 = f\left(t_m + \Delta t, X_m + (k_1 + k_3 - k_2)\Delta t\right)$$

Nótese que en los métodos de Runge-Kutta de cuarto orden, la función debe ser evaluada cuatro veces una por cada constante en el método. El término $K(\Delta t^5)$ no es usado directamente en la -- aplicación de la fórmula, sino solo como un indicador de la exac-

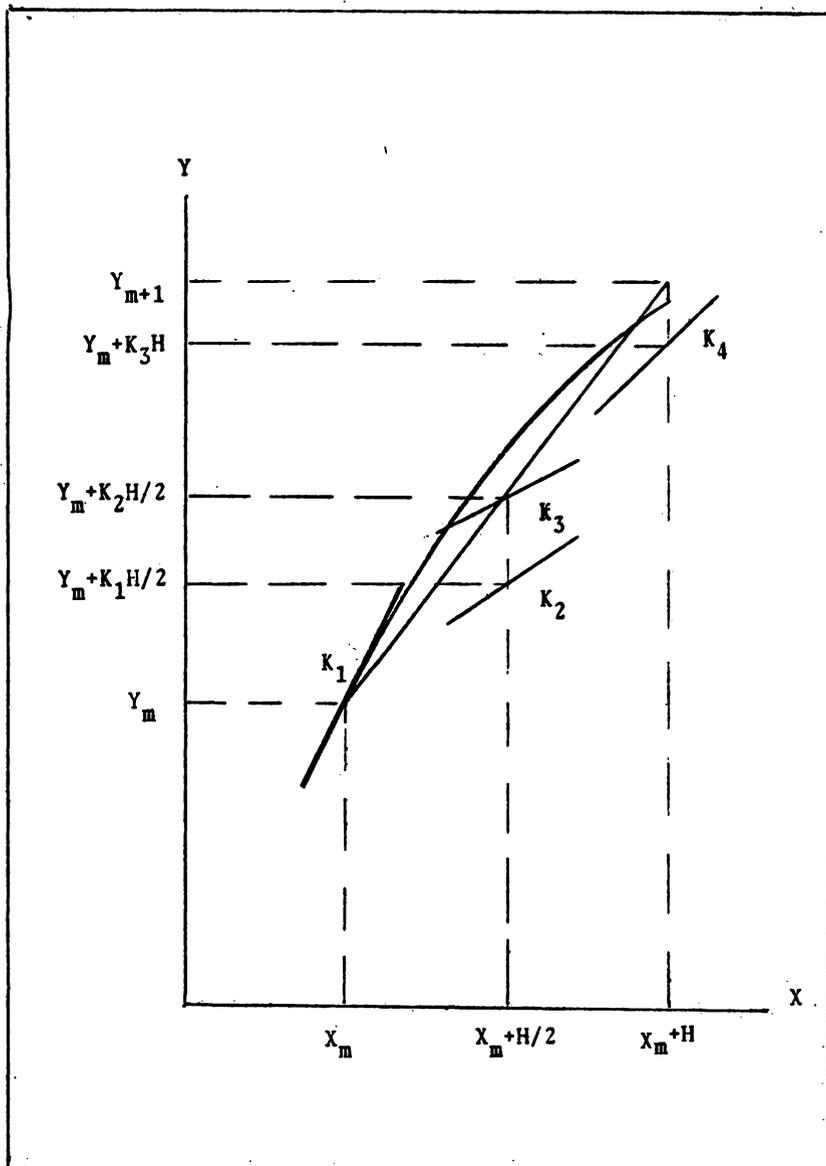


fig. IV.1 Interpretación Geométrica del Método de Runge-Kutta de Cuarto Orden.

titud de los resultados. Empezando con $X = X(t_0) = X_0$, $t = t_0$, y el valor especificado Δt , los valores de K_1, K_2, K_3 y K_4 son calculados sucesivamente.

El valor de $X(t_{k+1})$ es entonces obtenido de la primera ecuación de IV.3.1-2. Se ha observado que el error por truncamiento en un método de Runge-Kutta de orden P es $K(\Delta t)^{P+1}$, donde K es una constante. Los límites a los valores de K para $P=2, 3$ y 4 están reportados en la literatura, y puede decirse que su derivación no es simple (56). Uno de los inconvenientes más serios de los métodos de Runge-Kutta es la falta de un método simple para estimar el error. Sin alguna medida del error por truncamiento es difícil seleccionar un tamaño apropiado -- del incremento Δt . Una regla burda ha sido derivada por Collatz (57). Si

$$\frac{|K_2 - K_3|}{|K_1 - K_2|}$$

es muy grande (más de algunos cientos), entonces Δt debe reducirse (58). Merson ha demostrado que se puede obtener una estimación del error por truncamiento a expensas de una evaluación adicional de $f(X, t)$. Esto puede ser costoso si $f(X, t)$ es complicada. Para información adicional vease la sección 16 del capítulo 2 del libro de Fox (59).

De esta manera se puede concluir que aún si el error por truncamiento es pequeño, un método de Runge-Kutta puede producir resultados muy desfavorables en condiciones extremas. Ta--

los resultados erróneos pueden ser debidos a que los errores pequeños (por redondeo o truncación) se incrementan considerablemente conforme la solución se aplica a valores crecientes de $X(t)$.

METODO DE RUNGE-KUTTA APLICADO AL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES DEL MODELO DE DISPERSION AXIAL.

Los métodos de Runge-Kutta son aplicables solo a ecuaciones diferenciales de primer orden. El modelo de dispersión axial involucra un sistema de ecuaciones de segundo orden. Por esta razón es necesario recordar que una ecuación diferencial de orden n es equivalente a un sistema de n -ecuaciones diferenciales de primer orden. En esta sección se ilustra la aplicación del método de Runge-Kutta de cuarto orden al modelo de dispersión axial que esta constituido por dos ecuaciones diferenciales de segundo orden, con sus respectivas condiciones de frontera. La metodología general es la siguiente:

Las ecuaciones del modelo en forma adimensional (Ver sección IV.4) son:

Balance de Masa

$$-\frac{1}{Pe_{am}} \frac{d^2 X}{dz^2} + \frac{dX}{dz} = -\alpha \eta Da_1 e^{-\frac{\gamma}{y+\epsilon(1-x)}} y_s (1-x) \quad (IV.3.3)$$

Balance de Energía

$$\frac{1}{Pe_{ac}} \frac{d^2 Y}{dz^2} - \frac{dY}{dz} = \delta \eta Da_1 e^{-\frac{\gamma}{y+\epsilon(1-x)}} y_s (1-x) \quad (IV.3.4)$$

cómo las ecuaciones IV.3.3 y IV.3.4 son de segundo orden, es necesario hacer un cambio de variable para reducir el orden, así

$$\frac{dX}{dZ} = V \qquad \frac{d^2X}{dZ^2} = \frac{dV}{dZ} \qquad (\text{IV.3.5})$$

$$\frac{dY}{dZ} = W \qquad \frac{d^2Y}{dZ^2} = \frac{dW}{dZ} \qquad (\text{IV.3.6})$$

aplicando IV.3.5 y IV.3.6 a IV.3.3 y IV.3.4 respectivamente se obtiene

$$\frac{1}{P_{ema}} \frac{dV}{dZ} - V = f(x, y, V) \qquad (\text{IV.3.7})$$

$$\frac{1}{P_{eca}} \frac{dW}{dZ} - W = g(x, y, W) \qquad (\text{IV.3.8})$$

Las ecuaciones IV.3.5 a IV.3.8 constituyen ahora un sistema de cuatro ecuaciones de primer orden, y se pueden describir de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dZ} &= FV = f(x, V) \\ \frac{dY}{dZ} &= FW = f(x, W) \\ \frac{dV}{dZ} &= FX = f(x, y, V) \\ \frac{dW}{dZ} &= FY = f(x, y, W) \end{aligned} \qquad (\text{IV.3.9})$$

Para las ecuaciones de modelo tenemos:

$$FX = \frac{dV}{dz} = P_{ema} \left(V - \alpha \eta D_{a1} e^{-\frac{y}{y_s} + (1-x)} \right) \quad (\text{IV.3.10})$$

$$FY = \frac{dW}{dz} = P_{eca} \left(W + \delta \eta D_{a1} e^{-\frac{y}{y_s} + (1-x)} \right) \quad (\text{IV.3.11})$$

$$FV = \frac{dX}{dz} = V \quad (\text{IV.3.12})$$

$$FW = \frac{dY}{dz} = W \quad (\text{IV.3.13})$$

El método de Runge-Kutta de cuarto orden, promedia, cuatro constantes (calculadas con el valor de la variables en el punto siguiente $n + 1$).

Como se tienen cuatro ecuaciones se tendrán que calcular - 16 constantes (calculadas con el valor de la variable en el punto n), cuatro por cada ecuación para evaluar el valor de la variable en el punto siguiente $n + 1$. así:

$$Q_1 = \Delta z * FV(X_n, V_n)$$

$$R_1 = \Delta z * FW(Y_n, W_n)$$

$$S_1 = \Delta z * FX(X_n, Y_n, V_n)$$

$$T_1 = \Delta z * FY(X_n, Y_n, W_n)$$

$$Q_2 = \Delta z * FV\left(X_n + \frac{Q_1}{2}, V_n + \frac{S_1}{2}\right)$$

$$R_2 = \Delta z * FW\left(Y_n + \frac{R_1}{2}, W_n + \frac{T_1}{2}\right)$$

$$S_2 = \Delta Z * FX \left(X_n + \frac{Q_1}{2}, Y_n + \frac{R_1}{2}, V_n + \frac{S_1}{2} \right)$$

$$T_2 = \Delta Z * FY \left(X_n + \frac{Q_1}{2}, Y_n + \frac{R_1}{2}, W_n + \frac{T_1}{2} \right)$$

$$Q_3 = \Delta Z * FV \left(X_n + \frac{Q_2}{2}, V_n + \frac{S_2}{2} \right)$$

$$R_3 = \Delta Z * FW \left(Y_n + \frac{R_2}{2}, W_n + \frac{T_2}{2} \right)$$

(IV.3.14)

$$S_3 = \Delta Z * FX \left(X_n + \frac{Q_2}{2}, Y_n + \frac{R_2}{2}, V_n + \frac{S_2}{2} \right)$$

$$T_3 = \Delta Z * FY \left(X_n + \frac{Q_2}{2}, Y_n + \frac{R_2}{2}, W_n + \frac{T_2}{2} \right)$$

$$Q_4 = \Delta Z * FV \left(X_n + Q_3, V_n + S_3 \right)$$

$$R_4 = \Delta Z * FW \left(Y_n + R_3, W_n + T_3 \right)$$

$$S_4 = \Delta Z * FX \left(X_n + Q_3, Y_n + R_3, V_n + S_3 \right)$$

$$T_4 = \Delta Z * FY \left(X_n + Q_3, Y_n + R_3, W_n + T_3 \right)$$

el valor de la variable en el punto $n + 1$ será:

$$V_{n+1} = V_n + (S_1 + 2S_2 + 2S_3 + S_4) / 6$$

$$W_{n+1} = W_n + (T_1 + 2T_2 + 2T_3 + T_4) / 6$$

(IV.3.15)

$$X_{n+1} = X_n + (Q_1 + 2Q_2 + 2Q_3 + Q_4) / 6$$

$$Y_{n+1} = Y_n + (R_1 + 2R_2 + 2R_3 + R_4) / 6$$

con los valores de las funciones en el punto $n + 1$, se repite el proceso para obtener el valor de las funciones en el punto $n + 2$ y así hasta llegar al punto final donde $Z = 1$. En el caso del modelo de Dispersión Axial, la integración debe llevarse a cabo -- desde el punto $Z=1$ hasta el punto $Z=0$, pues de lo contrario se -- obtendría inestabilidad de las ecuaciones (ver la sección IV.5)

IV.4 METODO DE DIFERENCIAS FINITAS

El método de diferencias finitas consiste en cambiar la -- ecuación diferencial por un sistema de ecuaciones de diferencias. Esto se logra dividiendo el intervalo de $t=0$ a $t=t_f$ en n intervalos igualmente espaciados de magnitud Δt .

Esto lleva a $(n - 1)$ puntos internos: $t_1, t_2, t_3, \dots, t_{n-1}$. Una ecuación de diferencias puede entonces ser usada para representar la ecuación diferencial en cada uno de los puntos del intervalo. Esto lleva a $(n - 1)$ ecuaciones de diferencias con -- $(n - 1)$ incógnitas: $X(t_1), X(t_2), X(t_3) \dots, X(t_{n-1})$. La solución de este sistema de ecuaciones de diferencias simultáneas rinde el resultado deseado. Varias expresiones de diferencias pueden ser usadas para reemplazar las derivadas en la ecuación diferencial. Las siguientes expresiones de diferencias son un ejemplo:

$$\frac{d^2X}{dt^2} = X'' = \frac{1}{\Delta t^2} [X(t_{k+1}) - 2X(t_k) + X(t_{k-1})]$$

$$\frac{dX}{dt} = X' = \frac{1}{\Delta t} [X(t_{k+1}) - X(t_k)]$$

(IV.4.1)

El método de diferencias finitas es esencialmente un método implícito, y si la ecuación diferencial original fuera no lineal, las ecuaciones de diferencias resultantes también serían no lineales, y en general, no pueden ser resueltas fácilmente.

Como ejemplo se aplicará el método de diferencias finitas a las ecuaciones del modelo de dispersión axial. En forma dimensional las ecuaciones del modelo de dispersión axial son (ver tabla III.1):

Balance de Materia

$$D_{ea} \frac{d^2c}{dz'^2} - U \frac{dc}{dz'} - \rho_p r_p = 0 \quad (IV.4.2)$$

Balance de Energía

$$-k_{ea} \frac{dT}{dz'^2} + U \frac{dT}{dz'} + \rho_p (-\Delta H) r_p = 0 \quad (IV.4.3)$$

con las condiciones de frontera

$$I. \quad @ \quad z' = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} U c_0 - U c = -D_{ea} \frac{dc}{dz'} \\ U \rho_{cp} T_0 - U \rho_{cp} T = -k_{ea} \frac{dT}{dz'} \end{array} \right. \quad (IV.4.4)$$

$$II. \quad @ \quad z' = L \quad \frac{dc}{dz'} = 0 \quad , \quad \frac{dT}{dz'} = 0 \quad (IV.4.5)$$

Con el objeto de reducir el número de parámetros involucrados en el modelo, se hacen las ecuaciones adimensionales definiendo los siguientes parámetros.

$$z = \frac{z'}{L} \quad , \quad \theta = \frac{T}{T_0} \quad , \quad X = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

$$Pe_{am} = \frac{LU}{D_{ea}} \quad , \quad Pe_{ac} = \frac{LU \rho_{cp}}{k_{ea}} \quad , \quad Y = \frac{T}{T_0}$$

$$Y_s = \frac{T_s}{T_0} \quad , \quad r_p = \eta r_s \quad , \quad r_s = (k), (p)_s$$

$$(k)_s = A e^{-E_a/T_s} \quad , \quad \gamma = \frac{E_a}{RT_0} \quad , \quad \beta = \frac{\eta(-\Delta H)C_0}{\rho c_p T_0}$$

$$Da = \frac{k}{k_{ma}} \quad , \quad X_s = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \quad , \quad \epsilon = \frac{\beta \eta Da}{1 + \eta Da}$$

$$y_s = y + \epsilon(1-x) \quad , \quad Da_1 = \frac{1}{1 + \eta Da} \quad (IV.4.6)$$

$$\alpha = \theta \rho_p R A T_0 \quad , \quad \delta = \frac{\theta \rho_p (-\Delta H) A R C_0}{\rho c_p T_0}$$

Introduciendo todas estas definiciones en las ecuaciones IV.4.2 y IV.4.3, se obtienen las siguientes ecuaciones adimensionales

Balance de masa

$$-\frac{1}{Pe_{ma}} \frac{d^2 X}{dz^2} + \frac{dX}{dz} = \alpha \eta Da_1 y_s e^{-\gamma/y_s} (1-x) \quad (IV.4.7)$$

Balance de energía

$$\frac{1}{Pe_{ca}} \frac{d^2 T}{dz^2} - \frac{dT}{dz} = \delta \eta Da_1 y_s e^{-\gamma/y_s} (1-x) \quad (IV.4.8)$$

Aplicando las ecuaciones IV.4.6 a las ecuaciones IV.4.4 y IV.4.5, se obtienen las siguientes condiciones de frontera adimensionales

$$\text{I. } @ z = 0 \quad X = \frac{1}{Pe_{ma}} \frac{dX}{dz} \quad (IV.4.9)$$

$$Y = 1 + \frac{1}{Pe_{ca}} \frac{dY}{dz}$$

$$\text{II. } @ z = 1 \quad \frac{dX}{dz} = 0, \quad \frac{dY}{dz} = 0 \quad (IV.4.10)$$

Las ecuaciones IV.4.7 a IV.4.10 constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden no lineales de valor a la frontera. La integración numérica de estas ecuaciones por diferencias finitas empezando la integración desde $Z=1$ hasta $Z=0$, conduce a una inestabilidad inherente del método, por lo que Fox (60) propone empezar la integración desde $Z=1$ hasta $Z=0$ para evitar este problema.

