

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



EXAMEN ESPECIALIZADO
FAC. DE QUÍMICA

OSCILACIONES FORZADAS DE CONCENTRACION EN UN
REACTOR INTEGRAL PARA LA OXIDACION DE
MONOXIDO DE CARBONO.

T E S I S

Que para obtener el Título de:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P r e s e n t a:

Francisco Javier Castro Barrera

México, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

I N D I C E

	Pag.
Tabla de nomenclatura.	4
I Introducción y objetivos.	6
II Generalidades sobre la oxidación catalítica del monóxido de carbono.	9
III Modelos matemáticos y algoritmos de solución.	21
IV Presentación y discusión de resultados.	54
V Conclusiones.	65
Bibliografía.	67

TABLA DE NOMENCLATURA

- a_v = Cantidad de átomos de platino superficiales por unidad de volumen de reactor (kgmol m^{-3}).
- a'_v = Cantidad de átomos de platino superficiales por unidad de volumen de catalizador (kgmol m^{-3}).
- B = Parámetro que describe la variación en la energía de activación de la desorción del CO (J kgmol^{-1}).
- b = Espesor de la capa de catalizador (m).
- C_{a_i} = Concentración de la especie i adsorbida en la superficie del catalizador.
- C_i = Concentración de la especie i (kgmol m^{-3}).
- C_{H_i} = Concentración de la mezcla gaseosa (kgmol m^{-3}).
- C_p = Calor específico a presión constante ($\text{J kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$).
- D_i = Difusividad efectiva dentro de los poros del catalizador del componente i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$).
- ΔE = Energía de activación (J kgmol^{-1}).
- e = Ancho del ducto cuadrado (m).
- F_i = Frecuencia con la que chocan los átomos gaseosos de la especie i con la superficie del catalizador (s^{-1}).
- ΔH = Calor de reacción (J kgmol^{-1}).
- h = Coeficiente de transferencia de calor ($\text{J m}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- i = Subíndice.
- j = Subíndice.
- K_i = Constantes de equilibrio y de velocidad de reacción en las ecuaciones 2.1 y 2.2.
- k_c = Coeficiente de conducción térmica ($\text{J m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- k_i = Constantes de velocidad.
- k_m = Coeficiente de transferencia de masa (m s^{-1}).
- L = Longitud del convertidor monolítico (m).
- l_j = Coeficiente de la función de prueba.
- M_i = Peso molecular del componente i (kg kgmol^{-1}).
- n = Subíndice.

- o = Subíndice (condiciones en la alimentación).
Pr = Número de Prandtl.
q = Flujo volumétrico ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).
R = Constante del gas ideal ($\text{J kgmol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$).
Re = Número de Reynolds.
 r_i = Velocidades de adsorción, desorción o reacción química (s^{-1}).
 r_h = Radio hidráulico (m).
S = Superficie de catalizador en contacto con la región de flujo (m^2).
 S_i = Coeficiente de adherencia de la especie i.
Sc = Número de Schmidt.
Sh = Número de Sherwood.
s = Area de catalizador por unidad de masa de átomos de Pt superficiales ($\text{m}^2 \text{kgmol}^{-1}$).
T = Temperatura ($^\circ\text{K}$).
t = Tiempo (s).
V = Volumen del reactor sin gradientes (m^3).
 v_x = Velocidad del gas en la región de flujo (m s^{-1}).
x = Coordenada espacial.
y = Coordenada espacial.
- η = Factor de efectividad.
 θ_i = Fracción de centros activos cubiertos por la especie i.
 μ = Viscosidad ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$).
 ρ = Densidad (kgmol m^{-3}).

* = Asterisco para distinguir las propiedades dentro del catalizador de las propiedades en la región de flujo.

I.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

La mayoría de los estudios de procesos químicos son llevados a cabo bajo la suposición de que la operación óptima es en el estado estacionario. Hecho que, según varios investigadores, no siempre es cierto debido a las características especiales de los diferentes procesos químicos, por lo que en determinados fenómenos una operación periódica o no estacionaria ofrece mayores beneficios que una operación en el estado estacionario.

Buenos candidatos para ser operados periódicamente son los procesos que involucran reacciones catalíticas, en los que se obtienen incrementos en la selectividad y la velocidad de reacción cuando se varía la temperatura del reactor, la concentración de alimentación o la velocidad de flujo. El éxito de la operación periódica es capitalizado en la naturaleza no lineal del proceso.

En este sentido, como resultado del continuo interés en el control de emisiones contaminantes producidas por automóviles y a las características tan especiales de la reacción de oxidación catalítica del monóxido de carbono, recientemente se han hecho varias investigaciones sobre el tema. En 1979, Cutlip reportó un incremento significativo en la velocidad de reacción y en la conversión al alternar la alimentación de los reactivos en la reacción de oxidación del

CO. Esta investigación la llevó a cabo en un reactor integral isotérmico -eliminando los gradientes de concentración- al que alimentaba alternadamente una mezcla de oxígeno-argón y una mezcla de monóxido de carbono-argón. Manteniendo una relación estequiométrica en la alimentación en el tiempo, Cutlip observó un aumento en la velocidad de reacción promedio con respecto a la velocidad de reacción en el estado estacionario.

En el presente trabajo se persiguen tres objetivos principales:

- a) Proponer un modelo matemático para poder simular el trabajo experimental hecho por Cutlip (1).
- b) Incluir en el modelo las resistencias difusionales en el interior del catalizador.
- c) Establecer un modelo matemático para la oxidación catalítica del CO en un convertidor monolítico.

Todos los modelos fueron de reactores integrales, con la diferencia de que en los incisos a) y b) la relación de recirculación es mayor que 1, lo que los convierte en reactores continuos de tanque agitado.

Este trabajo se presenta de acuerdo con el siguiente orden: en el Capítulo II se hace una descripción de las características de la oxidación catalítica del CO; en el Capítulo III

se detallan los procesos a simular y se proponen los modelos matemáticos y sus algoritmos de solución numérica; en el Capítulo IV se hace un análisis de los resultados obtenidos en la simulación y, por último en el Capítulo V se sacan las conclusiones del análisis llevado a cabo en el Capítulo IV.

Al seguir ese orden en la presentación, se trató de hacer resaltar la importancia de los principios en los que se basa la obtención de las ecuaciones que se desarrollaron en el Capítulo III y de subrayar la importancia que tiene en el diseño de equipo el conocimiento de un proceso expresado en ecuaciones matemáticas.

CAPITULO II

OXIDACION CATALITICA DEL MONOXIDO DE CARBONO

Una condición fundamental para poder establecer un modelo matemático en reacciones catalíticas, es la de conocer a fondo los fenómenos superficiales que suceden cuando se lleva a cabo la reacción química.

Debido a las características tan especiales de la oxidación catalítica del monóxido de carbono y al número elevado de posibles catalizadores, el establecer un mecanismo de reacción bien definido no ha sido tarea fácil, esto lo demuestra el gran número de publicaciones que ha habido en este sentido.

Las expresiones de velocidad de reacción que comúnmente son utilizadas para representar al sistema reaccionante CO/O₂ y platino como catalizador son de tipo Langmuir-Hinshelwood, similares a las ecuaciones 2.1 y 2.2:

$$R_{\text{oxidación}} = \frac{K_1 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2})^2} \quad 2.1$$

$$R_{\text{oxidación}} = \frac{K_2 C_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{CO}} C_{\text{CO}})^2} \quad 2.2$$

La mayoría de los estudios sobre la oxidación del CO usan do platino soportado en alúmina como catalizador*, están hechos con concentraciones de CO relativamente altas, de tal manera que los datos experimentales pueden ser ajustados a las expresiones de velocidad 2.1 y 2.2. Sin embargo, esas expresiones fallan en predecir las rápidas transiciones observadas experimentalmente en el estado estacionario en el intervalo que existe entre la región de altas concentraciones de CO -en las que éste actúa como inhibidor de la reacción- y la región de bajas concentraciones de CO, donde la reacción es de primer orden. Por ejemplo, Schlater y Chou (2) observaron estas rápidas transiciones a presión atmosférica, mientras que Golchet y White (3) utilizando platino metálico como catalizador, observaron un comportamiento similar a bajas presiones.

Las expresiones 2.1 y 2.2 se obtienen bajo la suposición de que el paso determinante de la velocidad de reacción es la interacción química (bimolecular) entre las especies adsorbidas de CO y oxígeno, y que la adsorción del CO se mantiene cerca del equilibrio durante la reacción.

Estudios de química de superficie de la oxidación del CO en

* De aquí en adelante, cuando se hable del catalizador, se tratará de platino soportado en gama-alúmina (Pt/Al_2O_3), a menos de que se especifique lo contrario.

platino metálico, muestran que las suposiciones mencionadas anteriormente no son ciertas bajo todo tipo de condiciones, como lo demuestran Golchet y White (3), ya que solamente a concentraciones relativamente altas la adsorción de CO se acerca al equilibrio, siendo en este caso la adsorción de oxígeno el paso determinante de la reacción.

En el mismo trabajo se muestra que a bajas concentraciones de CO, el paso determinante es la adsorción de CO, ya que la concentración superficial de éste es mucho menor que en el caso de que la adsorción estuviera en equilibrio.

Por otro lado, han sido observadas oscilaciones autosostenidas de concentración en trabajos experimentales hechos por Sheintuch (4), y Plichta y Schmitz (5). Esto concuerda con las oscilaciones que predice la teoría de las ecuaciones diferenciales que representan a las reacciones catalíticas de este tipo; se puede consultar un estudio al respecto en el trabajo de Sheintuch y Schmitz (6) en el que las oscilaciones son atribuidas a variaciones de las energías de activación en la adsorción con respecto a las coberturas superficiales.

