

00374 7
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

"APLICACIONES DE LOS MODELOS
MATEMATICOS PARA REACTORES
CATALITICOS GAS-SOLIDO Y
GAS-LIQUIDO-SOLIDO"

T E S I S

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(Procesos)

P r e s e n t a

Horacio González Rodríguez



México, D. F.
FALLA DE ORIGEN

1996



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.

Jurado:

Presidente: Dr. Martín G. Hernández Luna.
Vocal: Dr. Mario G. Vizcarra Mendoza.
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera.
Primer Suplente: Dr. Sergio Trejo Martínez.
Segundo Suplente: M. en C. Eduardo Romero Nochebuena.

Lugar donde se desarrolló el tema:

- Laboratorio de Catálisis, Facultad de Química, UNAM.
- Laboratorio de Cómputo, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:



Dr. Jorge Ramírez Solís.

Sustentante:



I.Q. Horacio González Rodríguez

*A mis padres: Aurelio González y Magdalena Rodríguez
por tratar de entenderme*

*A mis hermanos
y sobrinos (Omar y Rodrigo).*

*A todos mis amigos, compañeros de trabajo,
personas allegadas, omitidas, olvidadas etc.*

Agradecimientos

Quiero agradecer a CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de Maestría.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís, por el apoyo brindado como asesor, y por darme las facilidades para concluir este trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Martín Hernández L., Dr. Mario Vizcarra M., Dr. Rafael Herrera N., Dr. Sergio Trejo M., y M. en C. Eduardo Romero N., por su valiosa contribución en este trabajo de tesis.

A mis profesores, por que muchos de ellos han sido un ejemplo a seguir, para tratar de ser mejor.

CONTENIDO

Resumen	i
Introducción	ii
Capítulo 1 Generalidades	1
1.1 Clasificación de los modelos matemáticos	1
1.2 Campo de aplicación de los modelos matemáticos	3
1.2.1 Análisis de sensibilidad paramétrico (aspectos generales)	4
Referencias	5
Capítulo 2 Descripción matemática del reactor catalítico gas-sólido	6
2.1 Introducción	6
2.2 Modelo heterogéneo para el reactor gas-sólido	8
2.2.1 Las condiciones de frontera para el modelo	10
2.2.2 Modelos implementados	11
2.3 Cálculo de la velocidad de reacción total para sistemas gas-sólido	14
2.3.1 Modelo cinético y estequiometría de las reacciones	15
2.3.2 Cambios en la actividad del catalizador durante su vida de operación	16
2.3.3 Fenómenos de transporte interfase-intrafase	19
2.4 Estrategia para la solución de los modelos	21
2.5 Problemas numéricos	22
Referencias	23
Capítulo 3 Aplicaciones de los modelos para el reactor catalítico gas-sólido	25
3.1 Isomerización de xilenos en fase vapor	25
I. Termodinámica del proceso	26
II. Cinética del proceso	26
III. Simulación del reactor industrial para el proceso de isomerización de xilenos	27
IV. Análisis de sensibilidad paramétrico para el proceso de isomerización de xilenos	32
a) Condiciones de operación	33
b) Parámetros cinéticos	37
c) Parámetros de transporte	38
V. Discusión de resultados	39
3.2 Síntesis de anhídrido maléico a partir de n-butano	41
I. Modelo cinético	41
II. Simulación del reactor para el proceso de oxidación de n-butano	42
III. Análisis de sensibilidad paramétrico para el proceso de oxidación de n-butano	46
a) Condiciones de operación	47
b) Parámetros cinéticos	51
c) Parámetros de transporte	53
IV. Discusión de resultados	55
Referencias	59

Capítulo 4 Modelo matemático y aplicaciones para el reactor catalítico gas-liquido-sólido	60
4.1 Introducción.....	60
4.2 Modelo matemático para el reactor gas-liquido-sólido.....	62
4.2.1 Cálculo de la velocidad de reacción total para sistemas gas-liquido-sólido.....	65
4.3 Método de solución para el modelo.....	66
4.4 Aplicaciones del modelo.....	66
I. Cinética para la hidrosulfuración de dibenzotiofeno en fase líquida.....	67
II. Simulación del reactor catalítico gas-liquido-sólido.....	68
II.1 Definición de las condiciones de trabajo para un reactor de laboratorio.....	69
II.2 Efecto de las variables de operación sobre el comportamiento del reactor.....	73
4.5 Discusión de resultados.....	78
Referencias.....	79
Capítulo 5 Los modelos estadísticos y su aplicación en el estudio de reactores catalíticos	81
5.1 Introducción.....	81
5.2 Análisis estadístico para el proceso de isomerización de xilenos.....	82
5.3 Resultados del análisis estadístico.....	82
5.4 Discusión de resultados.....	84
Referencias.....	85
Capítulo 6 Conclusiones	93
Nomenclatura	99
Apéndice A Estimación de propiedades fisicoquímicas y parámetros de los modelos	103
Apéndice B Ajuste de parámetros a un modelo de reacción para el proceso de isomerización de xilenos	108
Apéndice C Secuencia de cálculo y descripción de los programas por computadora desarrollados	112
Apéndice D Descripción y prueba de los métodos matemáticos utilizados para resolver los modelos	117