Aplicando la ecuación IV.4.1 a la ecuación IV.4.7 se obtiene

$$-\frac{1}{Pe_{ma} \Delta Z^2} (X_{i+1,j+1} - 2X_{i,j+1} + X_{i-1,j+1}) + \frac{1}{2\Delta Z} (X_{i+1,j+1} - X_{i-1,j+1})$$

$$= \alpha \eta_{i,j+1} Da_{i,j+1} y_{s,i,j+1} e^{-W_{s,i,j+1}} (1 - X_{i,j+1}) \quad (IV.4.11)$$

debido a que el reactor se va a integrar desde $Z=1$ hasta $Z=0$, la incógnita será X_{i-1} , así

$$X_{i,j+1} = \frac{\alpha \eta_{i,j+1} Da_{i,j+1} y_{s,i,j+1} e^{-W_{s,i,j+1}} (1 - X_{i,j+1}) - \frac{2X_{i,j+1}}{Pe_{ma} \Delta Z^2} + \left(\frac{1}{Pe_{ma} \Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) X_{i+1,j+1}}{- \left(\frac{1}{Pe_{ma} \Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right)} \quad (IV.4.12)$$

de IV.1 y IV.10

$$\textcircled{a} \quad z=1 \quad \frac{dX}{dz} = 0 \quad X_{i+1, T+1} = X_{i, T+1} \quad (\text{IV.4.13})$$

aplicando IV.4.13 a IV.4.7 se obtiene

$$X_{i, T+1} = \frac{\alpha \eta_{i, T+1} \text{Da}_{i, T+1} e^{-\beta/y_{s, i, T+1}} y_{s, i, T+1} (1 - X_{i, T+1}) - \frac{2X_{i, T+1}}{\text{Peca} \Delta Z^2}}{(-2/\text{Peca} \Delta Z^2)} \quad (\text{IV.4.14})$$

de IV.4.1 y IV.4.9

$$X_{i+1, T+1} = \frac{1}{2 \text{Peca} \Delta Z} (X_{i+1, T+1} - X_{i-1, T+1}) \quad (\text{IV.4.15})$$

procediendo de manera similar con la ecuación de balance de energía se obtiene

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\text{Peca} \Delta Z^2} (y_{i+1, T+1} - 2y_{i, T+1} + y_{i-1, T+1}) - \frac{1}{2 \Delta Z} (y_{i+1, T+1} - y_{i-1, T+1}) \\ & = \delta \eta_{i, T+1} \text{Da}_{i, T+1} e^{-\beta/y_{s, i, T+1}} y_{s, i, T+1} (1 - X_{i, T+1}) \end{aligned} \quad (\text{IV.4.16})$$

despejando de esta ecuación $Y_{i-1,j+1}$

$$y_{i-1,j+1} = \frac{\delta \eta_{i,j,T+1} \text{Da}_{i,j,T+1} e^{-\delta y_{i,j,T+1}} y_{i,j,T+1} (1-x_{i,j,T+1}) - \left(\frac{1}{\text{Pec}_a \Delta Z^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right) y_{i,j,T+1} + \left(\frac{2}{\text{Pec}_a \Delta Z^2} \right) y_{i,j,T+1}}{\left(\frac{1}{\text{Pec}_a \Delta Z^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right)} \quad (\text{IV.4.17})$$

de IV.4.1 y IV.4.10

$$\textcircled{a} \quad z=1 \quad \frac{dy}{dz} = 0 ; \quad y_{i-1,j,T+1} = y_{i+1,j,T+1} \quad (\text{IV.4.18})$$

combinando IV.4.17 y IV.4.18

$$y_{i-1,j,T+1} = \frac{\delta \eta_{i,j,T+1} \text{Da}_{i,j,T+1} y_{i,j,T+1} e^{-\delta y_{i,j,T+1}} (1-x_{i,j,T+1}) + \frac{2 y_{i,j,T+1}}{\text{Pec}_a \Delta Z^2}}{\left(\frac{2}{\text{Pec}_a \Delta Z^2} \right)} \quad (\text{IV.4.19})$$

de IV.4.1 y IV.4.19

$$\textcircled{a} \quad z=0 \quad y_{i,j,T+1} = 1 + \frac{(y_{i+1,j,T+1} - y_{i-1,j,T+1})}{2 \text{Pec}_a \Delta Z^2} \quad (\text{IV.4.20})$$

Las ecuaciones IV.4.11 a IV.4.20 son un desarrollo en diferencias finitas de las ecuaciones IV.4.7 a IV.4.10. Las ecuaciones IV.4.12 y IV.4.14 rinden el valor de la conversión en cada punto a todo lo largo del reactor. A su vez, las ecuaciones IV.4.17 y IV.4.19 rinden el valor de la temperatura en cada punto a lo largo del reactor.

IV.5 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION DEL MODELO RTDA.

Debido a que el modelo RTDA constituye un problema de valor a la frontera no lineal, la solución del mismo debe ser iterativa, y además, debe llevarse a cabo desde el final del reactor ($Z=1$) hasta el principio del mismo ($Z=0$); ya que de lo contrario, el procedimiento computacional conduciría a una inestabilidad inherente en el método (61).

En este trabajo la solución del modelo RTDA se llevó a cabo por el método de diferencias finitas. el procedimiento de solución se enuncia a continuación.

a).- Suponer el valor de la conversión a la salida del reactor $X(1)$, y puesto que el reactor es adiabático, la temperatura a la salida $Y(1)$ quedara fija.

b).- Haciendo uso de las ecuaciones IV.4.12 y IV.4.17, que implican el valor de las condiciones de frontera en $Z=1$, se calcula el valor de las variables X_{i-1} y Y_{i-1} .

c).- Haciendo uso de las ecuaciones IV.4.14 y IV.4.19, se calculan todos los puntos X_{i-2} , Y_{i-2} , X_{i-3} , Y_{i-3} , ..., X_0 , Y_0 , y además,

se calcula un punto fuera del reactor, X_{-1} , Y_{-1} , (esto se hace para poder verificar el valor supuesto de $X(1)$).

d).- con las ecuaciones IV.4.16 y IV.4.20, se calculan los valores de las variables X_{-1} , Y_{-1} , y se comparan estos valores con los obtenidos por las ecuaciones IV.4.14 y IV.4.19. Si estos valores se agregan de manera adecuada , se puede decir que el problema está resuelto, de lo contrario, debe suponerse otro valor de la variable $X(1)$, obtener $Y(1)$, y repetir el procedimiento hasta obtener la convergencia deseada.

Como se mencionó anteriormente, el problema de las ecuaciones diferenciales no lineales que constituyen un problema de valor a la frontera, es que no existe un camino sistemático para predecir el valor de la variable $X(1)$, del conocimiento de su valor en $Z=0$. Por lo tanto, se puede decir que en general es difícil lograr la convergencia para este tipo de problemas, y muy frecuentemente es necesario empezar con una aproximación inicial que sea casi el valor exacto de la variable para que el problema converja.

V.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Las mediciones experimentales llevadas a cabo por Votruba y Hlavacek en el reactor adiabático para la reacción de oxidación de monóxido de carbono, y los resultados teóricos obtenidos por los modelos estudiados (Flujo Pistón Heterogéneo y RTDA), muestran que la conversión y la temperatura a la salida del reactor, dependen de varios parámetros de operación, como son: la temperatura, la concentración del reactivo y la velocidad de flujo en la alimentación del reactor. Además, del análisis de los resultados teóricos obtenidos por los modelos mencionados anteriormente, se puede observar que hay otros parámetros que tienen influencia en el comportamiento del reactor, y que son inherentes a toda reacción heterogénea; estos son los coeficientes de transporte y los coeficientes de dispersión de masa y calor. La importancia de los coeficientes de dispersión de calor y masa, se observa por el hecho de que los dos modelos estudiados proporcionan resultados diferentes, y la única diferencia que existe entre ellos, es que uno considera dispersión axial de calor y masa (RTDA), y el otro no lo hace (Flujo pistón Heterogéneo).

Además, debe mencionarse el hecho de que cuando ocurre una reacción fuertemente exotérmica (como es la oxidación de monó-

xido de carbono), puede ocurrir el fenómeno de multiplicidad de estados estacionarios dentro de cierto rango de valores de los parámetros de alimentación estudiados (T_0 , Re , y_0) (62). El fenómeno de multiplicidad de estados estacionarios, ocurre cuando para las mismas condiciones de operación del reactor, se obtienen diferentes estados de conversión a la salida del mismo, es decir, se pueden obtener conversiones altas, intermedias, o bajas, y esto dependerá de la forma en que el reactor sea operado. El fenómeno de multiplicidad no se estudió en éste trabajo, pero la simulación sí se llevo a cabo dentro de la región de multiplicidad, y puede decirse que en general, el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo predijo estados de más alta conversión que el modelo RTDA.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE ALIMENTACION (T_0).

Debido a la dependencia exponencial que guarda la constante de velocidad de reacción con la temperatura, el valor de ésta variable en la alimentación afecta fuertemente la conversión a la salida del reactor. El efecto de T_0 puede observarse de la figura V.1 para el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo, y en la figura V.13 para el modelo RTDA. Como puede observarse tanto el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo como el RTDA, predicen de manera correcta ésta dependencia, es decir, al aumentar la temperatura de alimentación, aumenta la conversión a la salida del reactor. Las gráficas V.6 a V.9, muestran algunos perfiles de conversión y temperatura para diferentes valores de T_0 , mientras que las figuras V.16 a V.18, hacen lo propio para el modelo RTDA,

EFEECTO DEL NUMERO DE REYNOLDS (Re).

El análisis del efecto de la velocidad de flujo de los gases a través del lecho de partículas catalíticas, se llevo a cabo variando el número de Reynolds. La velocidad del gas afecta la conversión a la salida del reactor, por el hecho de que la transferencia de masa y calor entre las partículas catalíticas y el gas que está fluyendo, así como la dispersión axial de calor y masa, son una función de las condiciones hidrodinámicas en el lecho catalítico. Además, al aumentar la velocidad de flujo disminuye el tiempo de residencia de los gases en el reactor, lo cual provoca una disminución en la conversión a la salida. Las figuras V.2 y V.14 muestran el efecto del Re sobre la conversión predicho por los modelos de Flujo Pistón Heterogeneo y RTDA respectivamente. Las figuras V.4 a V.11 muestran algunos perfiles de conversión y temperatura para diferentes Re, obtenidos por el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo, mientras que las figuras V.16 a V.18 hacen lo propio para el modelo RTDA.

EFEECTO DE LA CONCENTRACION DE CO EN LA ALIMENTACION (Y_0).

La concentración de CO en la alimentación es un parámetro importante, debido a que la expresión de velocidad de reacción para la oxidación de monóxido de carbono sobre el catalizador de óxido cúprico, depende linealmente de la presión parcial de CO en la superficie catalítica (ver apéndice B). En este caso la concentración de oxígeno no tiene importancia, debido a que la oxidación se

llevo a cabo en un gran exceso de aire. El modelo de Flujo Pistón Heterogéneo no predijo correctamente la dependencia de la conversión a la salida con la concentración de CO en la alimentación, ya que como puede verse de la fig. V.3, el modelo predice una disminución en la conversión de salida al aumentar la concentración de CO en la alimentación, y los resultados experimentales muestran lo contrario. Por otro lado, el modelo RTDA predice de forma correcta los resultados experimentales como puede verse de la fig. V.15. Las fig. V.6 a V.10 muestran algunos perfiles para diferentes Y_0 predichos por el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo, y las figs. V.16a V.18 hacen lo propio para el modelo RTDA.

CONCLUSIONES.

Los modelos matemáticos se derivan de leyes teóricas y/o empíricas, y resultan en su forma completa muy complicados para su solución. Debido a esto, es necesario hacer ciertas consideraciones (en base a la experiencia) para simplificarlos, y de esta manera, aplicar alguna técnica matemática capaz de resolver dicho modelo. Así es como surgen los diferentes modelos-Flujo Pistón, Dispersión axial, etc-, y se puede decir que se sacrifica exactitud por ganar simplicidad en la solución de los mismos. Este sacrificio es justificado cuando solo se trata de predecir el comportamiento del sistema (simulación), y no de reproducir exactamente el fenómeno bajo estudio.

Por otro lado, los métodos numéricos son métodos aproximados

de solución de ecuaciones diferenciales que introducen errores por truncación y redondeo (ver apéndice A).

Por todo lo anterior, los modelos considerados no pueden ser en el mejor de los casos, más que una aproximación al comportamiento real del sistema, y por los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente: el modelo de Flujo Pistón Heterogéneo puede servir como una primera aproximación para estudiar el problema (debido a su simplicidad). El modelo RTDA reproduce de una manera más adecuada el fenómeno bajo estudio, y en general se puede decir - si se comparan los resultados teóricos con los experimentales - , que el modelo RTDA es capaz de predecir el efecto de algunas variables sobre el comportamiento del reactor.