En relación con el párrafo anterior, Cutlip (1) hace mención de las oscilaciones autosostenidas, diciendo que son debidas a la presencia de hidrocarburos como impurezas. Cutlip (1) se basa en investigaciones anteriores hechas por él (7) en

el sistema $\text{CO}/\text{C}_4\text{H}_8/\text{O}_2$, en el que observó estas oscilaciones; a partir de este hecho, extrapola para el sistema CO/O_2 en el que hidrocarburos, como impurezas, causan las oscilaciones de concentración.

Independientemente de lo que propone Cutlip (1), los mecanismos de reacción y las ecuaciones planteadas en el trabajo teórico de Sheintuch y Schmitz (6) ofrecen expresiones de velocidad adecuadas para trabajar en todo el rango de concentraciones, ya que incluyen todos los pasos importantes que se llevan a cabo en la reacción. Es decir, que el modelo debe de predecir el comportamiento de la reacción en las regiones de transición, de baja y de alta concentración de CO.

Las ecuaciones de balance para las especies adsorbidas son de la siguiente forma:

$$\frac{dC_a}{dt} = r_{\text{adsorción}_i} - r_{\text{desorción}_i} - r_{\text{química}} \quad 2.3$$

donde i se refiere al i -ésimo componente.

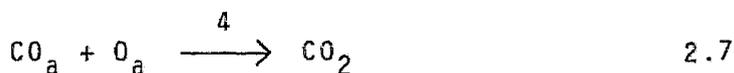
Herz y Marin (8) desarrollaron un modelo matemático que representa la química de superficie del sistema CO/O_2 y como catalizador platino soportado en gema alúmina, que es más exacto que la expresión de Langmuir-Hinshelwood. En el desarrollo del modelo, no hicieron ninguna suposición sobre cuál

de los pasos determina la velocidad, ni tampoco supusieron equilibrio en la adsorción de CO. A continuación se presenta el mecanismo de reacción y el desarrollo de las expresiones propuestas por Herz y Marin (8).

2.1 Mecanismo de reacción.

Básicamente la reacción que ocurre durante la oxidación catalítica del CO sobre catalizadores de platino, es entre oxígeno atómico medianamente adsorbido y CO, adsorbido con gran movilidad en la superficie del catalizador, rechazándose la reacción entre oxígeno adsorbido y CO en la fase gaseosa, como lo muestran Ertl (9) y Matsushima (10), descartando un mecanismo del tipo Eley-Rideal. Los átomos de oxígeno adsorbido se forman como resultado de la adsorción y después de la disociación del oxígeno molecular (ver ecuaciones 2.5 y 2.6). Una vez formado el CO₂, éste no interactúa con la superficie del catalizador. El mecanismo de oxidación del CO, puede ser representado por las siguientes ecuaciones químicas:





donde el subíndice "a" se refiere a las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

A temperaturas más bajas de 573⁰K, la velocidad de asociación de los átomos de oxígeno es tan pequeña que puede ser despreciable, por lo tanto, la reacción 3d se puede eliminar. Dos suposiciones permiten simplificar más el sistema:

- 1.- La adsorción de las especies O_{2-a} y O_2 está en equilibrio, y
- 2.- La concentración de O_2 en la superficie (O_{2-a}) es tan pequeña que se puede despreciar.

La primera suposición es razonable debido a la baja probabilidad de adherencia del oxígeno en el platino, entre 0.01 y 0.1, lo cual indica que la velocidad de disociación del O_2 (reacción 3c) es lenta comparada con la velocidad de desorción del O_2 (reacción 3b). La segunda suposición también es válida, ya que el oxígeno molecular es adsorbido débilmente, lo que permite representar las reacciones 3a, 3b y 3c por una sola reacción compleja, que es la adsorción disociativa del oxígeno.

Bajo estas condiciones, el mecanismo de oxidación del CO en platino puede ser representado por:



Este es el conjunto de ecuaciones consideradas en el desarrollo de los modelos de reacción.

2.2 Ecuaciones de conservación de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.-

Las ecuaciones de conservación desarrolladas por Herz y Marin (8) están escritas en función de las concentraciones superficiales (adimensionales), cumpliendo con las siguientes suposiciones:

- 1.- Las especies adsorbidas están distribuidas aleatoriamente sobre la superficie del catalizador, y
- 2.- Las propiedades promedio de la superficie del catalizador pueden ser utilizadas para describir el comportamiento catalítico.

Las concentraciones superficiales adimensionales se definen

como sigue:

$$\theta_{CO} = \frac{\text{No. de } CO_a}{\text{No. de átomos superficiales de Pt}} \quad 2.11$$

$$\theta_0 = \frac{\text{No. de } O_a}{\text{No. de átomos superficiales de Pt}} \quad 2.12$$

El uso del número de átomos metálicos superficiales como un factor de normalización en las ecuaciones 2.11 y 2.12, no implica que una molécula de CO o que un átomo de oxígeno esté ligado a un solo átomo de platino.

La velocidad de adsorción del CO, o del oxígeno, en la superficie del cristal metálico, es proporcional a la velocidad a la que las moléculas de CO o de O₂ chocan con la superficie metálica, y a la probabilidad de que las moléculas de CO o de O₂ que choquen con la superficie, sean adsorbidas como CO_a u O_a. Esta probabilidad es igual al producto del coeficiente de adherencia, por el término que describe la dependencia de la velocidad de adsorción sobre las concentraciones de CO_a y O_a.

Las ecuaciones de velocidad que representan a las reacciones 1-4, son las siguientes:

$$r_1 = F_{CO} S_{LU} (1 - \theta_{CO} - \theta_0) \quad 2.13$$

$$r_2 = k_2 \exp(-(\Delta E_2 - B\theta_{CO}) / RT) \theta_{CO} \quad 2.14$$

$$r_3 = 2F_{O_2} S_0 \left(1 - \frac{(1 - 2\theta_0)}{(1 - \theta_0)} \theta_{CO} - 2\theta_0\right)^2 \quad 2.15$$

$$r_4 = k_4 \exp(-\Delta E_4 / RT) \theta_{CO} \theta_0 \quad 2.16$$

(al final del capítulo ver cuadro 1). B es un parámetro que describe la variación de la energía de desorción del CO.

F_{CO} y F_{O_2} son las frecuencias con las que chocan el CO y el O_2 respectivamente, $F(s^{-1})$:

$$F_{CO} = (RT / 2\pi M_{CO})^{0.5} s C_{CO} \quad 2.17$$

$$F_{O_2} = (RT / 2\pi M_{O_2})^{0.5} s C_{O_2} \quad 2.18$$

Como se puede observar, para la obtención de estas frecuencias de colisión se consideró que el gas tenía un comportamiento ideal.

Los coeficientes de adherencia S_{CO} y S_0 para el CO y el O_2 respectivamente, son las probabilidades de que una de las moléculas de CO o una de O_2 sea adsorbida cuando choca con la superficie del metal. El coeficiente de adherencia del CO no depende de la temperatura, y el del oxígeno depende de la temperatura de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$S_0 = S_{O_2} k_3 \exp(-\Delta E_3 / RT) \quad 2.19$$

la cual representa la probabilidad de que un átomo de una molécula de oxígeno sea adsorbido (O_a) bajo las condiciones establecidas para la reacción 3.

El factor preexponencial y la energía de activación aparente de la reacción compleja 3, están compuestos por los factores y las energía de las reacciones 3b y 3c:

$$k_3 = (k_{3c} / k_{3b}) \quad 2.20$$

$$\Delta E_3 = (\Delta E_{3c} - \Delta E_{3b}) \quad 2.21$$

Finalmente, las ecuaciones de conservación de las especies adsorbidas son las siguientes:

$$\frac{d^{\theta}CO}{dt} = r_1 - r_2 - r_4 \quad 2.22$$

$$\frac{d^{\theta}O}{dt} = r_3 - r_4 \quad 2.23$$

Como fue establecido con anterioridad, la concentración de la especie CO_{2-a} no es apreciable en la superficie del catalizador, ya que inmediatamente después de formarse el dióxido de carbono es desorbido. La ecuación que describe

la formación del CO_2 es:

$$r_{\text{CO}}(\text{seg}^{-1}) = k_4 \exp(-E_4 / RT) \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad 2.24$$

Al resolver la ecuación diferencial anterior, obtenemos el número promedio de moléculas de CO_2 producidas por átomo metálico activo de platino.

En el Cuadro 1 se enlistan los valores de las constantes que aparecen en las ecuaciones de conservación.

CUADRO 1

VALORES DE LOS PARAMETROS USADOS EN EL MODELO DE REACCION

$s(m^2 \text{ kgmol}^{-1})$	4.03×10^7	*
Reacción 1		
S_{CO}	0.5	
Reacción 2		
$k_2(\text{seg}^{-1})$	6.72×10^{14}	
$\Delta E_2(\text{J kgmol}^{-1})$	1.24×10^8	
$B(\text{J kgmol}^{-1})$	2.72×10^7	
Reacción 3		
S_0	0.0012	
S_{O_2}	1.0	
k_3	4.04×10^{-3}	
$\Delta E_3(\text{J kgmol}^{-1})$	-4.20×10^6	
Reacción 4		
$k_4(\text{seg}^{-1})$	1.0×10^{13}	
$\Delta E_4(\text{J kgmol}^{-1})$	5.65×10^7	

*Este valor del área ocupada por kilogramo mol de platino, fue calculado para platino metálico, por lo que es un parámetro que hay que ajustar a los resultados experimentales.

CAPITULO III

MODELOS MATEMATICOS Y ALGORITMOS DE SOLUCION

Las ecuaciones que describen los fenómenos de superficie en el catalizador, presentadas en el capítulo anterior, forman la parte fundamental de los modelos que se desarrollarán a continuación, ya que caracterizan a la reacción catalítica entre el CO y el O₂; esto es, que independientemente de qué tipo de reactor se quiera representar, estas ecuaciones no cambian mientras el sistema reaccionante de que se trate sea CO/O₂.