RESUMEN

El tema central de esta tesis se enfoca hacia la aplicación de los modelos matemáticos para el estudio de reactores catalíticos heterogéneos.

Se consideran dos tipos de modelos: los modelos basados en principios fisicoquímicos (fenomenológicos) y los modelos estadísticos. En el capítulo 1 se presenta una breve introducción acerca de las formas en que se puede modelar un sistema, haciendo especial énfasis en el área de reactores catalíticos heterogéneos.

En el capítulo 2 se describen los principales fenómenos que ocurren en un reactor catalítico de dos fases y se presentan las ecuaciones que los describen en términos matemáticos. También se propone la estrategia para la solución numérica de los modelos considerados.

Los modelos para el reactor gas-sólido se aplicaron para analizar dos procesos importantes a nivel industrial (capítulo 3). El primer ejemplo es la isomerización de xilenos en fase vapor. Se empieza por describir la termodinámica del proceso y el modelo cinético reportado en la literatura para un catalizador a base de $Pt/SiO_2-Al_2O_3$. Con el modelo unidimensional pseudo-heterogéneo se llevó a cabo la simulación del reactor industrial y los resultados se compararon con datos de planta, posteriormente se realizó un análisis de sensibilidad paramétrico. El segundo ejemplo es la producción de anhídrido maléico a partir de n-butano. Utilizando un modelo cinético reportado en la literatura para un catalizador PVO, se realizó la simulación del reactor, empleando tanto el modelo bidimensional pseudo-homogéneo como el modelo unidimensional pseudo-heterogéneo. Los resultados se compararon contra datos de planta piloto reportados en la literatura.

En el capítulo 4 se presenta un modelo matemático para el reactor catalítico gas-líquido-sólido, el cual consiste de los balances de materia para el líquido en flujo pistón, con equilibrio líquido-vapor en cada segmento diferencial de reactor. La principal aplicación de este modelo se encuentra en las reacciones de hidrotratamiento. El modelo se utilizó para analizar la influencia de las variables de operación sobre el comportamiento de reactores de laboratorio. La reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se tomó como ejemplo.

Como una alternativa para analizar sistemas catalíticos complejos, se utilizaron los modelos estadísticos (empíricos), los cuales resultaron de gran ayuda para analizar el proceso de isomerización de xilenos, apoyados de información experimental. La metodología de superficies de respuesta fue empleada para estudiar este proceso (capítulo 5).

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones generales de la tesis.

Como resultado de este trabajo se tienen programas por computadora que resuelven numéricamente los modelos, los cuales pueden utilizarse para estudiar diferentes procesos catalíticos. Con los ejemplos tratados se demuestra la valía de los modelos para el análisis de reactores catalíticos.

INTRODUCCIÓN

La innovación de los procesos catalíticos o el mejoramiento de los ya existentes involucra dos etapas básicas: la primera tiene como objetivo el desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores, en tanto que la segunda se enfoca hacia el diseño y análisis del reactor donde se aplicarán los nuevos catalizadores. Mientras que la primera etapa se apoya en su mayor parte de trabajo experimental, para el análisis, diseño, control, optimización y simulación de reactores industriales, el investigador generalmente recurre a los modelos matemáticos, los cuales representan una herramienta útil para lograr sus objetivos.