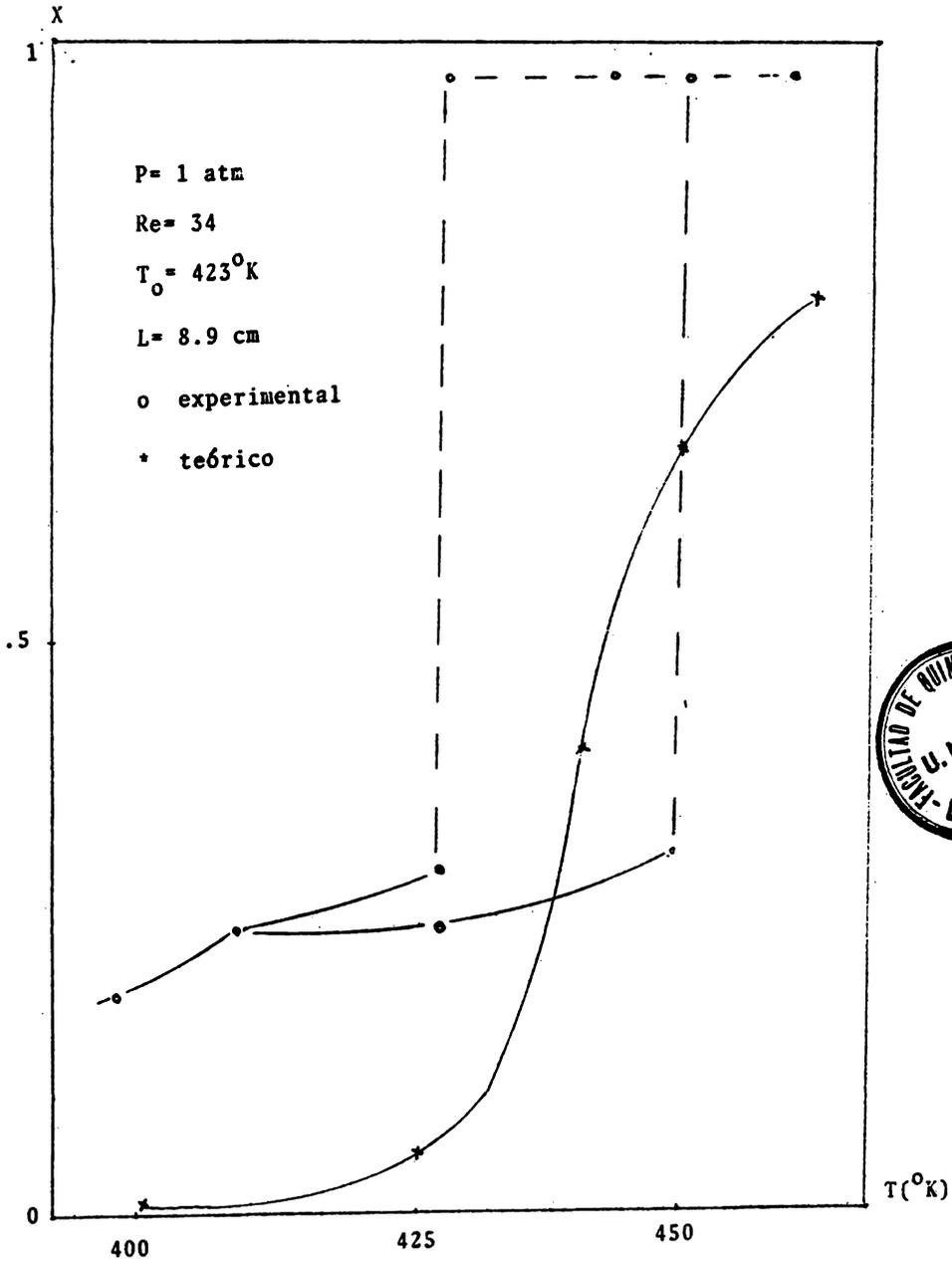


fig. V.1 T_0 - vs - X Modelo FPH

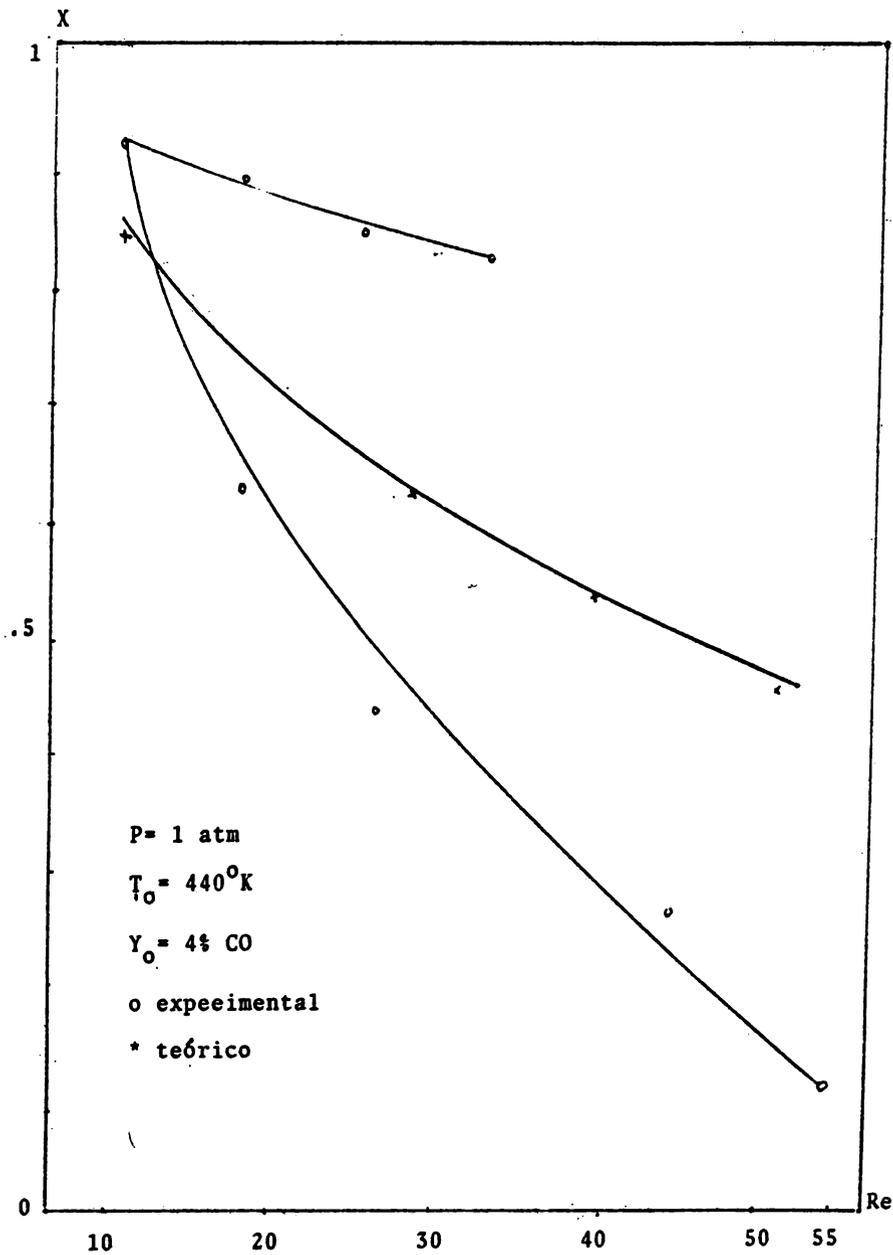


fig. V.2 RE - vs - X Modelo FPH

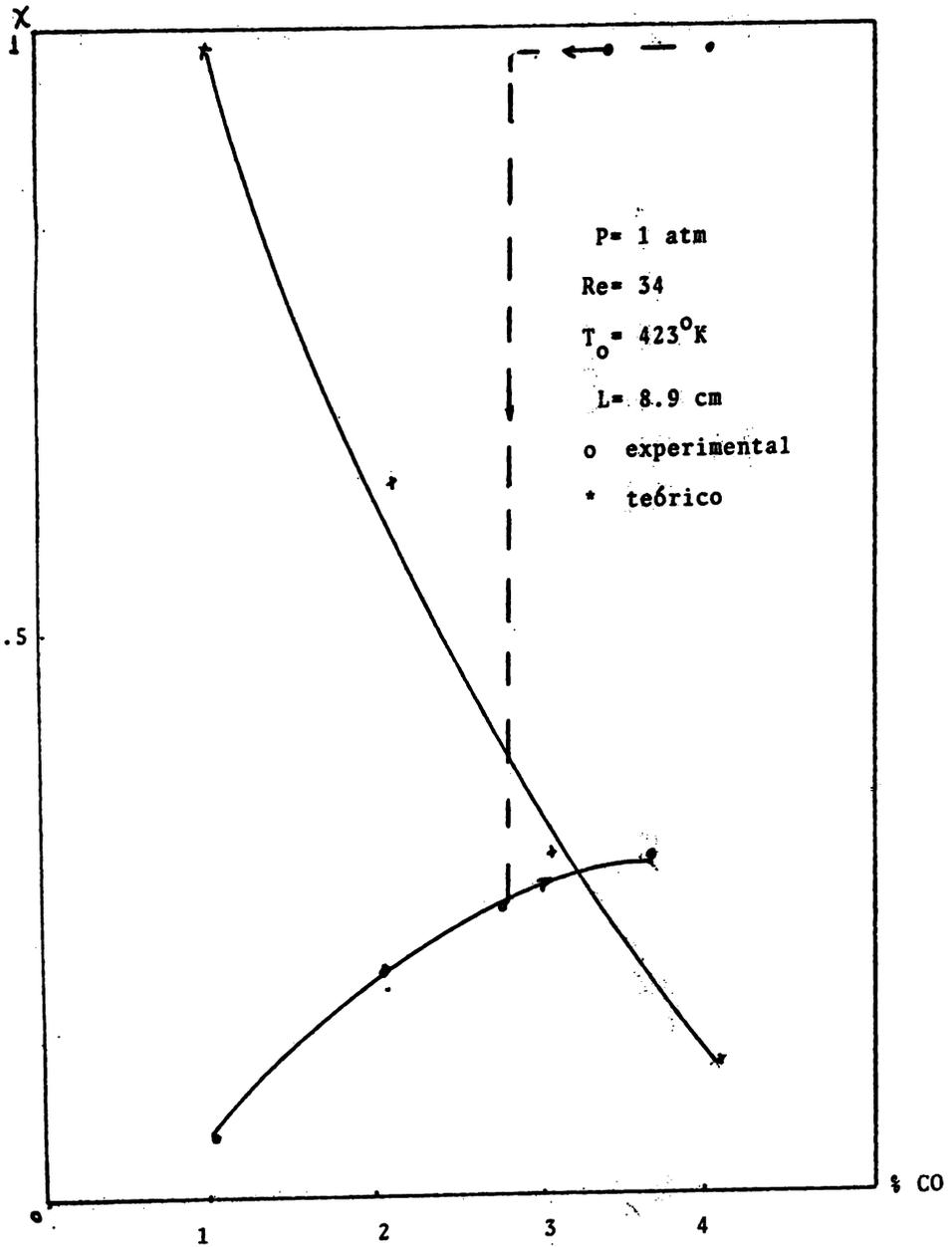
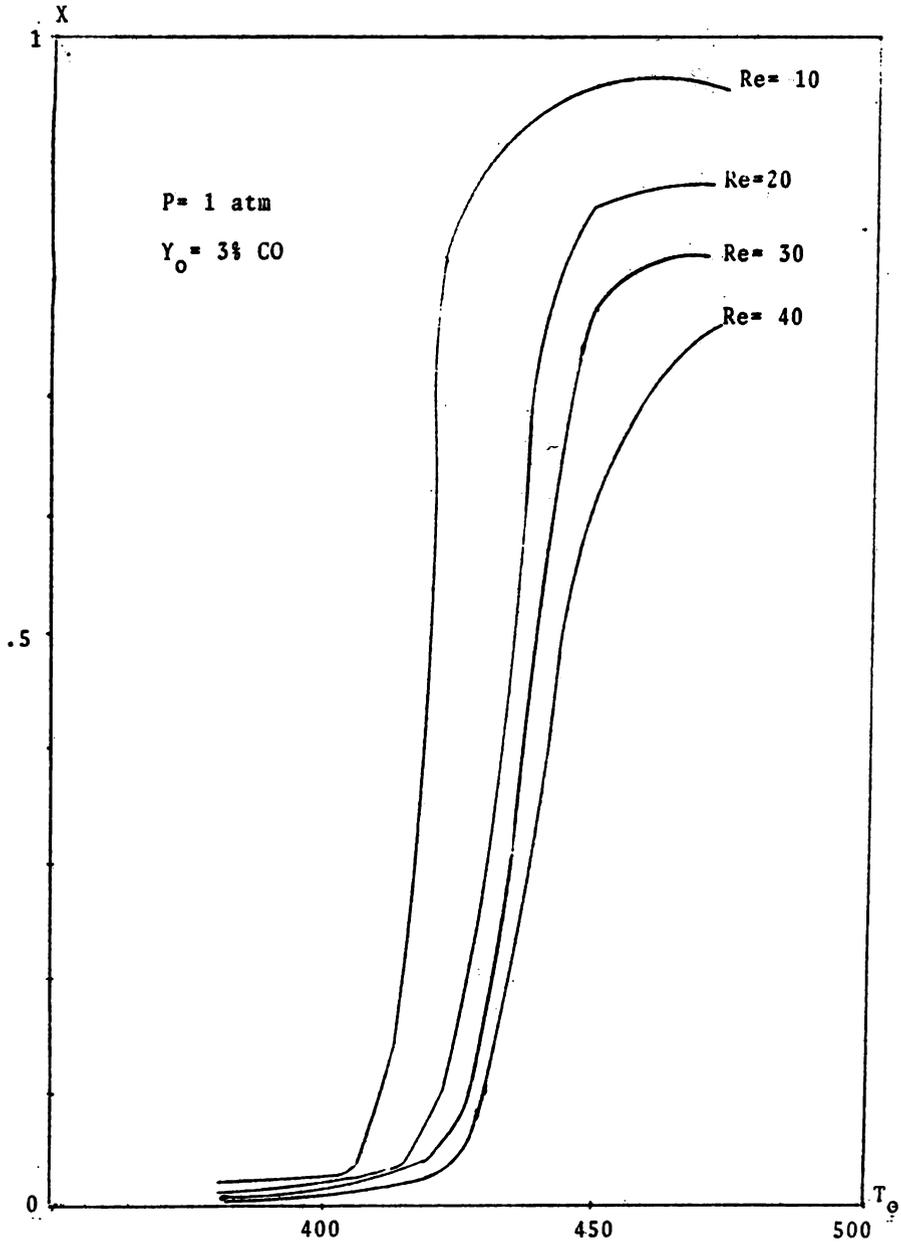


fig. V.3 %CO -vs- X Modelo FPH

fig. V.4 T_0 - vs - X Modelo FPH.

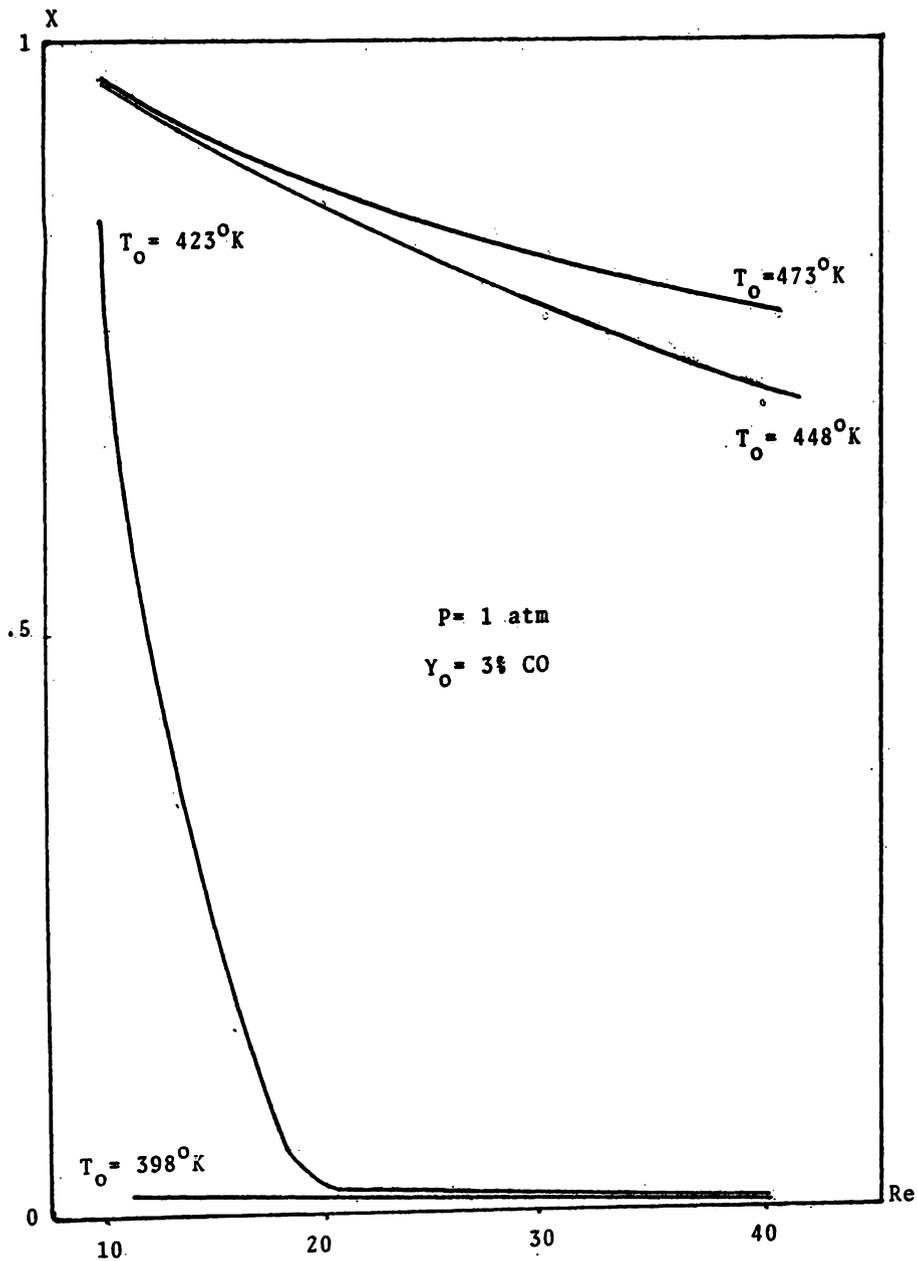


fig. V.5 Re - vs - X Modelo FPH.