Para obtener las ecuaciones que describen a los tres reactores que se desea modelar, se empezará con el reactor más sencillo, al cual se le agregarán los términos y ecuaciones necesarias hasta llegar al caso más complejo. Primero, se desarrollará el modelo de un convertidor monolítico isotérmico sin gradientes de concentración, hasta obtener el modelo de un convertidor monolítico integral como los que se utilizan en los automóviles para el control de emisiones contaminantes. En las siguientes secciones se dará una breve descripción de los tres reactores, así como los datos de diseño necesarios para resolver las ecuaciones que forman los modelos.

A continuación haré una breve descripción de los tres puntos de que consta este capítulo:

- 1.- Presentación de las ecuaciones que representan al reactor isotérmico sin gradientes de concentración utilizado por Cutlip (1) en la oxidación catalítica del CO. Posteriormente, se incluyen en el modelo las ecuaciones que representan las resistencias a la difusión en los poros del catalizador, con el propósito de comparar los efectos causados en la respuesta del reactor por la difusión interna de los reactivos, esto ocurre generalmente a temperaturas elevadas de operación del reactor. Por último, se propone un modelo matemático que represente el comportamiento de un convertidor monolítico.

- 2.- Caracterización y análisis matemático de las ecuaciones diferenciales obtenidas para los tres modelos.

- 3.- Descripción de los algoritmos de solución seleccionados para resolver las ecuaciones diferenciales de los modelos, incluyendo una breve descripción de los diferentes métodos numéricos utilizados.

3.1 Modelos matemáticos de los reactores

Reactor Isotérmico sin gradientes de concentración

La razón de que Cutlip (1) haya utilizado un reactor isotérmico sin gradientes de concentración, es que se puede observar sin interferencias lo que sucede en la superficie del catalizador al analizar las concentraciones a la salida del reactor. Para lograr lo anterior, en el experimento se mantuvo una relación de recirculación en la entrada del reactor de 30 a 1, teniéndose así un reactor completamente mezclado, o sea, que en cualquier punto dentro del reactor se tiene aproximadamente la misma concentración que en cualquier otro punto de éste, lo que es debido a que el flujo de alimentación es mucho menor que el reflujo. Esto permite que la diferencia de concentraciones en cualquier dirección dentro del reactor se pueda despreciar, dejando a la derivada de la concentración con respecto a la dirección, aproximadamente igual a cero, por lo que en las ecuaciones, estas derivadas no son tomadas en cuenta.

Hay que recordar que el experimento se hizo alternando la entrada de los reactivos al reactor, primero, una mezcla de oxígeno-argón y después una mezcla de monóxido de carbono-argón, por lo que el reactor no fue operado en condiciones

estacionarias, lo que significa que las derivadas de las concentraciones con respecto al tiempo deben de aparecer en las ecuaciones del modelo.

En trabajos experimentales se ha observado que hay poca resistencia a la difusión de los reactivos en el interior del catalizador si la temperatura del reactor se mantiene por debajo de los 473°K , por lo que si se opera el reactor a bajas temperaturas, no es necesario considerar las ecuaciones que describen la difusión de los reactivos dentro de los poros del catalizador. Al eliminar estas últimas ecuaciones, el modelo no depende de la disposición del catalizador, ni de la forma geométrica que éste tenga dentro del reactor, dependiendo solamente del tipo de catalizador y del número de átomos superficiales de platino.

Definidas las características del reactor, se efectúan los balances de materia para la fase gaseosa (ecuaciones que caracterizan al reactor) y los balances de materia para la superficie del catalizador (ecuaciones que caracterizan al sistema reaccionante).

La ecuación de balance de materia para el componente i en la fase gaseosa de un reactor sin gradiente es:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q}{V} (C_{i_0} - C_i) - a_v R_i \quad 3.1$$

en donde

$$R_{CO} = r_1 - r_2 \quad 3.2$$

$$R_{O_2} = \frac{r_3}{2} \quad 3.3$$

Las funciones r_1 , r_2 y r_3 definidas por las ecuaciones 2.13, 2.14 y 2.15, corresponden a la velocidad de adsorción de CO, a la velocidad de desorción de CO y a la velocidad de adsorción de oxígeno, respectivamente. El término a_v es la cantidad de átomos superficiales de platino por unidad de volumen de reactor.

Las ecuaciones para el balance de materia de las especies adsorbidas, son iguales a las ecuaciones 2.22 y 2.24,

$$\frac{d\theta_i}{dt} = R_i - r_4$$

en donde r_4 es la velocidad de la reacción química entre las especies adsorbidas definida por la ecuación 2.16.

Para el caso del CO_2 la ecuación obtenida al hacer un balan-

ce de materia es la siguiente:

$$\frac{d^C \text{CO}_2}{dt} = - \frac{q}{v} C_{\text{CO}_2} + a_v r_4 \quad 3.5$$

hay que recordar que inmediatamente que el CO_2 es formado éste se desorbe, es decir, no existe acumulación de CO_2 .

En el Cuadro 2 se muestran las ecuaciones que forman el modelo del reactor isotérmico sin gradientes de concentración.

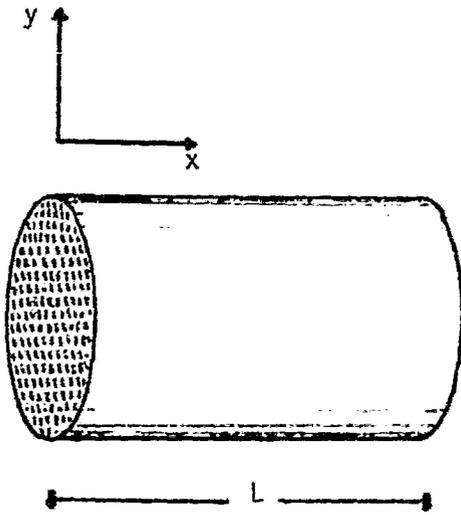
Convertidor monolítico isotérmico sin gradiente de concentración en la región de flujo.

El convertidor monolítico consiste de un gran número de celdas o pequeños ductos por los cuales fluyen los reactivos. Estos pequeños ductos pueden ser de diferentes formas geométricas: cuadrados, rectangulares, circulares, etc. En este caso se escogió arbitrariamente una forma cuadrangular para los ductos.

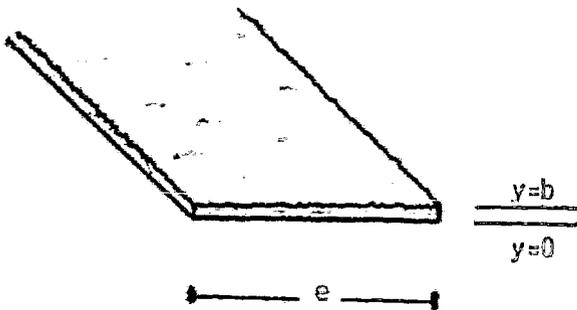
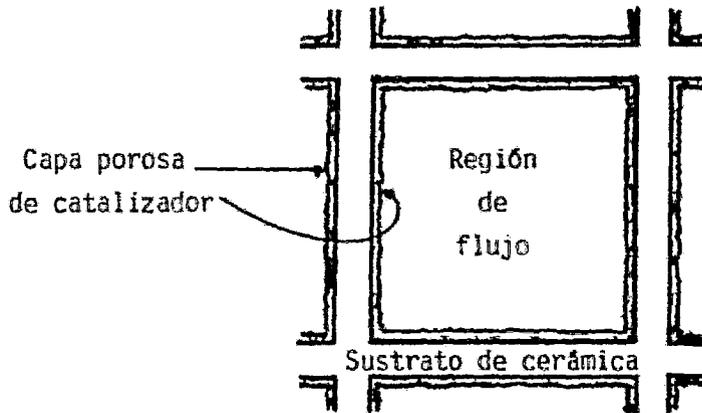
En el convertidor monolítico se distinguen tres regiones: una región de flujo, una capa porosa de catalizador y un sustrato de cerámica no porosa (ver figura 1). Los datos de diseño del convertidor son enlistados en el Cuadro 6.

El comportamiento de un convertidor monolítico sin gradientes

Figura 1



Convertidor monolítico



Corte transversal de la capa de catalizador

de concentración en la fase gaseosa o región de flujo, es el mismo que el de un gran número de pequeños reactores sin gradientes de concentración en la fase gaseosa conectados en paralelo, en los que el catalizador está adherido a las paredes de los ductos formando una capa delgada. El modelo que describe a este convertidor es básicamente el mismo que el modelo de la sección anterior, con la diferencia de que en este caso se incluyen en el modelo las ecuaciones que describen la difusión de cada uno de los reactivos dentro de los poros del catalizador.

Para el desarrollo de las ecuaciones de difusión se tomaron en cuenta los siguientes puntos: el balance de materia se hace considerando que el catalizador está formando una capa plana y que no hay acumulación de reactivos dentro de los poros del catalizador; esto último es justificado por Young y Finlayson (11), diciendo que la relación entre los coeficientes térmicos y de masa es mucho mayor que 1, lo que simplifica las ecuaciones de difusión, ya que las derivadas de concentración con respecto al tiempo no son incluidas. La ecuación que describe la difusión dentro de los poros del catalizador para el i-ésimo reactivo es la siguiente:

$$D_1 \frac{d^2 C_1^*}{dv^2} - a_v^i R_i = 0 \quad 3.6$$

en donde el término R_i está definido por las ecuaciones 3.2 y 3.3 y el término a_v^i es la cantidad de átomos activos su-

perforadas de platino por unidad de volumen de catalizador. Las condiciones de frontera para estas ecuaciones son:

$$\frac{dC_i^*}{dy} = 0 \quad \text{en} \quad y = 0 \quad 3.7$$

$$D_i \frac{dC_i^*}{dy} = k_m (C_i - C_i^*) \quad \text{en} \quad y = b \quad 3.8$$

el asterisco utilizado distingue a la concentración del reactivo dentro del catalizador con la concentración del reactivo en la región de flujo.