Dos formas posibles de modelar un sistema catalítico son:

i) Utilizando modelos estadísticos, que consisten en el ajuste de datos experimentales a una función empírica, y son de gran ayuda cuando se utilizan para interpretar los resultados de una serie de experimentos previamente diseñados.

ii) Con modelos fenomenológicos, los cuales se basan en los principios de conservación (masa, energía y momentum), y como su nombre lo indica, tratan de explicar en una forma aproximada a la realidad, lo que ocurre en el reactor. Estos modelos pueden ser muy complejos, sin embargo, no siempre el modelo más complicado resulta ser el mejor. Al aumentar el número de parámetros en el modelo también se incrementa la incertidumbre en algunas correlaciones para evaluarlos. Adicionalmente, la dificultad para resolver modelos tan complejos es muy grande, y resulta necesario emplear métodos numéricos sofisticados y computadoras de gran capacidad.

La mayoría de los modelos pertenecientes a la segunda categoría fueron formulados en su forma básica desde hace más de 3 décadas, pero su aplicación ha estado limitada debido principalmente a las dificultades en la solución numérica de los modelos. En la actualidad este problema está siendo superado, por el avance tanto en las técnicas numéricas como en desarrollos computacionales.

Los objetivos propuestos en esta tesis son los siguientes:

- Implementar modelos matemáticos generales (para NC componentes y M reacciones) basados en principios fisicoquímicos (modelos fenomenológicos) para reactores catalíticos gas-sólido y gas-líquido-sólido.
- Aplicar tanto los modelos fenomenológicos como los modelos estadísticos, para el análisis de sistemas catalíticos de interés a nivel industrial.
- Analizar la sensibilidad de los modelos con respecto a cambios en las condiciones de operación, parámetros de transporte y parámetros cinéticos.

En la Tabla I se presenta un resumen de los modelos implementados en esta tesis, así como los procesos a los cuales fueron aplicados. Dentro de la clasificación correspondiente a los modelos fenomenológicos se tratan los modelos para reactores gas-sólido y gas-líquido-sólido. Para el caso


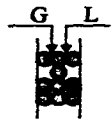
	Tipos de Modelos	Bases del modelo	Modelos Implementados	Aplicaciones
Formas de Modelar un sistema catalítico	Utilizando un modelo basado en principios fisicoquímicos: Modelo Fenomenológico	B. Materia B. Energía B. Momentum	<i>Gas-Sólido</i>  <ul style="list-style-type: none"> •Unidimensional •Bidimensional 	Isomerización de Xilenos Oxidación de n-butano
			<i>Gas-Líquido-Sólido</i>  <ul style="list-style-type: none"> •Unidimensional 	HDS de Dibenzotiofeno
	Utilizando un modelo Estadístico (Empírico)	Ajuste de una función (p. ej. un polinomio) a un grupo de datos experimentales.	•Modelo Cuadrático	Isomerización de xilenos

Tabla I. Resumen de los modelos implementados y sus aplicaciones.

del reactor gas-sólido se formuló el modelo unidimensional (el cual toma en cuenta la variación de la composición, temperatura y presión con respecto a la coordenada axial), y el modelo bidimensional (modelo unidimensional + dispersión radial). Para el reactor catalítico de lecho fijo de tres fases (gas-líquido-sólido) se propone un modelo unidimensional con equilibrio líquido-vapor en cada segmento diferencial de reactor.

Con el objeto de que los modelos formulados puedan aplicarse a diferentes procesos, se consideró conveniente programarlos de una forma general; de tal forma que si se desea utilizarlos para un sistema reaccionante distinto, será necesario modificar la subrutina que describe la cinética del proceso e introducir los parámetros adecuados para el sistema en estudio.

La aplicación de los modelos se enfoca sobre todo a sistemas que se investigan actualmente, o se han estudiado anteriormente en el laboratorio de catálisis de la Facultad de Química (UNAM).

Para el reactor gas-sólido se presentan dos ejemplos interesantes a nivel industrial:

1. Los modelos unidimensionales se utilizaron para estudiar el proceso de isomerización de xilenos en fase vapor sobre un catalizador a base de $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con la ayuda de datos cinéticos reportados en la literatura se simuló el reactor para este proceso y además se realizó un análisis de sensibilidad paramétrico.

2. El modelo bidimensional se aplicó a un sistema altamente exotérmico: la síntesis de anhídrido maléico a partir de n-butano sobre un catalizador PVO (óxido de vanadio-fósforo). Utilizando un modelo cinético reportado en la literatura para este sistema, se llevó a cabo la simulación del reactor con el modelo bidimensional pseudo-homogéneo. El modelo unidimensional pseudo-heterogéneo también se empleó para este ejemplo y adicionalmente se realizó un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso.