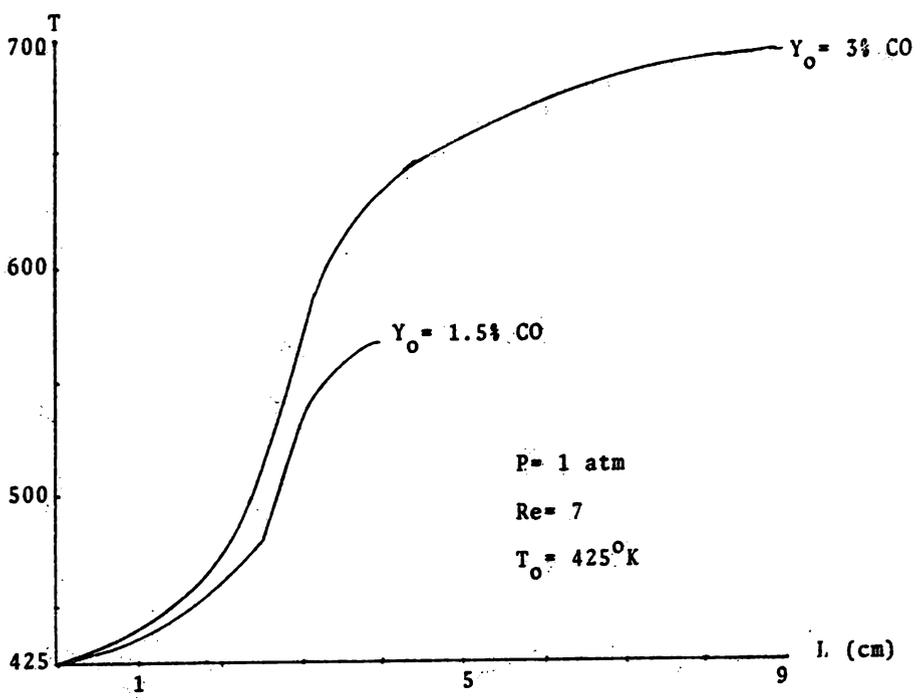
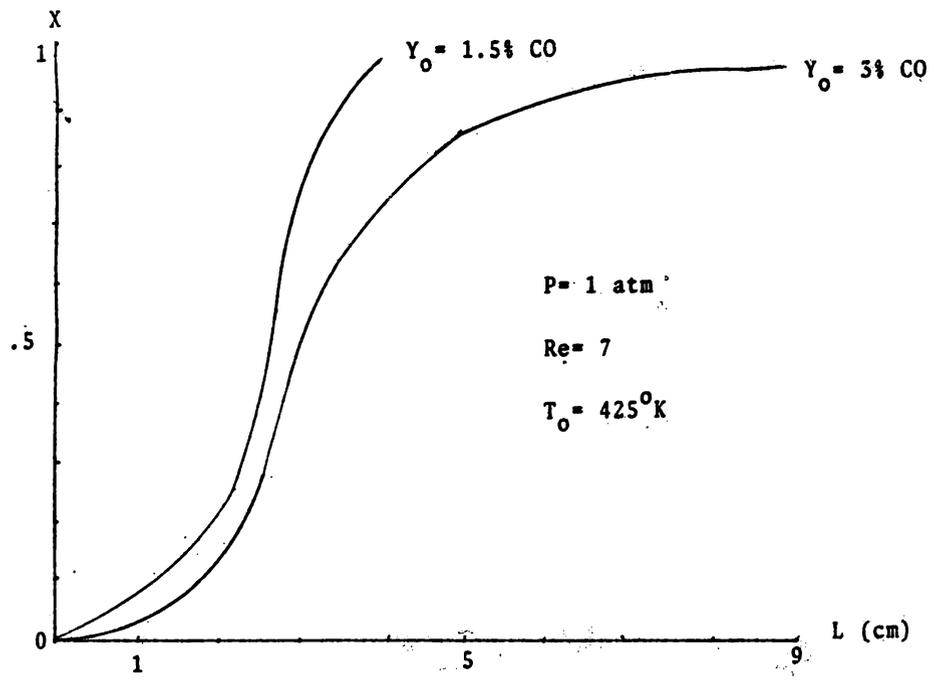


fig. V.6 Perfiles obtenidos por el Modelo FPH

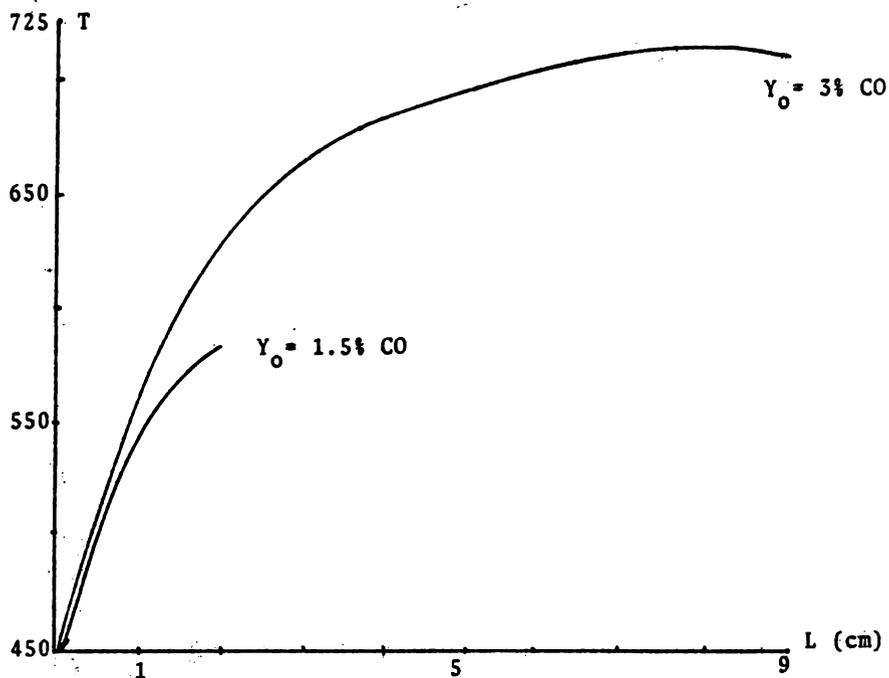
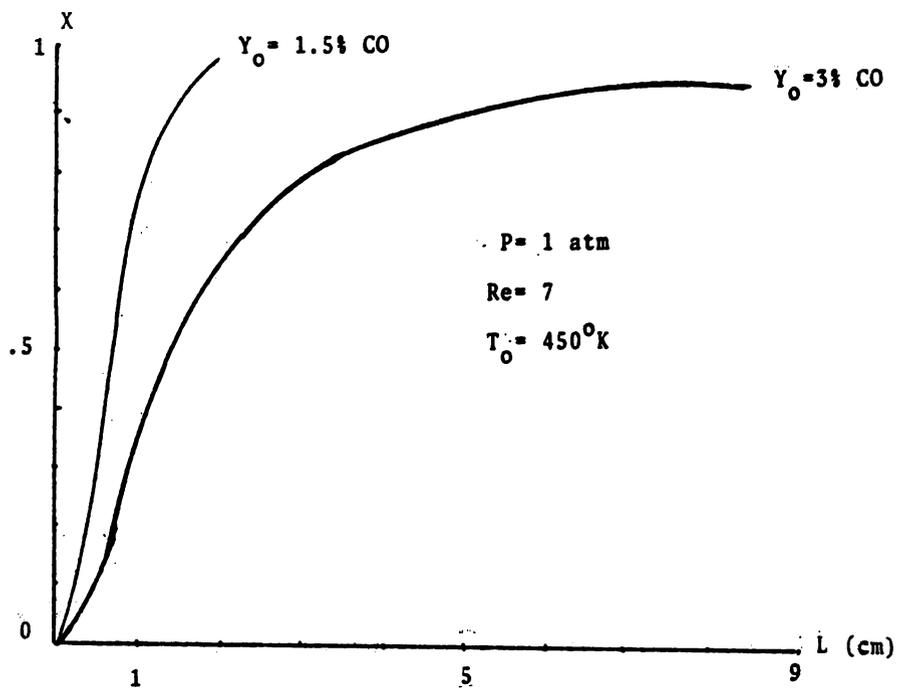


fig. V.7 Perfiles obtenidos por el Modelo FPH.

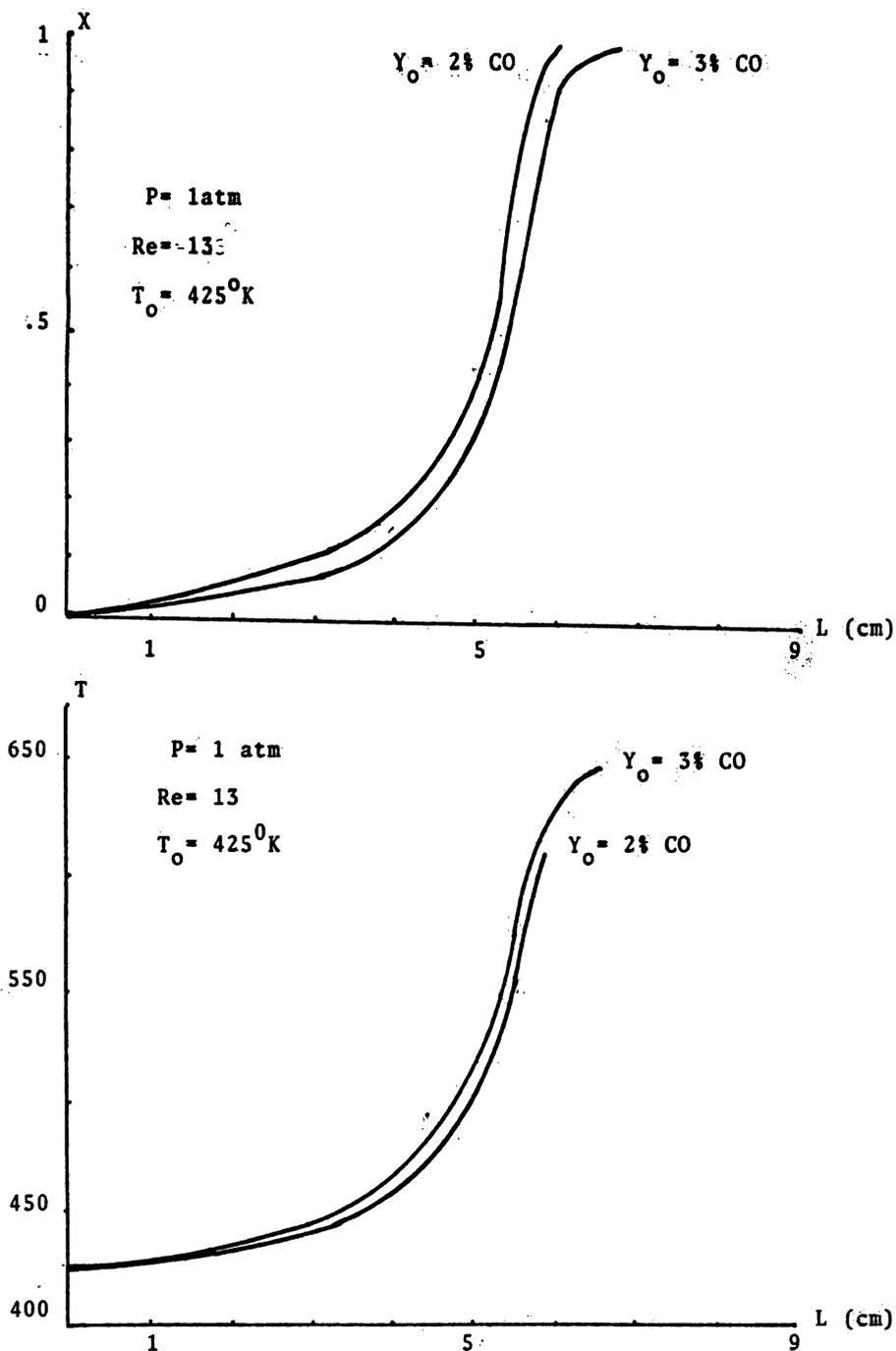


fig. V.8 Perfiles obtenidos por el Modelo FPH.

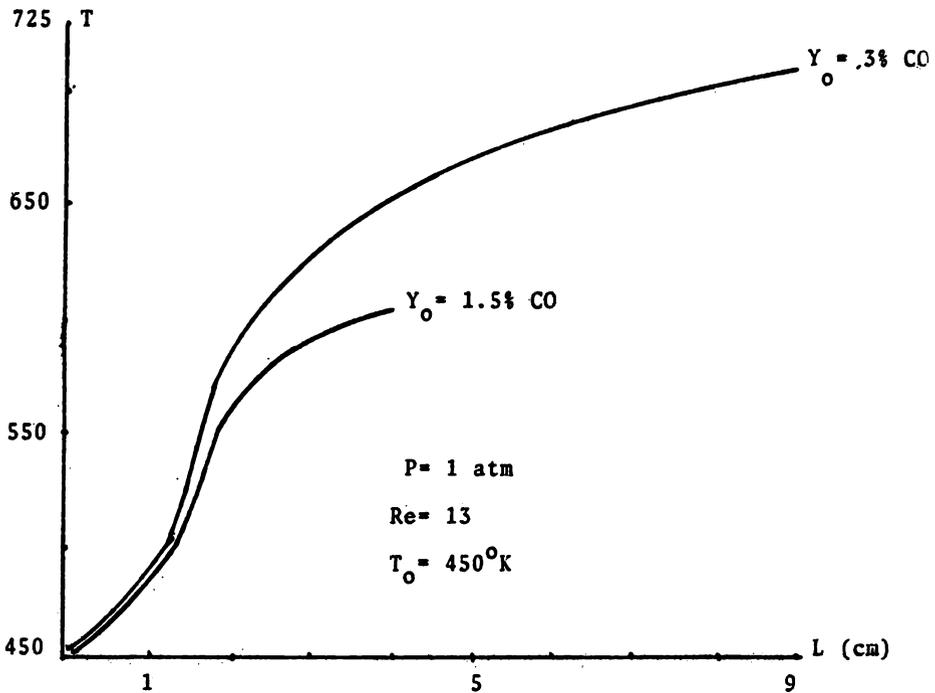
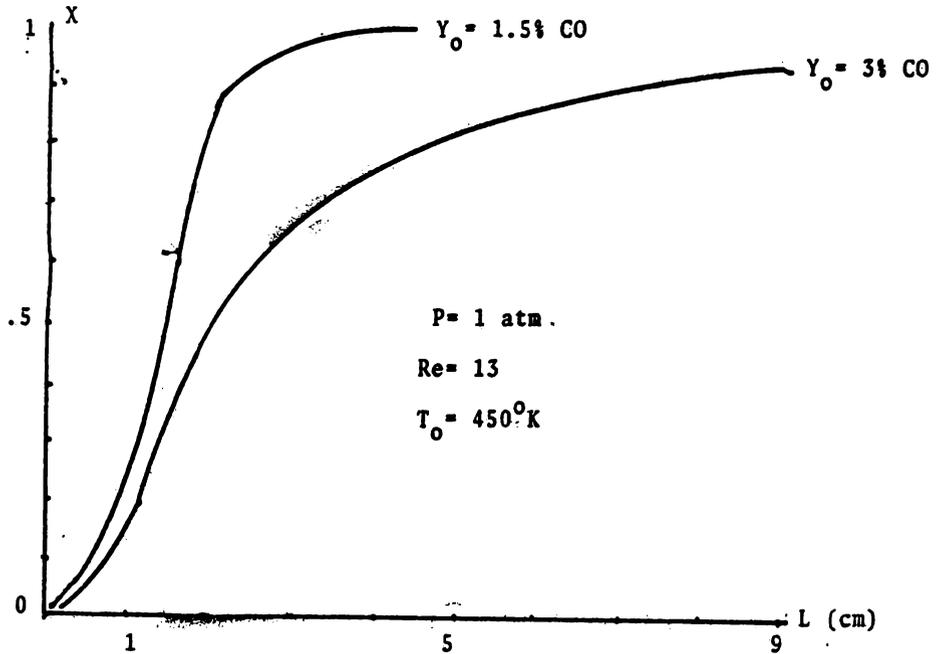


fig. V.9 Perfiles obtenidos por el Modelo FPH.