Para el cálculo de los coeficientes de difusión y de transferencia de masa se utilizaron las ecuaciones que aparecen en el Cuadro 4.

La ecuación que describe al reactivo i en la región de flujo queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q}{V} (C_{i_0} - C_i) - \frac{k_m S}{V} (C_i - C_i^*(y=b)) \quad 3.9$$

en donde S es la superficie del catalizador que está en contacto con la región de flujo.

El comportamiento de los reactivos en la superficie del

catalizador está descrito por las ecuaciones 2.22 y 2.24, que son las mismas que se utilizaron en el modelo anterior:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = R_i - r_4$$

Para el caso del CO_2 sólo se considera la ecuación 3.5, sin tomar en cuenta la difusión de éste a través de los poros del catalizador.

$$\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = -\frac{q}{V} C_{\text{CO}_2} + a_v r_4$$

En el Cuadro 3 se muestran las ecuaciones que forman el modelo del reactor o convertidor monolítico sin gradientes de concentración en la región de flujo.

Convertidor monolítico integral no isotérmico

Los modelos de las secciones anteriores, sirven como antecedente para el desarrollo del modelo del convertidor monolítico integral no isotérmico. Con el primer modelo se probaron las ecuaciones que describen los fenómenos de superficie, al comparar los resultados experimentales (1), con los resultados obtenidos en la simulación del reactor isotérmico sin gradientes de concentración. Con el segundo modelo, se introdujeron las características básicas de un convertidor monolítico, que son: la disposición del catalizador y la

forma geométrica del reactor. El gran número de ductos y la disposición del catalizador, permiten que se tenga una mayor área de contacto entre el catalizador y la región de flujo, además de reducir la caída de presión en el reactor.

Varios investigadores (Hennecke (12); Michelsen y Villadsen (13)), han demostrado que la difusión axial de masa y la conducción axial de calor pueden ser despreciadas para valores del número de Peclet mayores que 50, lo que sucede en este caso, según afirman Young y Finlayson (11).

Heck, Wei, y Katzer (14), han demostrado que aún eliminando los términos perpendiculares a la dirección de flujo del gradiante de la concentración, se puede representar el comportamiento del convertidor monolítico sin perder mucha información, lo que simplifica considerablemente las ecuaciones del modelo y facilita su solución numérica.

Para obtener el modelo final del convertidor monolítico integral, sólo resta incluir al modelo anterior la ecuación de balance de energía y la componente axial del gradiente de concentración en las ecuaciones de balance de materia.

Del balance de energía se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{hS}{\rho C_p V} (T - T^*) = 0 \quad 3.10$$

en donde h es el coeficiente de transferencia de calor (ver Cuadro 4).

En el balance de energía dentro del catalizador se consideró que la temperatura no varía con respecto a la dirección perpendicular a la coordenada de flujo, ya que el coeficiente de conducción térmica para el sólido es muy grande y además la relación entre el coeficiente de transferencia de calor y el coeficiente de conducción térmica es pequeña (número de Biot pequeño). Esto significa que la transferencia de calor del sólido hacia el gas es pequeña con respecto a la transferencia de calor dentro del sólido, manteniéndose así casi homogénea la temperatura a lo largo del espesor del catalizador. La ecuación que describe la generación de calor dentro del catalizador es la siguiente:

$$h(T - T^*) = (\eta r_{4,s} a_V^t b) \Delta H \quad 3.11$$

en donde $r_{4,s}$ es la velocidad de reacción evaluada en la superficie entre la región de flujo y el sólido y η es el coeficiente de efectividad.

Del balance de materia se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dr} + \frac{C}{r} + \frac{V_p S}{V} (C_1 - C^*(y, r)) = 0 \quad 3.12$$

Las ecuaciones que describen la difusión de los reactivos dentro del catalizador y los fenómenos de superficie en el catalizador son las mismas que se utilizaron en el modelo anterior.

Es importante mencionar que el modelo utilizado para los poros dentro del catalizador, es el de pequeños cilindros perpendiculares a la coordenada de flujo del convertidor, por lo que no hay difusión axial dentro del catalizador.

En el Cuadro 5 se muestran las ecuaciones que forman el modelo del convertidor monolítico no isotérmico.

Condiciones iniciales y en la alimentación

Las concentraciones iniciales y las concentraciones en la alimentación serán definidas según el caso particular que se desee simular. En el Capítulo IV se especificarán cuales son los valores iniciales de la concentración y los valores de la concentración en la alimentación para las diferentes corridas en la computador.

CUADRO 2

MODELO DEL REACTOR ISOTERMICO SIN GRADIENTES

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = \frac{q}{V} (C_{CO_0} - C_{CO}) - a_v (r_1 - r_2)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{q}{V} (C_{O_2_0} - C_{O_2}) - \frac{a_v r_3}{2}$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = -\frac{q}{V} C_{CO_2} + a_v r_4$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = r_1 - r_2 - r_4$$

$$\frac{d\theta_0}{dt} = r_3 - r_4$$

$$r_1 = F_{CO} S_{CO} (1 - \theta_{CO} - \theta_0)$$

$$r_2 = k_2 \exp(-(\Delta E - B\theta_{CO})/RT) \theta_{CO}$$

$$r_3 = 2 F_{O_2} S_{O_2} \left(1 - \frac{(1 - 2\theta_0)}{(1 - \theta_0)} - 2\theta_0\right)^2$$

$$r_4 = k_4 \theta_{CO} \theta_0 \exp(-\Delta E_4/RT)$$

CUADRO 3

MODELO DEL CONVERTIDOR MONOLITICO ISOTERMICO
SIN GRADIENTES DE CONCENTRACION EN LA REGION DE FLUJO

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = \frac{q}{V} (C_{CO_0} - C_{CO}) - \frac{k_m S}{V} (C_{CO} - C_{CO}^*(y=b))$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{q}{V} (C_{O_2_0} - C_{O_2}) - \frac{k_m S}{V} (C_{O_2} - C_{O_2}^*(y=b))$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = -\frac{q}{V} C_{CO_2} + a_v r_4$$

$$D_{CO} \frac{d^2 C_{CO}^*}{dy^2} - a_v' (r_1 - r_2) = 0$$

$$D_{O_2} \frac{d^2 C_{O_2}^*}{dy^2} - \frac{a_v' r_3}{2} = 0$$

$$D_{CO} \frac{dC_{CO}^*}{dy} = k_m (C_{CO} - C_{CO}^*) \quad \text{en} \quad y = b$$

$$D_{O_2} \frac{dC_{O_2}^*}{dy} = k_m (C_{O_2} - C_{O_2}^*) \quad \text{en} \quad y = b$$

$$\frac{dC_{CO}^*}{dy} = 0 \quad \text{en} \quad y = 0$$

$$\frac{dC_{O_2}^*}{dy} = 0 \quad \text{en} \quad y = 0$$

CUADRO 3

(Continuación)

$$\frac{d\theta}{dt}C_0 = r_1 - r_2 - r_4$$

$$\frac{d\theta}{dt}O = r_3 - r_4$$

CUADRO 4

COEFICIENTES DE DIFUSION, DE TRANSFERENCIA DE
MASA Y DE CALOR

(Sistema unidades MKS)

Coefficientes de difusión:

0.5 es el valor de la fracción vacía

$$D_i = 0.5 D_i' / 4$$

4.0 es el valor del factor de tortuosidad

$$D_i' = \frac{1}{\frac{1}{D_{i(AB)}} + \frac{1}{D_{i(K)}}}$$

$$D_{CO(AB)} = 4.578 \times 10^{-8} \frac{T^{1/2}}{C_M} \exp(6.188 \times 10^{-4} T - 0.2092)$$

$$D_{O_2(AB)} = 4.63 \times 10^{-8} \frac{T^{1/2}}{C_M} \exp(6.785 \times 10^{-4} T - 0.2092)$$

$$D_{CO(K)} = 3.684 \times 10^{-8} T^{1/2}$$

$$D_{O_2(K)} = 3.446 \times 10^{-8} T^{1/2}$$

Coefficiente de transferencia de masa:

$$k_m = \frac{1}{2} (k_{mCO} + k_{rO_2})$$

CUADRO 4

(Continuación)

$$k_m = Sh_i D_i / (2 r_h)$$

Coeficiente de transferencia de calor:

$$h = (2 k_m k_c / D_i) (Pr / Sc)^{1/3}$$

$$Sh_i = Bsh_i (1 + (0.19 r_h Sc_i Re / L))^{0.45}$$

$$Bsh_i = 2,976 (Sc_i / Pr)^{2/3}$$

$$k_c = 6.099 \times 10^{-5} T + 7.45 \times 10^{-3}$$

$$Pr = C_p \mu / k_c$$

$$Sc_i = \mu_i / (\rho D_i)$$

$$Re = 2 r_h \rho v_x / \mu$$

$$v_x = v_{x_0} \frac{T}{T_0}$$

$$\rho = 1.635 \times 10^{-4} T$$

CUADRO 4

(Continuación)

$$\mu = 3.7216 \times 10^{-8} T^{1/2} \exp (7.285 \times 10^{-4} T - 0.2943)$$

$$\mu_{CO} = 3.913 \times 10^{-8} T^{1/2} \exp (6.06 \times 10^{-4} T - 0.2943)$$

$$\mu_{O_2} = 4.003 \times 10^{-8} T^{1/2} \exp (5.899 \times 10^{-4} T - 0.2943)$$

$$C_p = 2.888 \times 10^4 - 1.57 T + 8.075 \times 10^3 T - 2.87 \times 10^6 T^3$$