En cuanto a la aplicación del modelo para el reactor gas-líquido-sólido, se tomaron ejemplos relacionados con el área de hidrotratamiento. La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se consideró como una reacción representativa de estos procesos, y utilizando un modelo cinético reportado en la literatura, se realizó un estudio de la influencia de algunas variables de operación sobre el comportamiento del reactor.

Los modelos empíricos también fueron considerados en esta tesis. Para demostrar su utilidad se realizó un estudio del proceso de isomerización de xilenos con datos experimentales disponibles. Este ejemplo se presenta como un método alternativo para el análisis de sistemas complejos.

Se considera que una contribución valiosa de este trabajo es la implementación de los modelos para reactores catalíticos, ya que para futuras investigaciones se contará con una herramienta que puede ser utilizada con diferentes propósitos, como se demostró con los procesos industriales analizados en este trabajo. Los programas por computadora elaborados en esta tesis tienen el objetivo de servir como base para el futuro desarrollo de un paquete computacional destinado al modelado de diferentes tipos de reactores.

GENERALIDADES

De acuerdo con Aris [1], se puede considerar a un modelo matemático completo como un imitador de la realidad o de alguna parte de esta. Con esta idea en mente, resulta factible establecer analogías entre el modelo M y el objeto O en forma de ecuaciones matemáticas; por lo cual, un modelo matemático representa un grupo de ecuaciones (algebraicas, diferenciales y/o integrales), que se utilizan para describir el comportamiento del objeto O . Se dice que el modelo es satisfactorio si las variables y fenómenos más importantes se pueden representar correctamente para el contexto de la investigación específica.

El modelado matemático se utiliza para formular diferentes fenómenos físicos y fisicoquímicos: transferencia de calor, masa y momentum; así como reacciones químicas, tanto en reactores homogéneos como heterogéneos [1-3].

1.1 Clasificación de los modelos matemáticos

Los modelos matemáticos pueden clasificarse de varias formas: a) de acuerdo a su alcance físico, b) al tipo de ecuaciones que lo describe y c) en base a los métodos matemáticos empleados en su solución. Una clasificación de acuerdo al primer criterio [4], se presenta en la Figura 1.1.

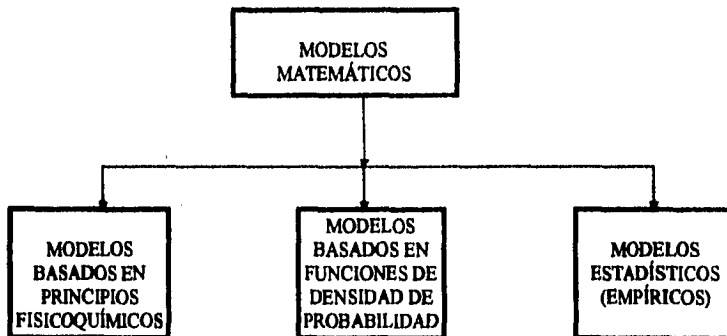


Figura 1.1 Clasificación de los modelos matemáticos de acuerdo a su alcance físico.

La primera categoría comprende a los modelos basados en la formulación matemática de los fenómenos de transporte, los cuales se pueden describir por las leyes generales que gobiernan el transporte de masa, energía y momentum. Bird et al. [5] tratan de una forma general la deducción y aplicación de estos modelos en temas relacionados con la Ingeniería Química. Para ejemplificar este tipo de modelos consideremos un reactor, donde F es el flux de alguna entidad (tal como la masa o la entalpía) dentro de una región uniforme; G la rapidez total de generación de la misma entidad en la misma región y H la cantidad total de esta contenida en su interior. Una ecuación de balance general se puede escribir en la siguiente forma:

$$\frac{dH}{dt} = F + G \quad (1.1)$$

donde las relaciones de F , G y H a otras variables del sistema particular dentro del cual se está trabajando, se conocen como relaciones constitutivas [1].

A manera de ejemplo considere a una especie química presente en una región de volumen V con una concentración uniforme C , la cantidad total de esta especie será entonces $H = VC$. Si el sistema es un reactor de tanque agitado perfectamente mezclado, con una rapidez de flujo constante q , de tal forma que la concentración del efluente sea C , entonces $F = q(C_f - C)$. Además, si la rapidez de reacción se puede expresar como una función de la concentración del reactivo C ; la generación por unidad de volumen será $-r(C)$, por lo tanto $G = -V r(C)$. Sustituyendo estas relaciones en la ecuación (1.1) da como resultado:

$$V \left(\frac{dC}{dt} \right) = q(C_f - C) - Vr(C) \quad (1.2)$$

donde F , G y H están relacionadas a C por medio de sus relaciones constitutivas, las cuales definen la naturaleza del flux y la cinética de la reacción. De esta forma la ecuación (1.2) representa el modelo que describe el comportamiento de un reactor de tanque agitado.