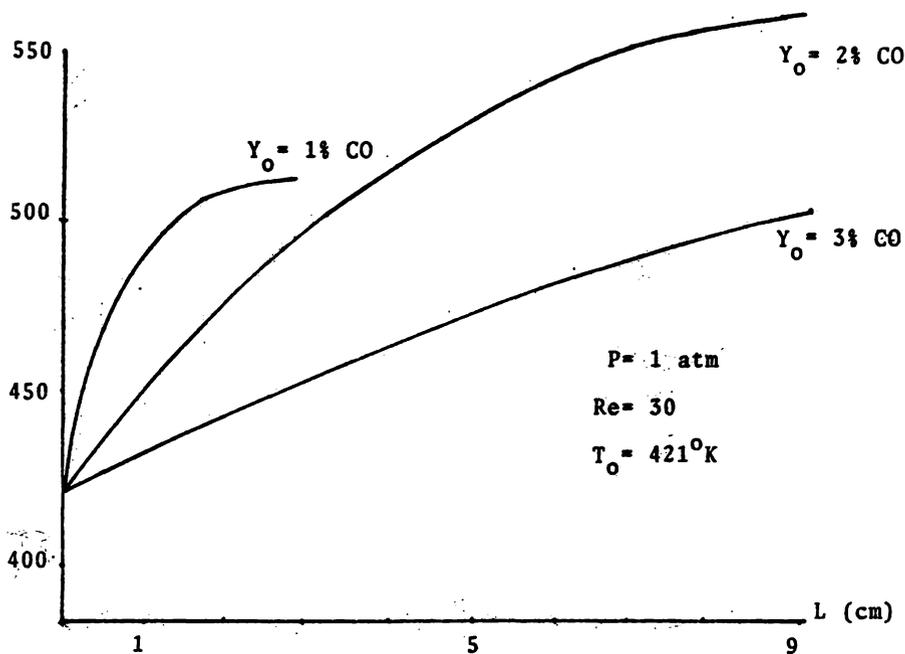
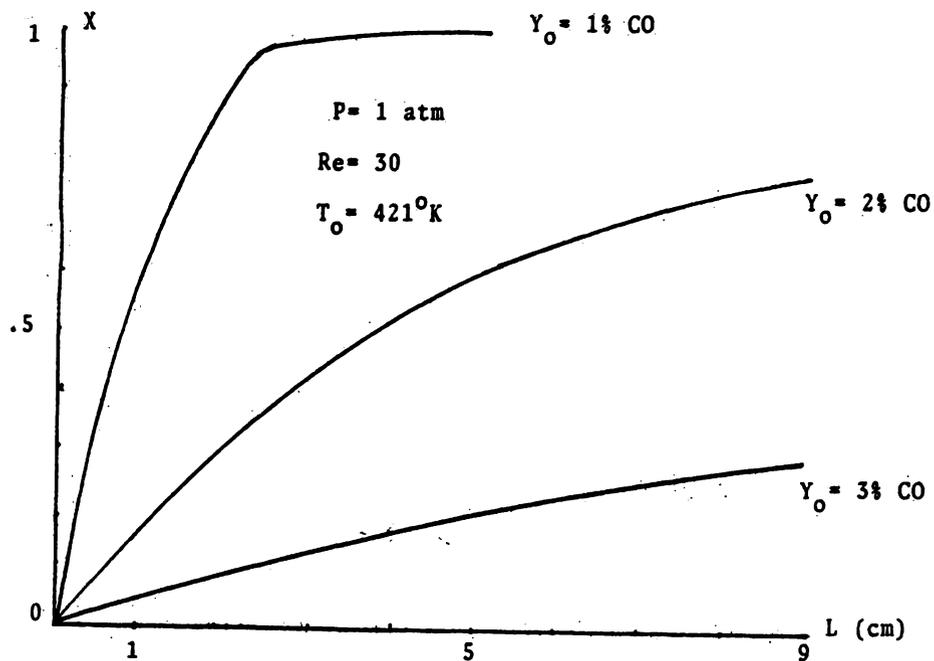


fig. V.10 Perfiles obtenidos por el Modelo FPH.

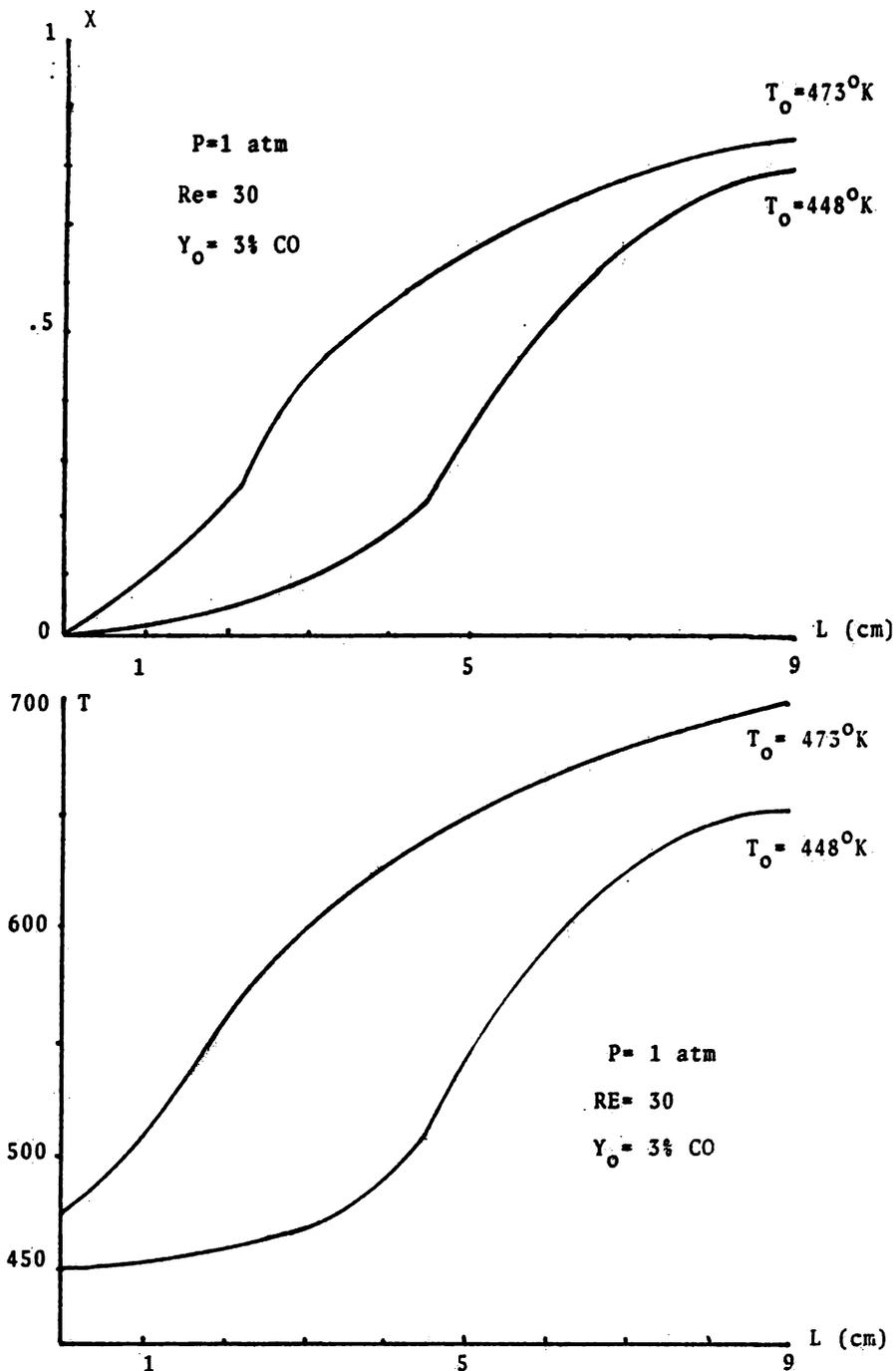


fig. V.11 Perfiles obtenidos por el modelo FPH.

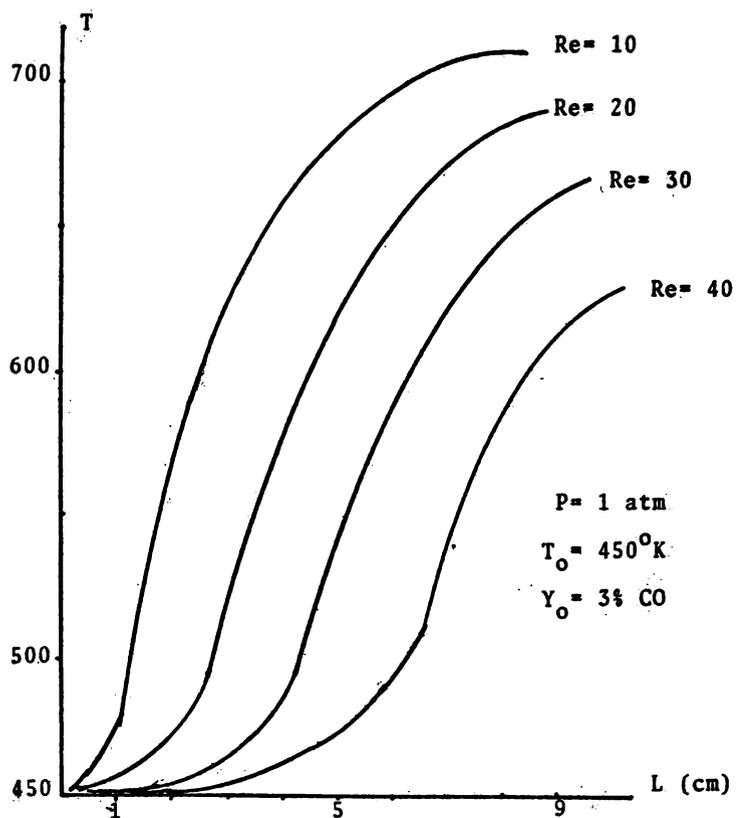
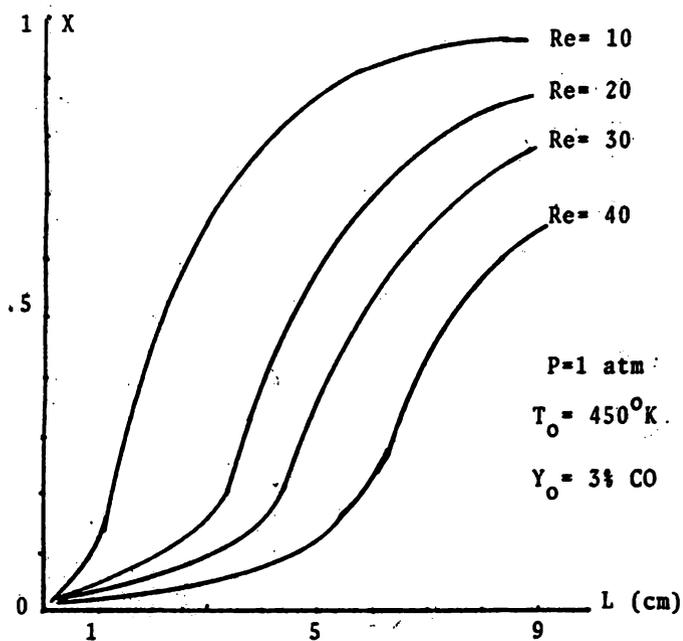


fig. V.12 Perfiles obtenidos por el Modelo FPH

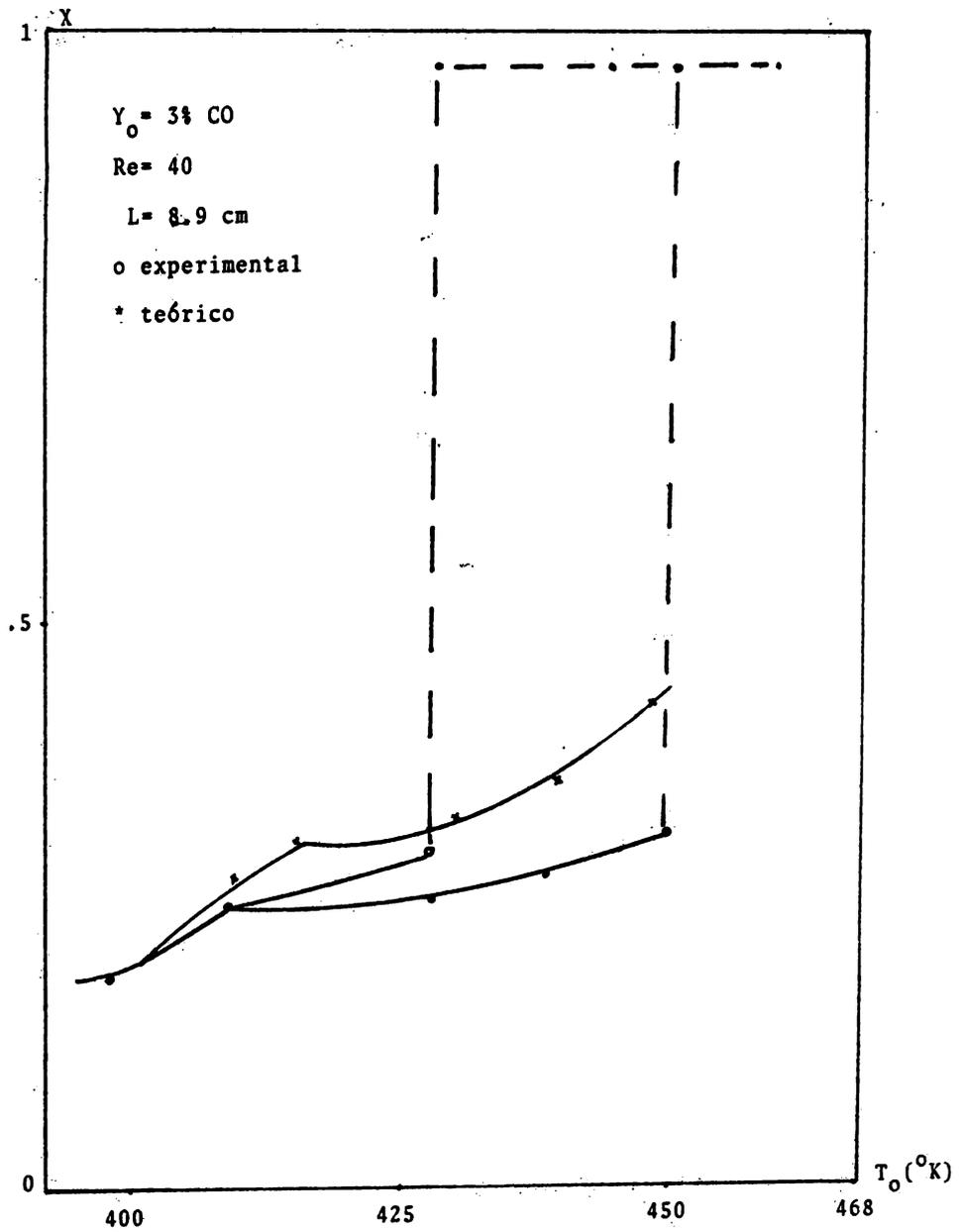


fig. V. 13 T_o - vs - X Modelo RTDA.