CUADRO 5

MODELO DEL CONVERTIDOR MONOLITICO

INTEGRAL NO ISOTERMICO

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{hS}{C_p V} (T - T^*) = 0$$

$$h (T - T^*) = (\eta r_{4,5} a_v' b) H \quad \Delta H < 0$$

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_{CO}}{\partial x} + \frac{k_m S}{V} (C_{CO} - C_{CO}^*(y=b)) = 0$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} + \frac{k_m S}{V} (C_{O_2} - C_{O_2}^*(y=b)) = 0$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} - a_v r_4 = 0$$

$$C_{CO} = 0 \quad y \quad C_{O_2} = C_{O_2_0} \quad \text{en} \quad x = 0 \quad y \quad t = t_n$$

$$C_{CO} = C_{CO_0} \quad y \quad C_{O_2} = 0 \quad \text{en} \quad x = 0 \quad y \quad t = t_{n+1}$$

$$D_{CO} \frac{d^2 C^*_{CO}}{dy^2} - a_v' (r_1 - r_2) = 0$$

$$D_{O_2} \frac{d^2 C^*_{O_2}}{dy^2} - \frac{a_v' r_3}{2} = 0$$

CUADRO 5

(Continuación)

$$D_{CO} \frac{dC^*_{CO}}{dy} = k_m (C_{CO} - C^*_{CO}) \quad \text{en} \quad y = b$$

$$D_{O_2} \frac{dC^*_{O_2}}{dt} = k_m (C_{O_2} - C^*_{O_2}) \quad \text{en} \quad y = b$$

$$\frac{dC^*_{CO}}{dy} = 0 \quad \text{en} \quad y = 0$$

$$\frac{dC^*_{O_2}}{dy} = 0 \quad \text{en} \quad y = 0$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = r_1 - r_2 - r_4$$

$$\frac{d\theta_{O_2}}{dt} = r_3 - r_4$$

CUADRO 6

VALORES PARA LAS VARIABLES DE DISEÑO DEL
CONVERTIDOR MONOLITICO

Area transversal del convertidor (m^2)	5.53×10^{-3}
Largo del convertidor (m)	0.1
Fracción libre del área transversal	2/3
Area transversal de un ducto (m^2)	1.488×10^{-6}
Ancho del ducto cuadrado (m)	1.22×10^{-3}
Espesor de la capa de catalizador (m)	0.0254×10^{-3}
Número de ductos	2477.0
Radio hidráulico (m)	0.305×10^{-3}
Area total de los poros del catalizador ($\frac{m^2}{kg}$)	2.27×10^5

3.2 Caracterización y análisis matemático de los modelos matemáticos

Básicamente los modelos matemáticos de los tres tipos de reactores descritos en las secciones anteriores, están compuestos por sistemas de ecuaciones diferenciales cuya complejidad depende del número de fenómenos que se llevan a cabo en el reactor, es decir, a la complejidad del reactor. En los tres modelos, las ecuaciones diferenciales que forman el modelo matemático para cada reactor, dependen entre sí, formando un sistema de ecuaciones acopladas que se deben de resolver simultáneamente.

En el primer modelo, el sistema está compuesto de cinco ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden; en el segundo, el sistema consta de cinco ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden y dos ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden; y en el tercero, el sistema consiste de dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, dos ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden y cuatro ecuaciones diferenciales parciales hiperbólicas de primer orden. En todos los casos, el modelo es un sistema no lineal de ecuaciones.

Una característica común entre los tres modelos matemáticos

consiste en que los sistemas de ecuaciones son rígidos o stiff, ya que las constantes temporales difieren mucho entre sí. Se llaman "constantes temporales" a las tasas de decaimiento de las variables dependientes. Estas tasas de decaimiento están ligadas a los valores propios de la matriz Jacobiana del sistema de ecuaciones

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = \bar{f}(\bar{C}) \quad 3.13$$

Físicamente, esto quiere decir, que algunos de los procesos en el reactor son lentos y otros son rápidos; los rápidos (ecuaciones que describen los fenómenos en la superficie del catalizador), determinan qué estabilidad debe de tener el método de solución, mientras que los lentos (ecuaciones que describen al reactor), determinan la dependencia del error con respecto al tamaño de paso de integración. Esto es, que para asegurar estabilidad en la solución numérica, la componente rígida del sistema -la de valores propios mayores- requiere que el tamaño en el paso de integración sea pequeño. Pero como se está interesado en la solución de la componente no rígida del sistema -para conocer las concentraciones de salida en el reactor-, el uso de tamaños de paso muy pequeños consume mucho tiempo de computadora, sin tener ningún resultado que represente el fenómeno a simular.

En general, la mayoría de los métodos explícitos no cumplen con las condiciones de estabilidad exigida para la solución de estos sistemas, consecuentemente no se pueden utilizar para resolver sistemas rígidos de ecuaciones.

Contrastando con lo anterior, la mayoría de los métodos implícitos sí cumplen con los criterios de estabilidad, pero desde el punto de vista computacional, no se aconseja su utilización.

Los métodos multipaso lineales actualmente son utilizados para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales rígidos. Estos métodos son implícitos y en general requieren de la solución de un conjunto de ecuaciones no lineales algebraicas para cada intervalo de tiempo. Los métodos lineales multipaso pueden ser implementados de varias formas en la obtención de algoritmos de solución.

De entre estos métodos, se escogió al método de Gear (15) como procedimiento básico en la solución de los sistemas de ecuaciones diferenciales.

Por otro lado, para la solución de las ecuaciones de difusión utilicé el método de colocación ortogonal, originalmente desarrollado por Villadsen y Stewart (17). El método es un ca-

so especial del método de colocación y el método de residuos ponderados.

3.3 Algoritmos de solución y descripción de los métodos numéricos utilizados

A continuación, se detallan los algoritmos de solución para los tres modelos siguiendo el orden con el que fueron desarrollados. En el caso del último modelo solamente se propone el algoritmo de solución, en los dos primeros modelos los resultados obtenidos en la simulación son mostrados en el Capítulo IV.

Por el momento no tomemos en cuenta las ecuaciones de difusión que forman parte del segundo y tercer modelo ni la derivada espacial que aparece en las ecuaciones diferenciales parciales del tercer modelo. En consecuencia, los sistemas de ecuaciones a resolver tienen la forma de la ecuación 3.13:

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = \bar{f}(\bar{C})$$

que como decía anteriormente son sistemas rígidos, ya que unas ecuaciones son lentas (valores propios relativamente grandes). Un método numérico apropiado para la solución de sistemas como la ecuación 3.13 es el método de Gear, ya que cumple con la condición de ser rígidamente A-estable. Así el primer modelo puede ser resuelto totalmente por tener sólo derivadas temporales y ser de la forma del sistema 3.13.

Existen versiones modificadas del método publicado por Gear (15) que tienen ligeras modificaciones con respecto al método original pero que básicamente son los mismos. Una de estas versiones, cuyo uso se ha extendido bastante, es la desarrollada por Hindmarch (18), que se encuentra en el paquete IMSL de subrutinas del Programa Universitario de Cómputo con el nombre de DGEAR. Esta subrutina fue la que se empleó para resolver en el tiempo los sistemas de ecuaciones.

DGEAR es una subrutina que integra en cada llamada un conjunto de N ecuaciones diferenciales de primer orden, en un intervalo de longitud H utilizando los "métodos rígidos de Gear". La longitud H puede ser especificada por el usuario en cada paso, pero DGEAR, puede incrementar o disminuir el tamaño H dentro de un rango establecido, con el fin de lograr un máximo tamaño de paso sin exceder el valor establecido para el error.

La subrutina necesita dos subrutinas que deben ser proporcionadas por el usuario; una para evaluar las derivadas de las variables dependientes con respecto al tiempo y otra, para evaluar las derivadas parciales de las derivadas anteriores con respecto a las variables dependientes o matriz Jacobiana. Una descripción detallada del método se puede encontrar en la referencia (15).

Teniendo la estructura básica para la solución del segundo modelo, que es la solución en el tiempo, lo que resta es incluir el método de colocación ortogonal para resolver las ecuaciones de difusión dentro de las subrutinas que proporciona el usuario para el método de Gear.

Esto permite evaluar las concentraciones dentro del catalizador necesarias para resolver las ecuaciones que describen la región de flujo y los fenómenos de superficie.

En el método de colocación ortogonal, la solución exacta -desconocida- es expandida en una serie de funciones desconocidas $C_j(x)$, escogidas de tal manera que satisfagan las condiciones y características de la ecuación a resolver. La serie de funciones es llamada "función de prueba".

$$\text{función de prueba} = C^0(y) = \sum_{j=1}^n I_j C_j(y) \quad 3.14$$

Los coeficientes deben de ser escogidos de manera que la ecuación diferencial sea satisfecha de la mejor manera.

En el método se requiere que la ecuación diferencial sea cero en los puntos de malla, llamados puntos de colocación. El residuo es el resultado de sustituir la función de prueba en la ecuación diferencial, el cual debe de ser cero en todo el intervalo de la variable independiente para la

solución exacta. Para la solución aproximada, al residuo se le exige que sea cero en los puntos de colocación, lo que determina los coeficientes de la función de prueba. Conforme más términos se incluyen en la serie, existen más coeficientes desconocidos y en consecuencia, el valor residual se establece en cero en más puntos de colocación.

El propósito es de que, conforme el número de puntos de colocación va a infinito y el residuo es cero en estos puntos, la solución aproximada, converja con la solución exacta. Existen dos ideas básicas en el método de colocación. La primera, es semejante a los métodos de diferencias finitas: la ecuación diferencial se satisface en los puntos de malla o de colocación. La otra idea, es la de que la solución se expande en una serie que proporciona una representación continua de la solución aproximada sobre toda la región del espacio.

En los métodos de diferencias finitas, se obtiene la solución interpolando entre puntos adyacentes de la malla. En el método de colocación ortogonal la representación continua de la solución sobre toda la región posee ventajas importantes en cuanto a que aumenta la rapidez de convergencia con la solución exacta conforme se aumenta el número de puntos de colocación.