Dentro del área de Ingeniería de reactores catalíticos se pueden encontrar numerosos ejemplos de la aplicación de este tipo de modelos, en procesos importantes como en reacciones de oxidación [6,7], isomerización [8], hidrot ratamiento [9] etc. También se ha publicado recientemente el desarrollo de modelos generalizados para reactores multifásicos [10,11].

La segunda clase de modelos presentados en la clasificación de la Figura 1.1 se refiere a los modelos basados en las ecuaciones de transporte para funciones de densidad de probabilidad, los cuales generalmente dan sus resultados en forma de funcionalidades $P(\Phi_1, \dots, \Phi_n)$. Estos modelos se definen de tal forma, que la probabilidad de encontrar a las variables dependientes (Φ_1, \dots, Φ_n) en un rango pequeño $(d\Phi_1, \dots, d\Phi_n)$, alrededor de las funciones $\Phi_1(\mathbf{x}, t), \dots, \Phi_n(\mathbf{x}, t)$ es $P(\Phi_1, \dots, \Phi_n) d\Phi_1, \dots, d\Phi_n$. Las funciones de densidad de probabilidad $P(\Phi_1, \dots, \Phi_n; \mathbf{x}, t)$, que se definen análogamente para valores dados de las variables independientes \mathbf{x} , t , son las más comunes. Estas nos dan la probabilidad de que las variables dependientes, a una distancia fija $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ y tiempo t , estén en el rango $d\Phi_1, \dots, d\Phi_n$ alrededor de los valores Φ_1, \dots, Φ_n , como $P(\Phi_1, \dots, \Phi_n; \mathbf{x}, t) d\Phi_1, \dots, d\Phi_n$. Podemos encontrar ejemplos clásicos de estos modelos en mecánica estadística y en la teoría cinética de los gases.

Un tercer tipo de modelos llamados modelos empíricos o estadísticos, consisten en el ajuste de una función (generalmente un polinomio) a un grupo de valores de las variables fundamentales del proceso, las cuales se obtienen por medio de la experimentación. Un modelo empírico representa una relación general:

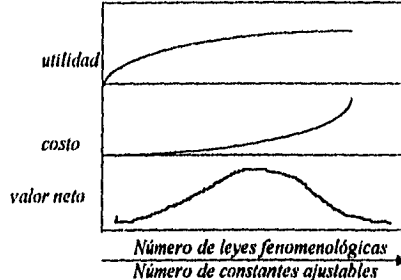
$$Y = f(X, B) \quad (1.3)$$

donde **Y** = vector de las variables dependientes
X = vector de las variables independientes
B = vector de parámetros

Debido a su complejidad, muchos procesos industriales no pueden describirse por medio de los modelos citados en las dos primeras categorías de la clasificación anterior. En tales casos es conveniente recurrir a los modelos empíricos, los cuales son de gran ayuda en el trabajo de investigación, como se ha podido demostrar en diversos estudios [12,13].

La elección de un determinado modelo para una investigación específica dependerá de los objetivos de dicha investigación. En términos generales, existe un compromiso entre la utilidad del modelo y su costo, como se aprecia en la Figura 1.2. A medida que se incrementa la fundamentalidad del modelo, también se aumenta el número de parámetros ajustables de este, lo cual implica una mayor cantidad de trabajo experimental para su evaluación. Como se observa en la Figura 1.2, existe un óptimo en cuanto al número de leyes fenomenológicas que se incluyen, para generar un modelo práctico.

Figura 1.2 Espectro de modelos, el cual se expande desde modelos empíricos en el lado izquierdo, a modelos completamente fundamentales a la derecha [14].



1.2 Campo de aplicación de los modelos matemáticos.

El campo de aplicación de los modelos matemáticos es muy amplio, y en este trabajo nos interesa utilizarlos en el área de Ingeniería de reactores, dentro de la cual trataremos dos sistemas catalíticos muy utilizados tanto en la industria como en la investigación: sistemas gas-sólido y gas-líquido-sólido, en reactores de lecho fijo. En cuanto a los tipos de modelos que se utilizarán, nos limitaremos a los dos extremos de la clasificación presentada en la Figura 1.1; modelos fenomenológicos basados en principios fisicoquímicos y modelos empíricos.