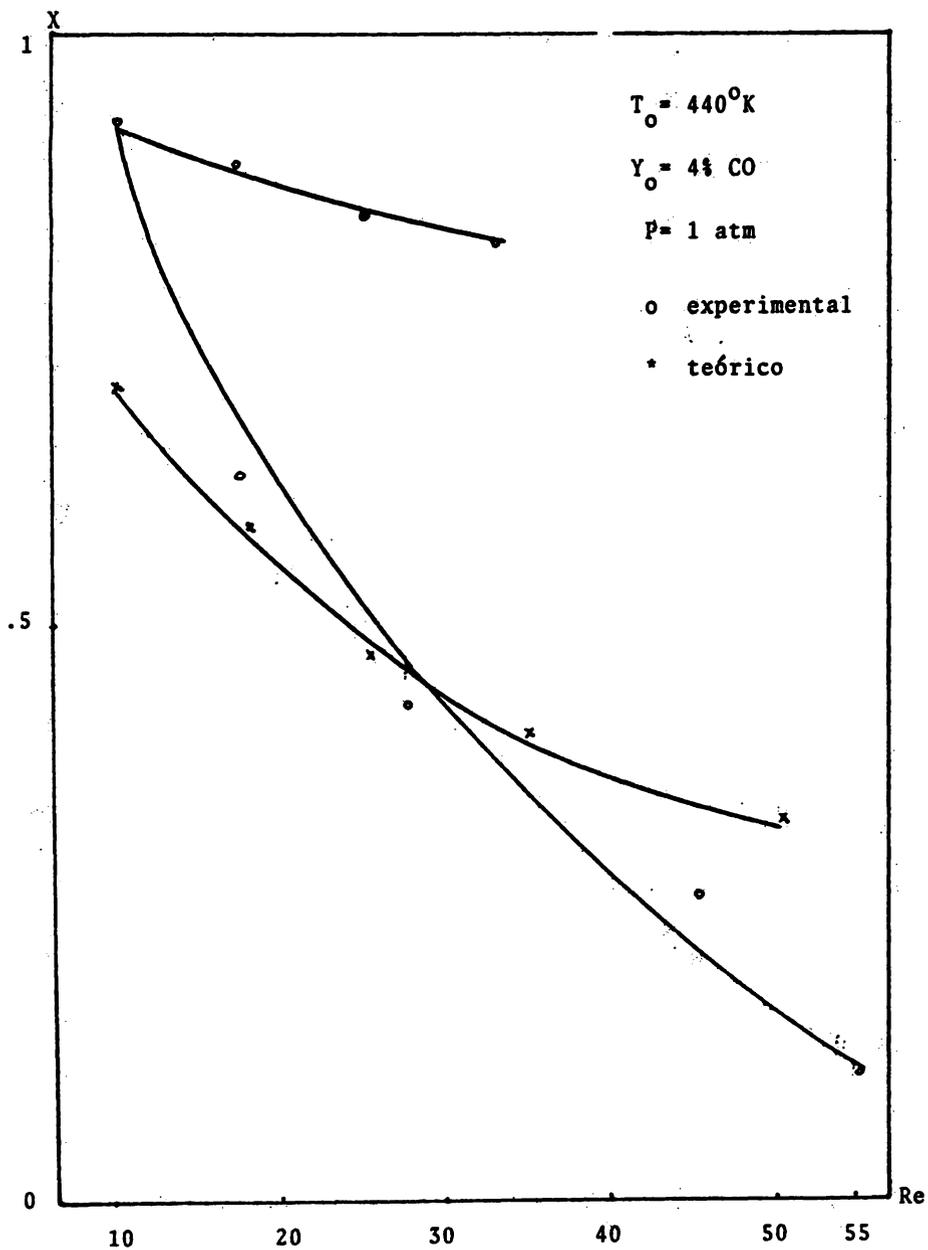


fig. V.14 Re -vs- X Modelo RTDA

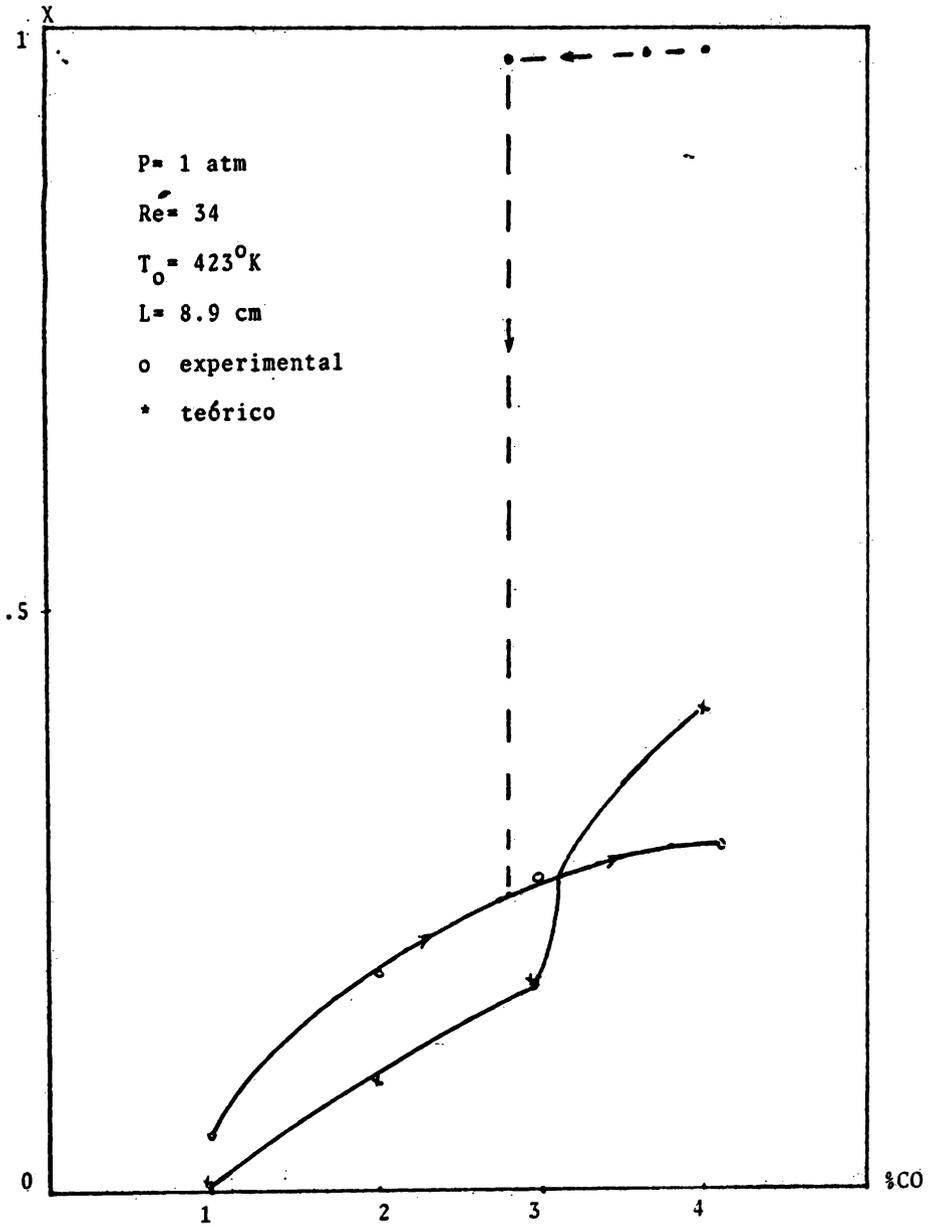


fig. V.15 %CO -vs- X Modelo RTDA.

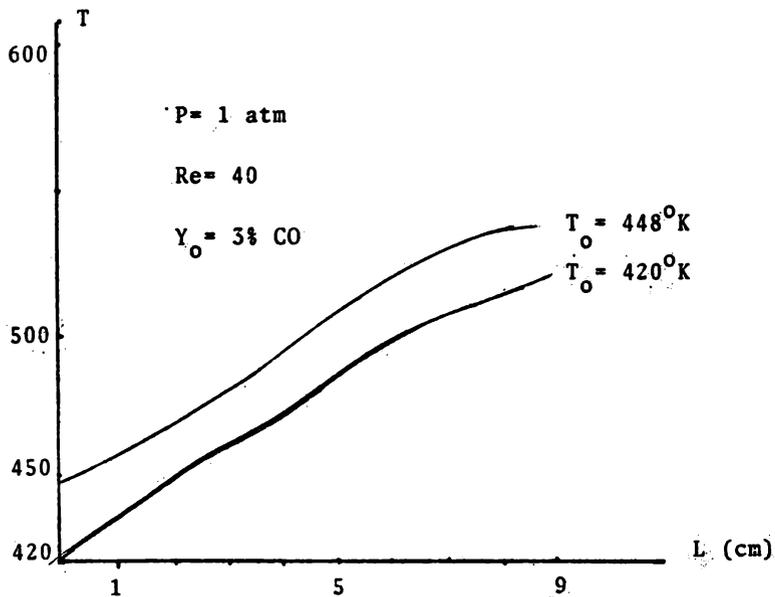
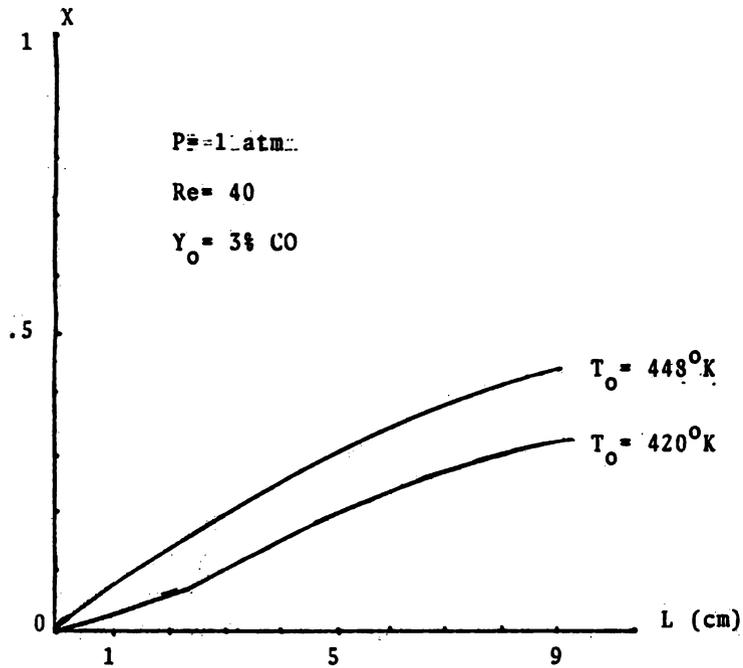


fig. V.16 Perfiles obtenidos por el Modelo RTDA

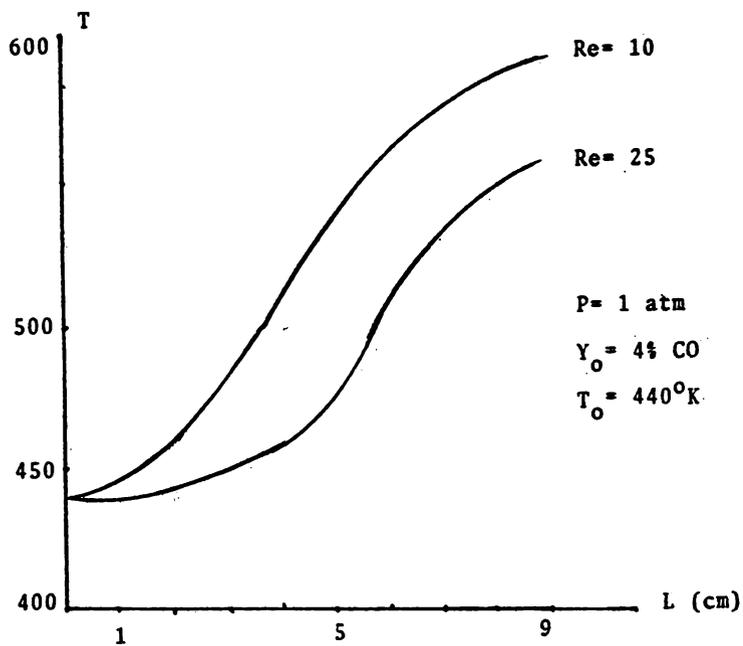
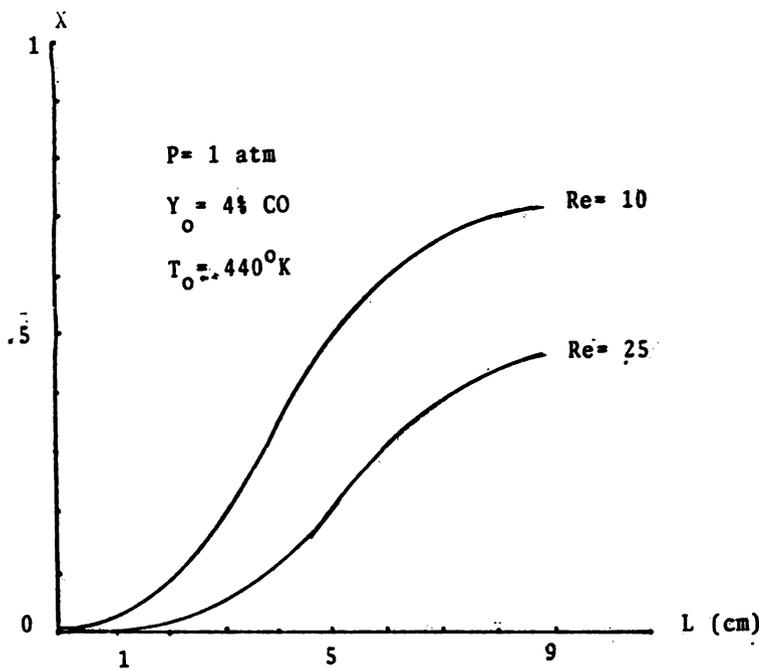


fig. V.17 Perfiles obtenidos por el Modelo RTDA

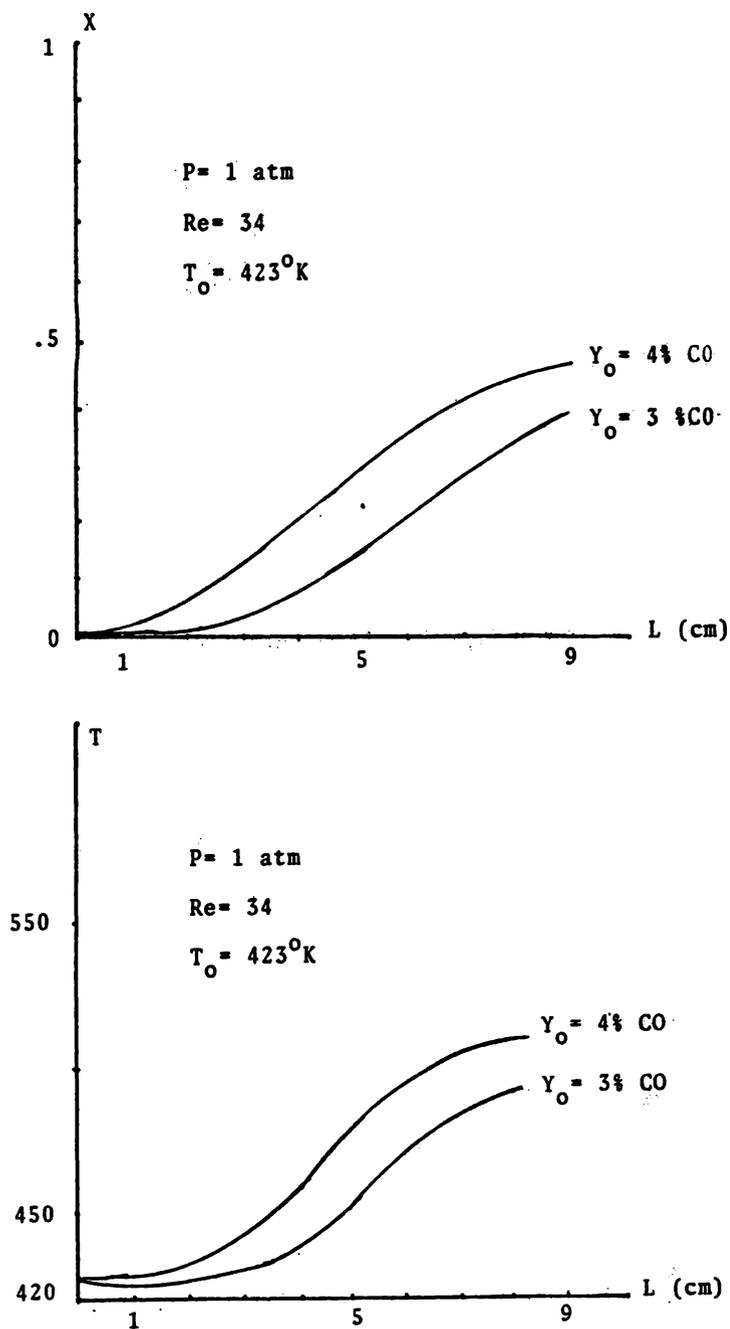


fig. V.18 Perfiles obtenidos por el Modelo RTDA.

A P E N D I C E A .

D A T O S E X P E R I M E N T A L E S Y C A L C U L O S .

Los datos utilizados por los modelos, son los correspondientes al estudio experimental llevado a cabo por Votruba y Hlavacek en el reactor adiabático catalítico para la oxidación de monóxido de carbono:

- 1.- Longitud del reactor (L).

$$L = 9 \text{ cm}$$

- 2.- Diametro interno del reactor (d_t).

$$d_t = 2.5 \text{ cm}$$

- 3.- Diámetro de las partículas de catalizador (d_p).

Se consideran partículas esféricas.

$$d_p = .34 \text{ cm}$$

- 4.- Densidad de las partículas catalíticas (ρ_p).

Como el catalizador (óxido cúprico) está soportado en alúmina, se considera la densidad de esta.

$$\rho_p = 1.3 \text{ gr/cm}^3$$

- 5.- Área específica externa por unidad de volumen de catalizador (a_m), para partículas esféricas

$$a_m = 6/d_p$$

$$a_m = 1770 \text{ m}^2/\text{m}^3.$$

- 6.- Fracción vacía del lecho empacado (ϵ_p).

$$\epsilon_p = 0.305 \text{ m}^3 \text{ fluido/ m}^3 \text{ lecho}$$

Como la reacción se llevo a cabo en un gran exceso de aire, propiedades de la mezcla reaccionante se consideraron igual las del aire.

7.- Capacidad calorífica del fluido (C_p).