Para cada punto de colocación se tiene que resolver una ecuación algebraica para obtener el valor de la variable in dependiente en ese punto. Por lo tanto, se tendrá un sistema de ecuaciones algebraicas tan grande como sea el número de puntos de colocación.

La utilización de este método tiene la ventaja de que con pocos puntos de colocación se logra una buena convergencia en la solución. Esto reduce el número de ecuaciones que describen la superficie del catalizador, ya que para cada punto de colocación se tiene que resolver una ecuación diferencial para el componente *i*. Para los dos últimos modelos, después de algunas pruebas, se escogieron tres puntos de colocación, siendo seis el número de ecuaciones a resolver que describen los fenómenos de superficie. Cualquier otro método aumentaría el número de puntos de malla para obtener una convergencia similar. En la referencia (19) se puede encontrar una descripción detallada del método, así como subrutinas útiles para su implementación.

Para el tercer modelo, la derivada parcial de la concentración conviene resolverla con un método explícito, ya que la utilización de un método implícito, por sencillo que sea, haría prohibitiva la simulación del convertidor en términos de tiempo de computadora.

El convertidor monolítico sería simulado como un conjunto de pequeños reactores perfectamente mezclados conectados en serie (20), sustituyendo la derivada parcial axial por la expresión utilizada en el método de diferencias finitas. La expresión para la ecuación 3.12 queda como sigue:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}_{(m+1)} + v_x \frac{(C_{i(m+1)} - C_{i(m)})}{h} + \frac{k_m S}{V} (C_i - C_{i(y=b)}^*)_{(m+1)} = 0$$

Una ecuación similar se obtiene para la ecuación de balance de energía.

En la Figura 2 se muestra un diagrama de bloques que representa el algoritmo seguido para simular los reactores sin gradientes de concentración y con resistencias difusionales en la capa de catalizador.

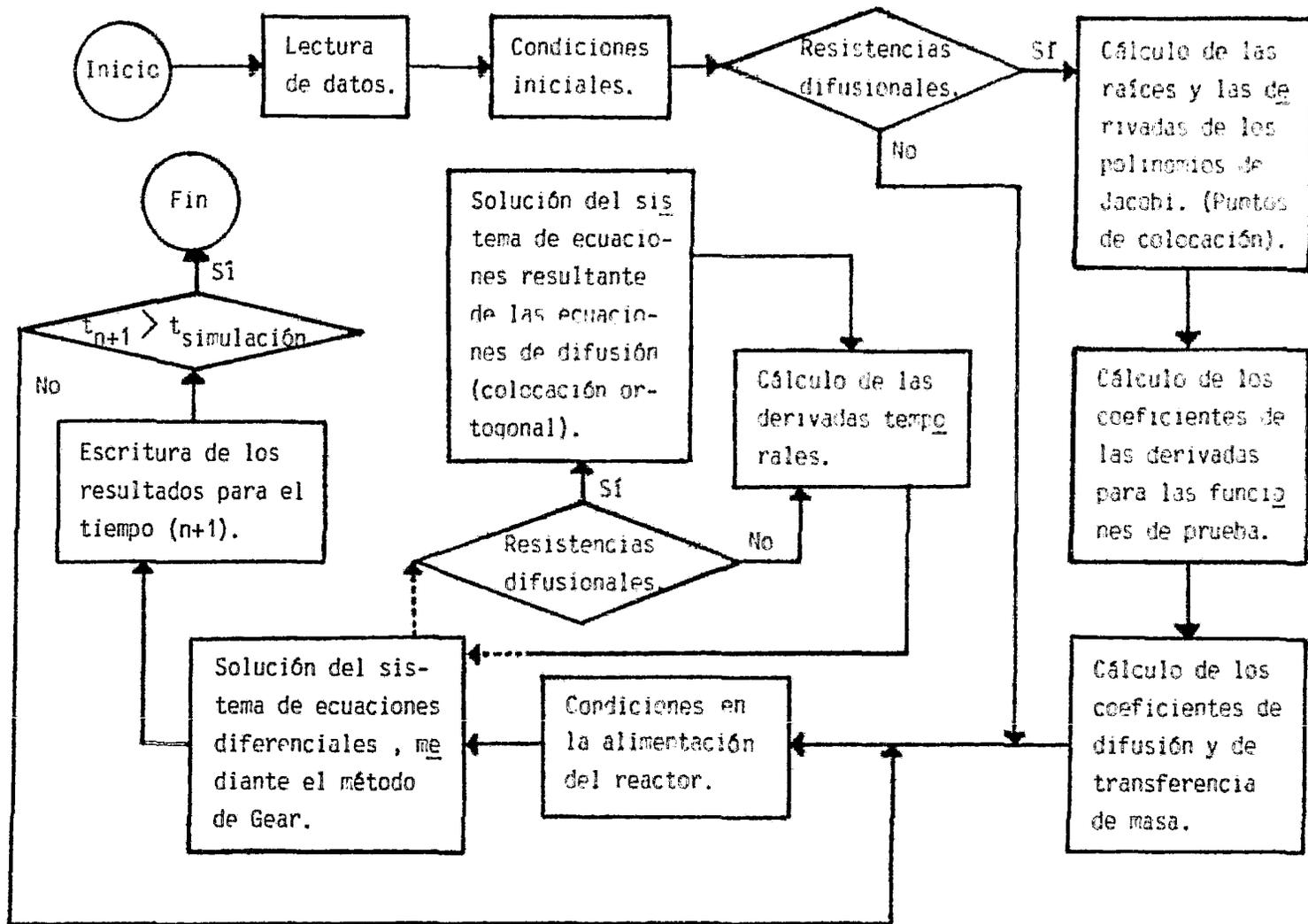


Figura 2

CAPITULO I V

PRESENTACION Y ANALISIS DE

LOS RESULTADOS

En este capítulo se muestran, en forma gráfica, los valores de las concentraciones de CO_2 obtenidos en la simulación de los reactores descritos en el capítulo anterior y simultáneamente se analizan estos resultados en función de los valores esperados dadas las características observadas experimentalmente del sistema que se estudia.

Hasta ahora, el problema ha sido planteado de una forma general, por lo que es necesario establecer, desde el punto de vista matemático y físico, las condiciones iniciales de concentración de producto y reactivos, y las concentraciones de reactivos en la entrada del reactor.

Para las simulaciones llevadas a cabo, las concentraciones iniciales de las especies involucradas (CO , O_2 y CO_2), en la oxidación del monóxido de carbono son iguales a cero; es decir, que no hay en el interior del reactor ninguno de los compuestos mencionados anteriormente, antes de que entre en operación. Esto define las condiciones iniciales para los sistemas de ecuaciones diferenciales de los modelos de la siguiente manera:

$$C_i(t) = C_i^*(t) = \theta_i(t) = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad 4.1$$

Debido a que uno de los principales objetivos de este trabajo es observar los efectos que produce el alternar la entrada al reactor de los reactivos, es necesario definir el período de alimentación como la cantidad de tiempo en la que se cumple un ciclo entrando primero un reactivo y después el otro. Como se verá más adelante, el período es un parámetro importante, ya que en función de la duración del período se incrementa o se disminuye la conversión de reactivos, como se observa en la referencia (1).

Hay que hacer notar que en los procesos como éste, debido a la naturaleza no lineal del fenómeno, la conversión de reactivos no es máxima al reducir el período a cero, sino que se encuentra un máximo en la conversión cuando se utilizan valores intermedios del período, donde se minimizan la acción inhibidora del CO y la escasez de reactivos.

Otro parámetro importante a considerar y que influye de manera similar que el período en la conversión de reactivos, es la fracción de período durante la cual entran cada uno de los reactivos. Como se destaca en la referencia (1), la relación que guardan las fracciones de período para obtener una conversión máxima, debe ser la misma que guardan los reactivos en la estequiometría de la reacción. En la figura 3 se explican como se varían las concentraciones en la alimentación y también se puede observar gráficamente en que consiste un

periodo y la fracción de periodo para cada componente.

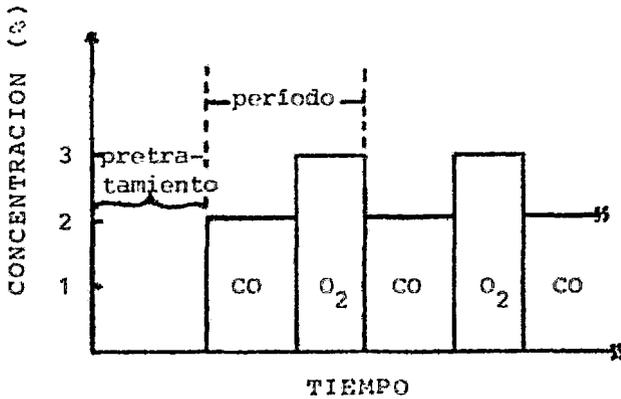


Figura 3. Estrategia para el intercambio de reactivos en la alimentación del reactor.

Las condiciones de operación se fijaron en función de los experimentos reportados en la referencia (1), con el fin de poder comparar los resultados obtenidos de la solución de los modelos matemáticos con los resultados experimentales. En los Cuadros 7 y 8 se dan los valores asignados a los parámetros a controlar en la simulación de los reactores.

Herz y Marin (8) que propusieron la ecuación de balance de materia en la superficie del catalizador que se utiliza en este trabajo, resolvieron estas ecuaciones haciendo la suposición de estado estacionario, por lo que resolvieron un sistema de ecuaciones algebraico.

Para discriminar entre el método de Gear y el método de Runge-Kutta simplificado propuesto por Michelsen (16) se re-

produjeron los resultados obtenidos en (8) (ver figura 4), pero ahora resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales hasta alcanzar el estado estacionario. Con el método de Gear se obtuvieron resultados utilizando un segundo de tiempo de procesado en la computadora, pero con el método de Runge-Kutta semimplicito no se pudieron obtener resultados ya que la solución se volvía inestable, por lo que se escogió y por mucho al método de Gear como algoritmo de solución del sistema de ecuaciones.

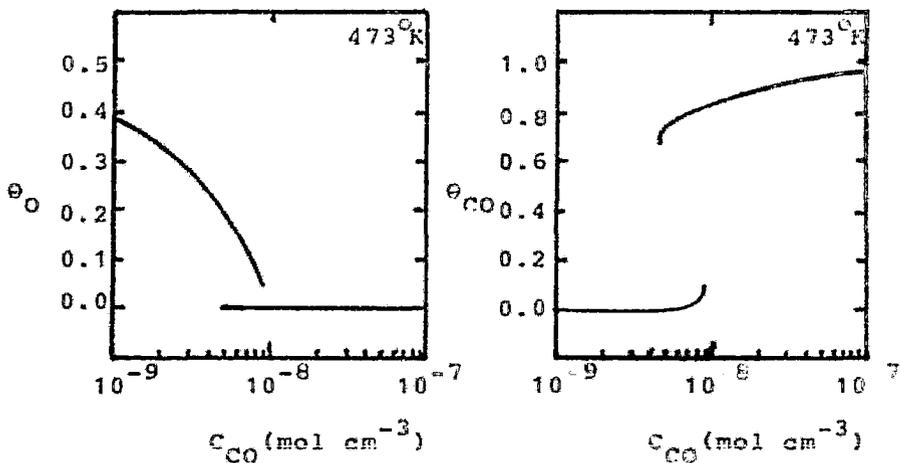


Figura 4. Valores adimensionales de las concentraciones superficiales ($C_{O_2} = 2.6 \times 10^{-7}$ gmol cm⁻³ ó 1%).

Como se puede observar en la figura 4, la acción inhibitoria del CO se presenta a partir de que la concentración del CO es diez veces menor que la concentración del O₂, debido a que el CO cubre casi la totalidad de la superficie del catalizador ($\theta_{CO} \approx 1$).

CUADROS 7 Y 8

CONDICIONES DE OPERACION PARA LA SIMULACION

DEL REACTOR DEL MODELO 1

Corrida No.	C_{CO_0}	$C_{O_2_0}$	Frac. per.		Periodo	Temp.
			CO	O ₂	(seg.)	(°K)
1 (sin pretratar)	2%	3%	2/3	1/3	60	333
2	2%	3%	2/3	1/3	60	333
3	2%	3%	2/3	1/3	120	333
4	2%	3%	2/3	1/3	180	333
5	2%	3%	sin alternar reactivos			333
6	2%	3%	3/4	1/4	60	333
7	2%	3%	4/5	1/5	60	333
8	2%	3%	2/3	1/3	60	301
9	2%	3%	2/3	1/3	60	423
Cond. experimen- tales.	2%	3%	2/3	1/3	60	333

CONDICIONES DE OPERACION PARA LA SIMULACION

DEL REACTOR DEL MODELO 2

Corrida No.	C_{CO_0}	$C_{O_2_0}$	Frac. per.		Periodo	Temp.
			CO	O ₂	(seg.)	(°K)
11	2%	3%	2/3	1/3	60	301
12	2%	3%	2/3	1/3	60	333
13	2%	3%	2/3	1/3	60	423

Para la primera corrida del modelo 1 también se observa el efecto inhibitor del CO, ya que al introducirlo primero y después al O₂, el CO en 40 segundos cubre por completo la superficie del catalizador ($\theta = 0.999959$). En este caso, al alternar la entrada de los reactivos casi no favorece la conversión, siendo necesario que primero entre al reactor el O₂ y después el CO, esto quiere decir que se requiere dar un pretratamiento al catalizador con O₂ antes de que se introduzca CO al reactor. Haciendo esto se mantendrá un nivel de concentración de O₂ superficial tal, que durante toda la operación éste no permitirá que el CO sature la superficie del catalizador. Al decir que no se favorece a la conversión de reactivos, según los resultados de la corrida 1, me refiero a que la cantidad de CO₂ a la salida del reactor es de aproximadamente un 10⁻³% de la mezcla gaseosa durante los primeros 100 segundos y después va decayendo hasta ser prácticamente cero.

En todas las corridas siguientes, como se ve en el Cuadro 7 y en el 8 en cada período el O₂ entró primero al reactor que el CO.

Si comparamos los resultados obtenidos en las corridas 2, 3 (figura 5) y 5 (operación en el estado estacionario), podemos observar la dependencia de la conversión de reactivos al variar la duración del período. Esto mismo se observa en los resultados reportados en la referencia (1). A períodos grandes, la frecuencia con que el reactivos disuelve la con-

concentración promedio de CO_2 en la salida del reactor, mientras que si el período es pequeño la acción inhibidora del CO impide que la conversión de reactivos sea pequeña, observándose aproximadamente $10^{-3}\%$ de CO_2 a la salida del reactor. Por ser tan pequeños los resultados de la corrida 5, éstos no aparecen en la figura 5.

Para la corrida 4 el período es relativamente grande -180 segundos-, en este caso la concentración promedio de CO_2 a la salida del reactor es pequeña debido a la falta de uno de los reactivos mientras el otro está entrando al reactor. Para esta corrida no se pueden mostrar los resultados gráficamente, ya que después de 204 segundos de operación del reactor, se presentan inestabilidades en el método de solución, cumpliéndose apenas un ciclo en el proceso.

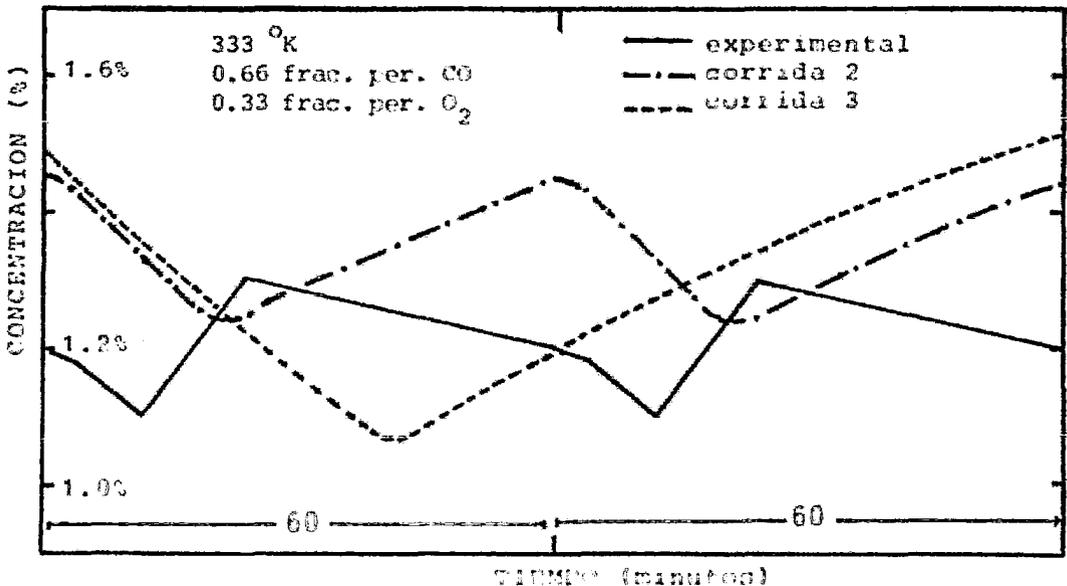


Figura 5. Concentración por ciento de CO_2 a la salida del reactor.

Comparando los resultados experimentales y los resultados teóricos de la corrida 2 (figura 5), desde un punto de vista cuantitativo, los valores promedio del CO_2 son muy similares, pero cualitativamente estos resultados no son similares. Si observamos los resultados experimentales (figura 5), la producción de CO_2 aumenta durante la fracción de período en la que entra el O_2 y cuando entra el CO , disminuye la producción de CO_2 . Ahora, si observamos los resultados obtenidos en la corrida 2, sucede lo contrario de lo esperado según los resultados experimentales.

Desgraciadamente desde este punto de vista, el modelo no predice correctamente el comportamiento del reactor, pero esto se puede corregir si se ajustan los valores de algunas constantes con los resultados experimentales. La forma de ajustar el modelo se explica en las páginas 227 y 228 de la referencia (15).

Lo que sucede es que en esta región de operación del reactor, según el experimento, la falta de O_2 en la superficie del catalizador hace que la conversión no sea mayor. En cambio en la simulación teórica, la falta de CO superficial disminuye la concentración de CO_2 a la salida del reactor.

Si se disminuye el período, esta diferencia se hace menos apreciable, debido a que el CO adsorbido aumenta a tal grado, que el CO empieza a inhibir la reacción química.

En las corridas 6 y 7, antes de que se cumplan dos ciclos de operación del reactor, la concentración superficial de CO es cercana a uno, impidiendo la adsorción de O_2 . Se obtuvieron concentraciones de CO_2 muy pequeñas a la salida del reactor, abajo del $10^{-2}\%$ en el mejor de los casos. De los resultados de estas corridas, se concluye que al aumentar la fracción de período del CO, la reacción se ve inhibida por la saturación de la superficie del catalizador por el CO.

En la figura 6 se presentan los resultados de las corridas 8 y 9, observándose en éstas el efecto que causa el aumento de la temperatura en la conversión. Como se ve en la gráfica y como se esperaba, hay un aumento en la producción de CO_2 al aumentar la temperatura.

Si observamos la corrida 9, se ve que los máximos relativos no son iguales debido a la falta de CO en la superficie al aumentar la adsorción de O_2 . Hay que recordar que la adsorción aumenta al aumentar la temperatura.