C_p (aire) kcal/ $k_g^{\circ}k$	T $^{\circ}K$
0.251	373
0.260	523

como la variación de del C_p es muy pequeña, se tomo un valor promedio.

$$C_p = 0.255 \text{ Kcal/ } K_g^{\circ}K.$$

8.- Viscosidad del fluido (μ).

aire (poise)	T $^{\circ}K$
0.0210	373
0.0227	424
0.0247	473
0.0268	523
0.0300	623

debido a la poca variación de μ con T, se tomo un valor promedio.

$$\mu = 0.0248 \text{ poise}$$

9.- Peso molecular promedio (PM).

$$PM = 29.0 \text{ } K_g / K_g \text{ mol}$$

10.- Densidad del fluido reaccionante (ρ).

$$\rho = PM * P / R_g * T \quad \text{Kg/ cm}^3$$

11.- Concentración de monóxido de carbono (C_{CO}).

$$C_{CO} = Y_{CO} * P / R_g * T \quad \text{Kg-mol/ cm}^3$$

12.- Masa velocidad intersticial (G).

$$G = U * \rho_b * \epsilon_p \quad \text{Kg/seg-cm}^2$$

13.- Difusividad del CO en aire ($D_{CO\text{-aire}}$).

$$D_{CO\text{-aire}} = 0.009 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

(de la ecuación de Chapman- Enskog)

14.- Calor de reacción (ΔH).

$$\Delta H = 67600 \text{ Kcal/ Kg-mol}$$

15.- Energía de activación (E_a).

$$E_a = 22480 \text{ Kcal/ kg-mol}$$

16.- Factor de frecuencia de Arrhenius (A).

$$A = 4.824 * 10^8 \text{ Kg-mol / hr-atm-Kg cat.}$$

17.- Cinética de reacción (r_p). Kg-mol / hr-Kg cat.

$$r_p = A * \exp (-E_a / R_g * T_s) * (P_{CO})_s$$

18.- Número de Reynolds intersticial (Re).

$$Re = d_p \cdot G / \mu$$

19.- Factor J_d para transferencia de masa.

$$J_d = .99 (Re)^{-0.41} \quad Re \geq 350$$

$$J_d = 1.82 (Re)^{-0.51} \quad Re < 350$$

20.- Coeficiente de transferencia de masa ($K_m a$).

$$K_m a = J_d \cdot G / d_p \cdot Sc^{2/3} \quad \text{cm/seg}$$

21.- Concentración del CO en la superficie del catalizador.

Balance de masa (estado estacionario).

$$K_m a (C_s - C_b) = \eta (K)_s (C)_s$$

$$Da = (K)_s / K_m a$$

$$(C)_s = C_b / (1 + \eta Da)$$

22.- Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador (T_s).

Balance de energía (estado estacionario).

$$K_m a (C_b - C_s) (-\Delta H) = h a (T_s - T_b)$$

de las correlaciones de Chilton y Colburn (ver 11.3.1)

y de De Acetis y Thodos (ver 11.3.2)

$$T_s - T_b = (C_b - C_s) (-\Delta H) / q_b C_p \cdot (Sc / Pr)^{2/3} \cdot J_d / J_h$$

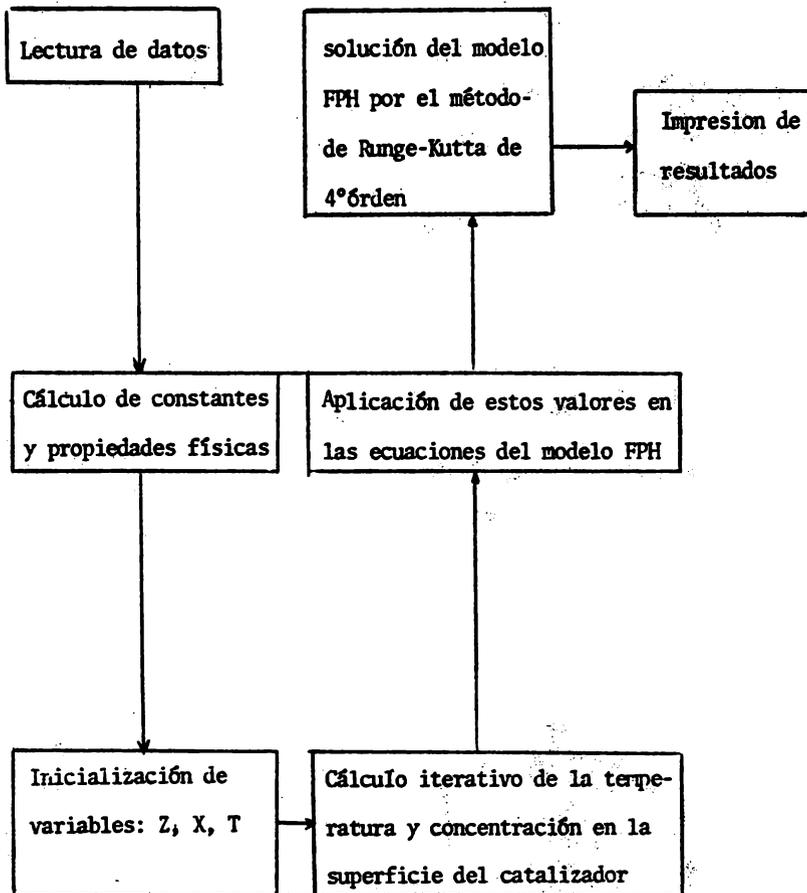
$$J_d/J_h = 0.7 \quad \text{para todo Re}$$

$$T_s = T_b + 0.7 (-\Delta H) / \rho_b C_p * (C_b - C_s)$$

Á P E N D I C E B.

P R O G R A M A S D E C O M P U T A D O R A.

ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL PROGRAMA PARA LA SOLUCION DEL
MODELO DE FLUJO PISTON HETEROGENEO.



C Programa para simular el comportamiento de un reactor adiabático por el modelo de flujo Piston heterogéneo.

COMMON/DATOS/ROP,DH,CP,RG,RGC,EA,A,DR,YCO,DP,PM,RP,EF,AK,DE,CAO,

LRDA,S,RE,AHM,AKM,PD,TO,G,O,CS,CB,ETA,NTO,NCO

REAL NTO,NCO

DIMENSION X(300),T(300),Z(300),VEC(3),TP(300)

EXTERNAL FX,FT

C Calculo de constantes y propiedades físicas utilizadas en el programa.

READ 2,NCASO

DO 100 IJ=1,NCASO

READ 3, PO,TO,YCO,U,NCO

PRINT 75,IJ

PRINT 4, PO,TO,YCO,U

ROP=1.3

DE=.009

DH=67660.

CP=.255

RG=1.98

RGC=82.05

A=4.82E08

EA=22500.

DR=2.6

DP=.34

PM=29.

NTO=NCO/YCO

ROA=PM*PO/(RGC+TO)

S=.785*DR**2

CAO=YCO*PO/(RGC*T0)

VI=.000248

G=NT0*PM/s

RE=DP*G/VI

C Las 5 líneas siguientes calculan el coeficiente de transferencia de masa.

IF (RE. LE. 350.) GO TO 31

DJ=.99*RE**(-.41)

GO TO 32

31 DJ=1.82*RE**(-.51)

32 AKM* DJ*G/ROA*(VI/(ROA*DE))**.6666

PRINT 5, ROP, DR, DP, G, S, ROA

PRINT 5, DE, DH, A, EA, AHM, AKM, RE

C Iniciación de variables.

Z(1)=0.0

T(1)=T0

X(1)=0.0

TP(1)=T0

KN=20

N=30

DZ=.1

DO 13 1+2,N

Z1=Z(I-1)

T1=T(I-1)

X1=X(I-1)

C Cálculo iterativo de la temperatura en la superficie del catalizador.

TSS=TI

10 AK=A*EXP(-EA/(RG*TSS))

CB=NCO*(1.-XI)/NT0/(NCO*XI/2.)*PO/RGC*TSS)

C Cálculo de la concentración en la superficie.

$CS = AKM * CE / (AK + AKM)$

$TS + TI + (.7 + (-DE / (CP + ROA))) + (CE / CS)$

IF (ABS(TS/TSS).LE.1.) GO TO 30

TSS=TS

GO TO 10--

30 TP(I)=TS

$FS = DP / 6. - \text{SQRT}(AK + ROP / DE)$

$ETA = (1 / FS) + (1. / (\text{TANH}(3. * FS)) - 1. / (3. * FS))$

$R = A * \text{EXP}(-EA / (RG * TSS)) * CS$

RP=R*ETA

C Solución del modelo por el Método de Runge-Kutta de 4^a orden.

CALL RUNGE(FX,FT,DZ,XI,TI,ZI,TS,KN,VEC)

Z(1)=VEC(1)

T(1)=VEC(2)

13 X(1)=VEC(3)

PRINT 15,(Z(I),X(I),T(I),I=1,N)

100 CONTINUE

2 FORMAT (15)

3 FORMAT (5F10.4)

4 FORMAT (4F10.4)

5 FORMAT (7E12.6)

75 FORMAT (1H1,'PROBLEMA NO.',I2)

15 FORMAT (3F20.3)

STOP

END

6 Subrutina Runge-Kutta de 4^a orden

DIMENSION VEC(3)

X=XI

T=TS

Z=ZI

```

DO 10 J=1,KN
R1=H*FX(X,T)
S1=H*FT(X,T)
R2=H*FX(X+R1/2.,T+S1/2.)
S2=H*FT(X+R1/2.,T+S1/2.)
R3=H*FX(X+R2/2.,T+S2/2.)
S3=H*FT(X+R2/2.,T+S2/2.)
R4=H*FX(X+R3,T+S3)
S4=H*FT(X+R3,T+S3)
X=X+(R1+2.*R2+2.*R3+R4)/6.
T1=T1+(S1+2.*S2+2.*S3+S4)/6.
10 Z=Z+H
VEC(1)=Z
VEC(2)=T1
VEC(3)=X
RETURN
END

```

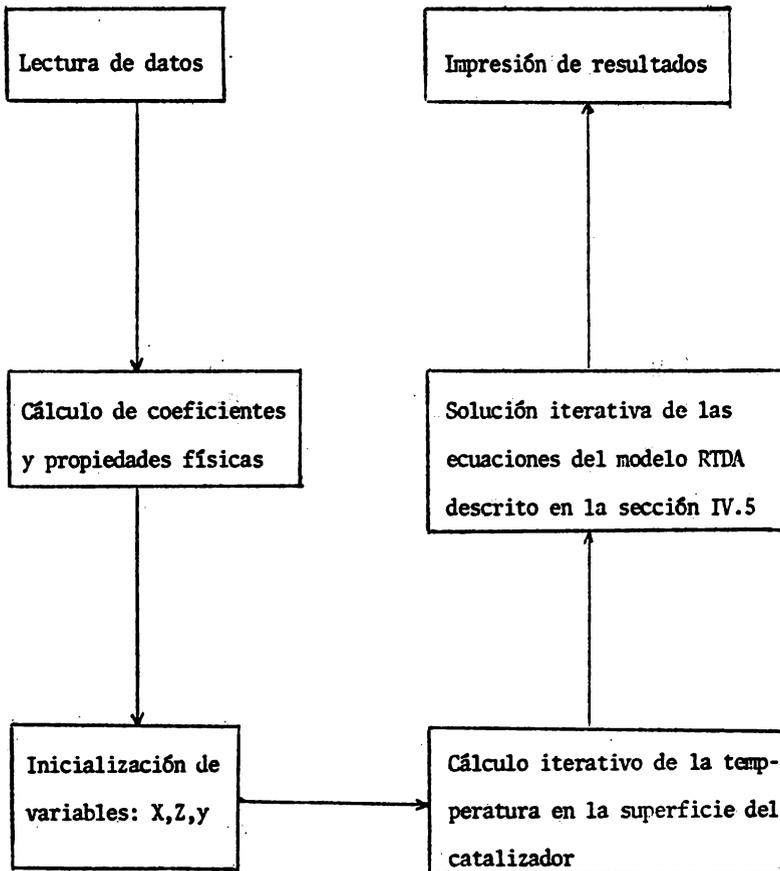
```

FUNCTION FX(X,TS)
COMMON/DATOS/ ROP, DH, CP, RG, RGC, EA, A, DR, YCO, DP, PM, RP, EF, AK,
1DE, CAO, ROA, S, RE, AHM, AKM, PO, TO, G, U, CS, CB, ETA, NCO, NTO
FX=A*EXP(-EA/(RG*TS))*(AKM*(NCO*(1.-X)/NTO-(NCO*X/2.))*PO/
1(RGC*TS))/(AK+AKM)*ETA*ROP/G*PM/YCO
RETURN
END

```

```
FUNCTION FT(X, TS)
COMMON/DATOS/ ROP, DH, CP, RG, RGC, EA, A, DR, YCO, DP, PM, RP, EF, AK, DE,
1CAO, ROA, S, RE, AFM, PO, TO, G, U, CS, CB, ETA, NCO, NTO
FT=A*EXP(-EA/(RG*TS))*(AKM*(NCO*(1.-X)/(NTO-NCO*X/2.))*PO/
1(RGC*TS))/(AK+AKM)*ETA*ROP/G*PM/YCO*(-DH)
RETURN
END
```

ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL PROGRAMA PARA LA SOLUCION DEL
MODELO RTDA.



C Este programa simula el comportamiento de un reactor adiabático. El modelo empleado es el RTDA.

```
IMPLICIT REAL + 8(A-H,O/Z)
```

```
DIMENSION Z(1001),Y(1001),XS(1001),YS(1001),YSS(1001),AK  
1(1001),ETA(1001),FS(1001),C4(1001),C5(1001),C6(1001),C7(1001),  
2UO(1001),UL(1001),DA(1001),DA1(1001),DA2(1001),DA3(1001)
```

```
READ 2,NCASO
```

```
DO 999 IJ=1,NCASO
```

C Cálculo de constantes y propiedades físicas utilizadas en el programa.

```
READ 3,PO,YCO,U,TO
```

```
PRINT 75,IJ
```

```
PRINT 3,PO,YCO,U,TO
```

```
L=500,DO
```

```
DZ=1,DO/FLOAT(L)
```

```
M=L+1
```

```
KK=L/10
```

```
ROP=1,300
```

```
DE=.0009DO
```

```
DE=67600,DO
```

```
CF=.25700
```

```
RG=1,98DO
```

```
RG=82,02DO
```

```
AR=4,824DOEO9
```

```
DR=2,6DO
```

```
EA=22480,DO
```

```
DF=.34DO
```

```
FM=29,DO
```

AL=8.9D0

EM=AL/DP

S=.785D0*DR**2.D0

EPS=.001D0

EPS2=.003D0

TE=AL/U

VI=.000248D0

PE=2.D0

PEC=.2D0*PE

PEZC=1.D0/(PEC*DZ**2)

PEZ=1.D0/PE*DZ**2.D0)

DEZ=1.D0/(2.D0*DZ)

ROA=PM*PO/(RGC*TO)

CAO=YCO*PO/(RGC*TO)

G=U*ROA

ANTO=G/PM*S

ANCO=ANTO*YCO

RE=DP*G/VI

- C Las siguientes cuatro líneas calculan el coeficiente de transferencia de masa fluido-partícula.

IF(RE.LE.350.D0)GO TO 22

DJ=.99D0*RE**(-.41D0)

GO TO 33

22 DJ=1.82D0*RE**(-.51D0)

33 AKM=6.D0/DP*DJ*G/ROA*(ROA*DE/VI)**.666D0

CI=TE*ROP*AR

C2=.7D0*(-DH)*CAO/(ROA*CP*(TO-273.D0))

C3=EA/(RG*TO)

D4=-TE*ROP*(-DH)*AR/(ROA*CP*(TO-273.D0))

PRINT+.C1.C2.C3.D4

Iniciación de variables.

Z(M)=1.DO

XMC=.7725DO

TD=TO+ANCO*(-DH)*XMC/(ANTO*CP*29.DO)

YMC=TD/TO

X(M)=XMC

Y(M)=YMC

JCN=1

PRINT *, JCN

IK=M-1

C El reactor va a integrarse desde Z=1 hasta Z=0 por el problema de estabilidad.

52 DO 9 K=I,IK

I=M-K

Z(I)=Z(I-1)-DZ

C Cálculo iterativo de la temperatura de la superficie del catalizador.

YS(I+1)=Y(I+1)

5 AK(I+1)=AR*DEXP(-E3/YS(I+1))

DA(I+1)=AK(I+1)/AKM

FS(I+1)=DP/6.DO*DSQRT(AK(I+1)*ROP/DE)

ETA(I+1)=1.DO/FS(I+1)*(1.DO/(DTANH(3.DO*FS(I+1)))-1.DO/(3.DO*1FS(I+1)))

YSS(I+1)=Y(I+1)+C2*ETA(I+1)*DA(I+1)*(1.DO-X(I+1))/(1.DO*ETA(I+1)*DA(I+1))

IF(DABS((YSS(I+1)-YS(I+1))/YSS(I+1)).LE.EPS)GO TO 80

GO TO 5

80 CONTINUE

C Solución iterativa del modelo matemático RTDA.