Por último, en la figura 7 se muestran los resultados gráficos de las tres corridas del modelo 2, cuyas condiciones de operación aparecen en el Cuadro 8.

En la solución del modelo 2 se presentaron dificultades, por lo que nada más se realizaron tres corridas en la computadora. Como se ve en la corrida 13, hay una ligera disminución en la concentración de salida del CO_2 con respecto a la corrida 9 del modelo 1, esto se debe a que el aumento de la temperatura

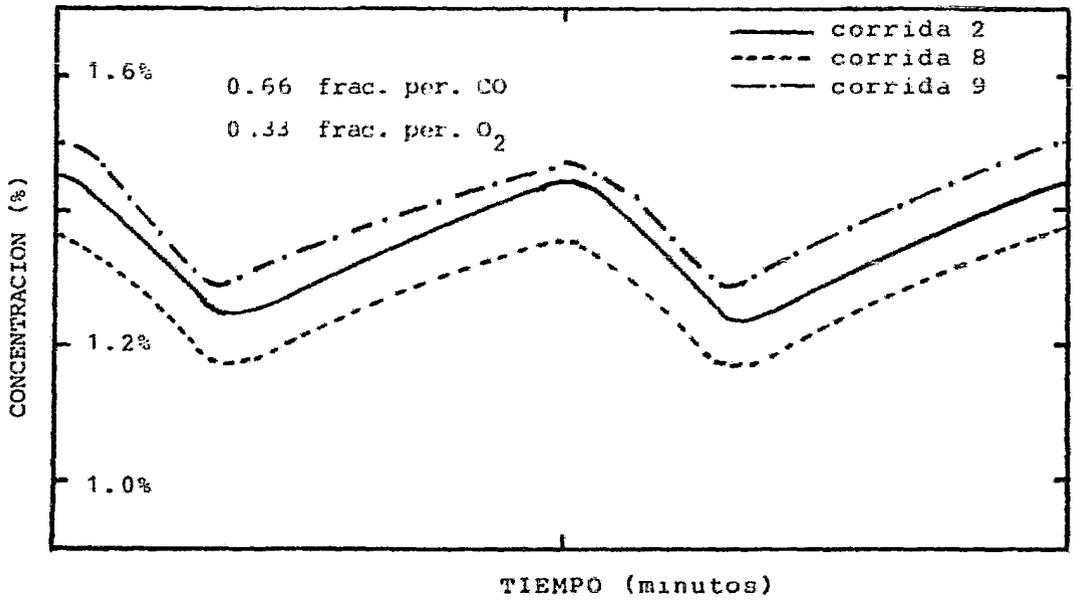


Figura 6. Variación de la temperatura sin incluir las resistencias difusionales (Modelo 1).

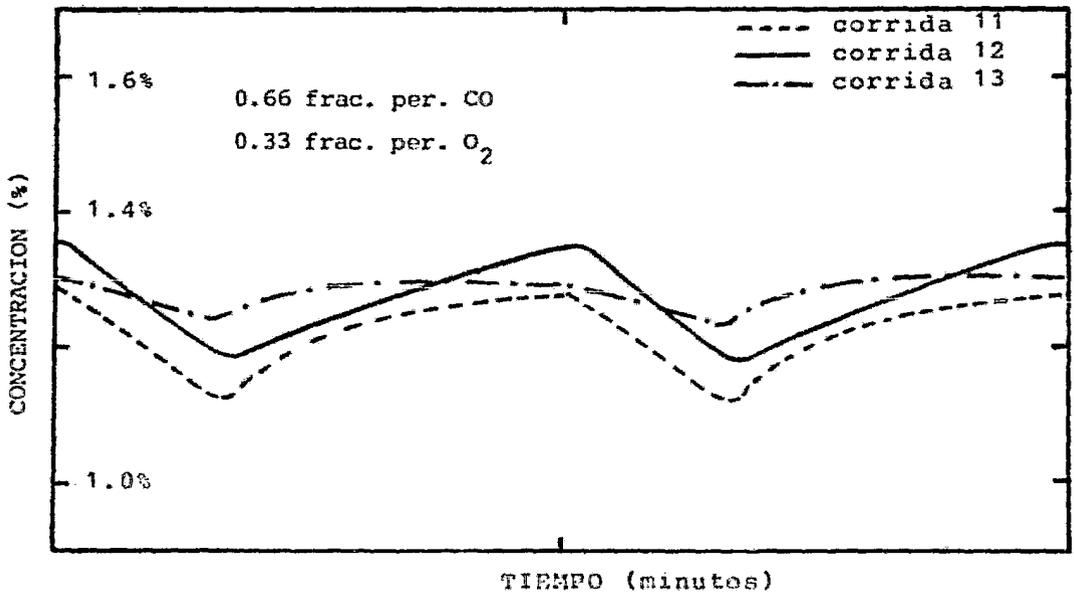


Figura 7. Variación de la temperatura incluyendo las resistencias difusionales (Modelo 2).

influye en el coeficiente de transferencia de masa, disminuyendo la cantidad de CO que se transfiere de la región de flujo a la capa de catalizador.

V.- CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se desarrollaron los modelos matemáticos que representan tres diferentes tipos de reactores en los que se lleva a efecto la reacción de oxidación catalítica del monóxido de carbono. Además, se resolvieron las ecuaciones que forman estos modelos para simular la operación no estacionaria de los reactores a diferentes condiciones de concentración y de temperatura.

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que integran los modelos de los reactores, se propuso un algoritmo de solución que tiene como estructura básica al método de Gear, incluyendo el método de colocación ortogonal en el caso de que se consideren en el modelo las ecuaciones que describen la difusión de los reactivos dentro del catalizador.

Del análisis del trabajo desarrollado y de los resultados obtenidos se desprenden las siguientes conclusiones:

- Los modelos describen el efecto inhibitor del monóxido de carbono en una región de operación bastante amplia.
- Los modelos describen un aumento considerable en la conversión de reactivos al alternar su entrada al reactor.

- Los resultados numéricos concuerdan cuantitativamente con los resultados experimentales presentados en (1), aunque en esa región de operación fallan desde un punto de vista cualitativo.
- En el modelo que se consideraron las resistencias a la difusión dentro de los poros del catalizador, se observó una disminución en la conversión de reactivos para que los valores de la temperatura fueran más grandes.
- Para trabajos futuros en los que se tengan modelos similares a los manejados aquí o sistemas de ecuaciones diferenciales no ordinarias, no lineales y rígidos (como los modelos matemáticos de columnas de destilación), se recomienda utilizar una combinación de los métodos de Gear y de colocación ortogonal como estructura básica del algoritmo de solución que cumpla con los requisitos de convergencia y estabilidad tan drásticos que exigen estos sistemas. Esta recomendación tiene su fundamento en lo que se encuentra en la literatura especializada y en la experiencia obtenida durante el desarrollo de este trabajo.
- Muchos procesos que involucran reacciones químicas pueden ser simulados con modelos matemáticos y esquemas de solución como los propuestos en este trabajo, a los que sólo hay que

modificar las expresiones de cinética química y las propiedades físicas que caracterizan al sistema reaccionante de que se trate.

REFERENCIAS

- 1.- Cutlip, M. B., "Concentration Forcing of Catalytic Surface Rate Processes", AICHE J., 25, 502 (1979).
- 2.- Schlatter, J.C. y Chou, T. S., "Measuring CO Oxidation Rates in an External Recycle Reactor", trabajo 66f, 71a. reunión anual, AICHE, noviembre de 1978.
- 3.- Golchet, A. y White, J. M., J. Catal. 53, 266 (1978)
- 4.- Sheintuch, M., Tesis de doctorado, Universidad de Illinois, Urbana (1977).
- 5.- Plichta, R. T. y Schmitz, R. A. (en prensa).
- 6.- Sheintuch, M. y Schmitz, R. A., Cat. Rev.- Sci. and Eng. (1977) 15, 107.
- 7.- Cutlip, M. B. y C. N. Kenney, "Limit Cycle Phenomena during Catalytic Oxidation Reactions over a Supported Platinum Catalyst", A.C.S. Symp. Ser., 65, 475 (1978).
- 8.- Herz, R. K. y Marin, S. P., Journal of Catalysis 65, 281-296 (1980).
- 9.- Conrad, H., Ertl, G. y Kuppers, J., Surface Sci. 76, 323 (1978).
- 10.- Matsushima, T., Surface Sci. 79, 63 (1979).
- 11.- Young, L. C. y Finlayson, B. A., "Mathematical Models of the Monolith Catalytic Converter: Part 1. Development of Model and Application of Orthogonal Collocation", AICHE J., 22, 331 (1976a).
- 12.- Hennecke, D. K., "Heat Transfer by Hagen - Poiseuille Flow in the Thermal Development Region with Axial Conduction", Wärme - und Stoffübertragung, 1, 177-84 (1968).
- 13.- Michelsen, M. y Villadsen, J., Int. J. Heat Mass Transfer 17 (1974): 1391.

- 14.- Heck, R., Wei, J. y Katzer, J., "Mathematical Modeling of Monolithic Catalysts", AICHE J., 22, 477 (1976).
- 15.- Gear, C. W., Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1971.
- 16.- Michelsen, M. L., "An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations", AICHE J., 22, 594 (1976).
- 17.- Villadsen, J. y Stewart, W. E., Chem. Eng. Sci. 22 (1976): 1483.
- 18.- Hindmarsh, A. C., "Gear: Ordinary Differential Equation System Solve", Lawrence Livermore Laboratory, Report UCID -30001, Revision 3, diciembre, 1974.
- 19.- Villadsen, J. y Michelsen, M. L., Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1978.
- 20.- Se H. Oh, Baron, K., Cavendish, J. y Hegedus, L., "Carbon Monoxide Oxidation in an Integral Reactor: Transient Response to Concentration Pulses in the Regime of Isothermal Multiplicities", General Motors Research Laboratories, Warren, MI 48090.