DA1(I+1)=1.DO/(1.DO*ETA(I+1)*DA(I+1))

$$DA2(I+1)=DA(I+1)*ETA(I+1)*DA1(I+1)$$

$$DA3(I+1)=CAO*DA1(I+1)$$

$$C5(I+1)=C2*DA2(I+1)$$

$$C6(I+1)=D4*DA3(I+1)$$

$$UO(I+1)=Y(I+1)+C5(I+1)*(1.DO-X(I+1))$$

$$UI(I+1)=DEXP(-C3/UO(I+1))$$

IF(I.EQ.M-1) GO TO 7

GO TO 8

- C Aplicación de la condición de frontera final (Z=1) a la ec. de balance de energía.

$$7 Y(I)=(ETA(I+1)*C6(I+1)*UI(I+1)*(1.DO-X(I+1))+2.DO*Y(I+1)*1PEZC)/(2.DO*PEZC)$$

IF(17.EQ.1)WRITE(6,990)

- C Aplicación de la condición de frontera final (Z=1) a la ec. de balance de masa.

$$X(I)=(ETA(I+1)*C1*DA1(I+1)*UI(I+1)*(1.DO-X(I+1))-2.DO*X(I+1)*1PEZ)/(-2.DO*PEZ)$$

IF(17.EQ.1)WRITE(6,991)

GO TO 9

- C Ec. de balance de energía.

$$8 Y(I)=(ETA(I+1)*C6(I+1)*UI(I+1)*((1.DO-X(I+1))+2.DO*Y(I+1)*1PEZC-(PEZC-DEZ)*Y(I+2)))/(PEZC+DEZ)$$

IF(17.EQ.1)WRITE(6,992)

- C Ec. de balance de masa.

$$X(I)=(ETA(I+1)*C1*DA1(I+1)*UI(I+1)*(1.DO-X(I+1))-2.DO*X(1(I+1))*PEZ+(PEZ-DEZ)*X(I+2))/(-PEZ-DEZ)$$

IF(17.EQ.1)WRITE(6,993)

9 CONTINUE

PRINT 31.(Z(I).X(I).Y(I).YS(I).I=1.M.KK)

YS(1)=Y(1)

```

AK(1)=AR*DEXP(-C3/YS(1))
FS(1)=DP/6.DO*DSQRT(AK(1)*ROP/DE)
ETA(1)=1.DO/FS(1)*(1.DO/(OTANH(3.DO*FS(1)))-1.DO/(3.DO*FS
1(1)))
DA(1)=AK(1)/AKM
105 YSS(1)=Y(1)+C2*ETA(1)*DA(1)*(1.DO-X(1))/(1.DO*ETA(1)*DA(1))
IF(DABS((YSS(1)-YS(1))/YSS(1)).LE.EPS)GO TO 180
YS(1)=YSS(1)
GO TO 105
180 CONTINUE
DA1(1)=1.DO/(1.DO*ETA(1)*DA(1))
DA2(1)=DA(1)*ETA(1)*DA1(1)
DA3(1)=CAO*DA1(1)
C5(1)=C2*DA2(1)
C6(1)=D4*DA3(1)
UO(1)=Y(1)*C5(1)*(1.DO-X(1))
UL(1)=DEXP(-C3/UO(1))
YML=(ETA(1)*C6(1)*UL(1)*(1.DO-X(1))+2.DO*Y(1)*PEZC-(PEZC-
1DEZ)*Y(2))/(PEZC+DEZ)
XML=(ETA(1)*C1*DA1(1)*UL(1)*(1.DO-X(1))-2.DO*X(1)*PEZ+(PEZ-
1DEZ)*X(2))/(-PEZ-DEZ)
C Condición de frontera inicial (a Z=0) para balance de masa.
CT1=DEZ/PE*(X(2)-XML)
C Condición de frontera inicial (a Z=0) para balance de energía.
CT2=Y(1)+DEZ/PEC*(Y(2)-YML)
PRINT+. X(1).XML.Y(1).YML
PRINT+. X(2).Y(2).CT1.CT2
TF(DABS(CT1-X(1)).LE.FPS) GO TO 50
39 TF(X(1).LE.O.DO.DO) GO TO 79
X(N)=X(N)-.05DO

```

```
XMC=X(M)
TD=TO+ANCO*(-DH)*XMC/(ANTO*CP*29.DO)
YMC=TO/TO
Y(M)=YMC
GO TO 72
79 X(M)=X(M)+.03DO
XMC=X(M)
TD=TO+ANCO*(-DH)*XMC/(ANTO*CP+29.DO)
YMC=TD/TO
Y(M)=YMC
72 IF(JCN.EQ.20) GO TO 51
JCN=JCN+1
PRINT +. JCN
GO TO 52
50 IF(DABS(CT2-1.DO).LE.EPS2)GO TO 51
GO TO 39
51 CONTINUE
PRINT 31.(Z(I).X(I).Y(I).YS(I).I=1.M.KK)
999 CONTINUE
2 FORMAT (I4)
3 FORMAT(4F10.4)
30 FORMAT (F10.2,4F10.6)
31 FORMAT (F10.2,3F10.6)
75 FORMAT(1HL.'PROBLEMANO.'.I2)
STOP
END
```

NOTACION.

A	Factor de frecuencia de Arrhenius.
a_m	Area específica externa por unidad de volumen de catalizador para partículas esféricas.
C_b	Concentración del reactivo en la fase fluida.
C_o	Concentración del reactivo en la entrada del reactor.
C_s	Concentración del reactivo en la superficie del catalizador.
Cp	Capacidad calorífica del fluido.
D	Difusividad molecular.
Da	Número de Damköhler.
De	Difusividad efectiva.
Dea	Difusividad efectiva axial.
Der	Difusividad efectiva radial.
d_p	Diámetro de la partícula catalítica.
d_t	Diámetro interno del reactor.
Ea	Energía de activación
F	Fuerza de presión.
f	Factor de fricción.
G	Masa velocidad intersticial.
G_f	Masa velocidad.
h'	Coefficiente de transferencia de calor total en dirección radial desde una partícula de catalizador.

h_a	Coefficiente de transferencia de calor fluido-partícula.
J_d	Factor adimensional para transferencia de masa
J_h	Factor adimensional para transferencia de calor.
K	Constante de velocidad de reacción.
K_{ea}	Conductividad térmica efectiva axial.
K_{ea}^0	Contribución estacionaria a la conductividad térmica efectiva axial.
K_{er}	Conductividad térmica efectiva radial.
K_f	Conductividad térmica del fluido.
K_m	Coefficiente de transferencia de masa fluido-partícula.
K_s	Conductividad térmica del sólido.
L	Longitud del lecho catalítico.
P	Presión.
P_{CO}	Presión parcial del CO.
PM	Masa molecular promedio.
Pe_{ca}	Número de Peclet de calor axial.
Pe_{cr}	Número de Peclet de calor radial.
Pe_{ma}	Número de Peclet de masa axial.
Pe_{mr}	Número de Peclet de masa radial.
Pr	Número de Prandtl.
Q	Velocidad de flujo volumétrico del fluido.
r	Coordenada radial.
R_g	Constante de los gases.
Re	Número de Reynolds.
r_p	Tasa global de reacción.
r_s	Tasa de reacción evaluada a la temperatura de la super-

	ficie del catalizador.
r	Tasa de reacción evaluada a las condiciones del gas.
S	Area de la sección de flujo del reactor.
Sc	Número de Schmidt.
T, T _b	Temperatura de la fase fluida.
T _o	Temperatura en la alimentación:
T _s	Temperatura en la superficie del catalizador.
U	Velocidad del fluido.
V _p	Volumen de la partícula catalítica.
X	Conversión. adimensional.
X _s	Conversión en la superficie del catalizador. adimensional
Y	Temperatura adimensional.
Y _{co} , Y _o	Fracción del CO en la alimentación.
Y _s	Temperatura adimensional en la superficie.
Z	Coordenada axial adimensional.
Z'	Coordenada axial.
β	Aumento adiabático de temperatura.
β_s	Parámetro de calor de reacción.
ϵ_m	Emisividad.
ϵ_p	Fracción vacía en el lecho.
ϕ_s	Modulo de Thiele.
γ	Número de Arrhenius.
η	Factor de efectividad interno.
ρ, ρ_b	Densidad del fluido.

ρ_p	Densidad de la partícula catalítica.
G	Constante de radiación.
θ	Tiempo de residencia.
μ	Viscosidad del fluido.
ΔH	Calor de reacción.
Δp	Caida de presión.
Δr	Incremento en la dirección radial.
Δz	Incremento en la dirección axial.

NOTAS.

- 1.- V. Hlavacek and J. Votruba. Advances in Chemical Engineering Series, (1974) p.
- 2.- loc. cit.
- 3.- L. Lapidus, Neal R. Amundson, Chemical Reactor Theory A Review. Prentice Hall 1977 p. 316
- 4.- loc. cit.
- 5.- ibid. p. 317
- 6.- ibid. p. 325
- 7.- loc. cit.
- 8.- ibid. p. 318
- 9.- loc. cit.
- 10.- loc. cit
- 11.- loc. cit.
- 12.- ibid. p. 320
- 13.- R. H. Wilhelm, Progress Towards The Apriori Design of Chemical Reactors. Pure Appl. Chem., 4, 403 (1962), cit. por L. Lapidus, N. R. Amundson. ob. cit.
- 14.- McGuire M. L. and L. Lapidus, On The Stability of a Detailed Packed Bed Reactor, AIChE J., 11, 85 (1965). cit. por L. Lapidus and N. R. Amundson, ob. cit.
- 15.- N. R. Amundson, Mathematical Models of Fixed Bed Reactors Diskussionstagung 1969 der DBG (Kongstein, Taunus, West

- Germany). cit. por L. Lapidus and N. R. Amundson ob. cit.
- 16.- J. W. Vanderveen, D. Luss, and N. R. Amundson, Stability of Packed Bed Reactors: Effect of Flow Variations and Coupling Between the Particles. AICHE J., 14,636(1968) cit. por L. Lapidus and N. R. Amundson. ob. cit.
 - 17.- J. M. Smith, Chemical Engineering Kinetics. 2a ed. McGraw Hill. p. 359
 - 18.- T. Baron, Chem. Eng. Prog., 48: 118 (1952). cit. por J. J. Carberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Mc Graw-Hill p. 161
 - 19.- W. Ranz, Chem. Eng. Prog., 48: 247 (1952). cit. por J. J. Carberry. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Mc Graw-hill p. 161
 - 20.- J. M. Smith, Chemical Engineering Kinetics 2a. ed. Mc.Graw Hill p. 503-504
 - 21.- O. Levenspiel, K.B. Bischoff, Advan. Chem. Eng.(1963) 4. cit. por G.F. Froment Chemical Reaction Engineering. Advances in Chemistry Series. 109 p. 7
 - 22.- K.W. Mchenry, R.H. Wilhelm, AICHE J. (1958) 3,83. cit.por Froment. ob. cit. p. 7
 - 23.- L. Lapidus N.R. Amundson ob.cit. p. 327
 - 24.- J.J. Carberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Mc Graw-Hill p. 162
 - 25.-
 - 26.- S. Yagi, D. Kunii, N. Wakao., AICHE J. (1960) 6, 543 cit. por Froment G.F. ob. cit. p. 7

- 27.- K.B. Bischoff, Can. J. Chem. Eng. (1963) 40,161 cit por
G.F. Froment, ob. cit. p.7
- 28.- L. Lapidus, N.R. Amundson, ob. cit. p. 327
- 29.- loc. cit.
- 30.- S. Yagi, D.Kunii, AICHE J. (1960) 6, 97. cit por G.F. Fro-
ment, ob. cit. p. 15
- 31.- D. Kunii, J.M. Smith, AICHE J. (1960) 6,71. cit. por G.F.
Froment. ob.cit. p.15
- 32.- E. Singer and R.H. Wilhelm, Chem. Eng. Progr., 46 (1950).
343. cit. por J.M. Smith Interpretative Review Heat Trans-
fer in Fixed Bed Reactors. the Chem. Eng. J., 5 (1973) p.
112.
- 33.- Y.C. Chu and J.A.Storrow, Chem. Eng. Sci. I (1952), 230.
cit.por J.M. Smith, Interpretative Review Heat Transfer in
Fixed Bed Reactors. The Chem. Eng. J., 5 (1973) p. 112.
- 34.- W.B. Argo and J.M. Smith, Chem. eng. progr. 49 (1953) 433
cit.por J.M. Smith, Interpretative Review Heat Transfer in
Fixed Bed Reactors. The Chem. Eng. J., 5 (1973) p. 112
- 35.- R.W. Fahiem and J.M. Smith, AICHE J., 1 (1955) 28. cit.por
J.M. Smith, Interpretative Review Heat Transfer in Fixed
Bed Reactors. The Chem. eng. J. , 5 (1973) P. 112
- 36.- J.M. Smith Chemical Engineering Kinetics 2^oed. Mc Graw-Hill
p. 363
- 37.- ibid p. 358
- 38.- O.A. Hougen and K.M. Watson, Chemical Process Principles

- part three Kinetics and Catalysis, 6^oed. John Willey p.985
- 39.- J.M. Smith Chemical Engineering Kinetics, 2^oed. Mc. Graw-Hill p. 363
- 40.- S. Whitaker, AICHE J., '18 (1972) to be published. cit.por J.M. Smith Interpretative Review Heat Transfer in Fixed Bed Reactors. The Chem. Eng. J. 5 (1973) P. 113
- 41.- J. Beek in T.B. Drew, J.W. Hoopes Jr., and T. Vermeulen (eds), Adv. in Chem. Eng. vol. 3, Academic Press, New York 1962, p. 203. cit.por J.M. Smith, Interpretative Review Heat Transfer in Fixed Bed Reactors. The Chem. Eng. J. 5 (1973) P. 113
- 42.- D. Thoemes Jr, and H. Kramers, Chem. Eng. Sci. 8 (1958) 271 cit.por J.M. Smith, Interpretative Review Heat Transfer in Fixed Bed Reactors. The Chem. Eng. J. 5 (1973) p. 113.
- 43.- D.E. Mears, J. Catalysis, 20 (1971) 127. cit.por J.M. Smith Interpretative Review Heat Transfer in Fixed Bed Reactors. The Chem. Eng. J. 5 (1973) P. 113
- 44.- j.m. Smith, Interpretative Review Heat Transfer in Fixed Bed Reactors. The Chem. Eng. J. 5 (1973) p. 113
- 45.- J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics 2^oed. Mc. Graw-Hill p. 433
- 46.- loc. cit.
- 47.- loc. cit.
- 48.- loc. cit.
- 49.- ibid p. 431

- 50.- P.B. Weisz, Z. Phys. Chem. , 11,1 (1957) cit. por ibid.
p. 435.
- 51.- P.B. Weisz and J.S. Hicks, Chem. Eng. Sci., 17,265 (1962)
cit. por ibid. p. 446
- 52.- J.J. Carberry, AICHE J., 7, 350 (1961). cit. por ibid. p.
448
- 53.- L. Lapidus N.R. Amundson. ob. cit. p. 317
- 54.- V.Hlavacek and J. Votruba. ob. cit.
- 55.- D.D. Mc Cracken, W.S. Dorn, Métodos numéricos y programa
ción fortran. 1°ed. Limusa-Willey 1972. p. 343
- 56.- ibid p. 345
- 57.- L. Collatz, Numerische Behandlung von Differential-Glei-
g, Springer Verlag, Berlín, 1951, p. 34. cit.por Mc Crack
en W.S. Dorn. ob. cit. p. 346
- 58.- D.D. Mc Cracken W.S. Dorn. ob. cit. p. 346
- 59.- L. Fox, Numerical Solution of Ordinary and Partial Differ
ential Equations, Pergamon, New York, 1962. cit. por Mc
Cracken D.D. W.S. Dorn. ob. cit. p. 346
- 60.- L. Fox The Numerical Solution of Two- Point Boundary Pro-
blems. Oxford university. Pres, London and New York, 1957
- 61.- loc. cit.
- 62.- V.Hlavacek and J. Votruba. ob. cit.

B I B L I O G R A F I A.

- CARBERRY J.J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering.
Mc Graw-Hill
- FOX L. The Numerical Solution of Two-Point Boundary Problems.
Oxford University. Press London and New York, 1957
- FROMENT G.F. Analysis and Design of Fixed Bed Catalytic Reactors. Advances in Chemistry Series 109. Chemical Reaction Engineering.
- HLAVACEK V. and VOTRUBA J. Advances in Chemical Engineering-- Series, (1974) pp. 545-558.
- HOUGEN O.A. and WATSON K.M. Chemical Process Principles Part- Three Kinetics and Catalysis. Jhon Wiley 6° ed.
- LAPIDUS L. and AMUNDSON N.R. Chemical Reactor Theory a Review.
Prentice Hall
- LEE E.S. Quasilinearization and Invariant Inbedding. Academic Press. 1968
- MC CRAKEN D.D. and DORN W.S. Metodos Numericos y Programación Fortran. Limusa-Wiley 1° ed. 1972
- RIOS G.L. Simulación de un Reactor Catalítico Adiabático en la Región de Múltiples Estados Estacionarios. Tesis UNAM 1977

SMITH J.M. Chemical Engineering Kinetics Mc Graw-Hill, 2° ed.
1970

SMITH J.M. Interpretative Review Heat Transfer in Fixed Bed-
Reactors. The Chem. Eng. J. 5 (1973)