A continuación mencionaremos las aplicaciones más importantes de los modelos matemáticos en el área de Ingeniería de reactores catalíticos [15]:

• *Correlación de datos experimentales.*

Los fenómenos físicos y químicos que se llevan a cabo dentro del reactor son muy complejos, lo cual hace difícil el análisis experimental de la reacción. Como se explicará en el siguiente capítulo, existen varias formas de transferencia de masa y calor dentro del reactor, las cuales pueden interactuar, contribuyendo de esta forma a los resultados globales reflejados en los datos experimentales. Un modelo matemático es la única herramienta disponible para separar y explicar la influencia de las variables involucradas en el proceso.

• *Predicción del funcionamiento del reactor.*

El modelo matemático que describe en forma cuantitativa el funcionamiento del catalizador puede introducirse en el modelo de cualquier tipo de reactor. Con un modelo global para el reactor y el catalizador, es posible determinar tanto la influencia de las características de diseño del catalizador (tamaño de la partícula, distribución del radio de poro etc.) como las condiciones de operación, sobre el funcionamiento global del reactor.

• *Optimización en el control del reactor.*

La estrategia aplicada en el control del reactor debe dar como resultado las condiciones de operación económicamente óptimas. El modelo matemático utilizado para propósitos de control no necesariamente deberá estar basado en principios fisicoquímicos, como se requiere para optimar el diseño del catalizador; se puede utilizar un modelo más simple, como por ejemplo, un modelo empírico.

• *Optimización en el diseño del catalizador y el reactor.*

Una vez establecido el modelo matemático para el reactor y el catalizador, resulta factible llevar a cabo una optimización del sistema global. Por ejemplo, si la distribución del radio de poro se puede cambiar durante la manufactura del catalizador, en un estudio para la optimización del catalizador esta se pueda modificar junto con otras variables manipulables, para determinar la distribución de radio de poro óptima. La influencia de otros parámetros (cinéticos, del reactor y del catalizador) así como las condiciones de operación del proceso, pueden estudiarse en forma apropiada realizando un análisis de sensibilidad paramétrico, como se explica a continuación.

1.2.1 Análisis de sensibilidad paramétrico (aspectos generales).

El análisis de sensibilidad se puede definir como el procedimiento por medio del cual la sensibilidad de la respuesta de un sistema a variaciones en los parámetros, se combina con la incertidumbre en los valores de estos parámetros, para determinar cual de ellos tiene la mayor influencia sobre el comportamiento del sistema.

El caso general para un sistema con un vector respuesta x y un vector m -dimensional de parámetros p , se puede describir por la ecuación:

$$dx/dt=f(x,p) \quad (1.4)$$

En trabajos previos [16], se han propuesto metodologías para el análisis de sensibilidad global de sistemas representados por la ecuación (1.4). En general, se deben de considerar tres grupos distintos de parámetros:

- i) Los parámetros de transporte (masa y calor).
- ii) Parámetros relacionados con la cinética del proceso
- iii) Los parámetros de operación del reactor.

Las especificaciones de estos parámetros dependen del sistema reactivo empleado, del modelo matemático y también de las características operacionales de la planta y configuración para su control. La incertidumbre en los parámetros cinéticos y de transporte (especialmente para la energía de activación aparente y los parámetros de transferencia de calor) pueden tener una profunda influencia en la predicción del comportamiento del sistema, y por lo tanto resulta importante cuantificarlo. Además, extendiendo el análisis para incluir los parámetros de operación, se puede tener información que es de considerable valía para decidir las variables a manipular para propósitos de optimización y/o control. Al mismo tiempo, este análisis nos permitirá conocer que tan robusto opera el reactor y cuales son las variables de mayor impacto sobre la variabilidad global del proceso, lo cual finalmente puede tener una influencia importante sobre la rentabilidad del proceso.

En la literatura se pueden encontrar diversos estudios referentes al análisis de sensibilidad para diferentes sistemas y con modelos de diferente complejidad para el reactor, tanto para sistemas que consideran temperatura del medio de enfriamiento constante, como el caso en el que es variable [17-23].

Referencias

1. Aris, R. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, vol. 48, No. 14, pp. 2507-2517.
2. Aris, R. *Mathematical Modelling Techniques* Pitman Advanced Publishing Program, 1979.
3. Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design* 2nd. ed., John Wiley and Sons, 1990.
4. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Ed.), vol. B.1; 1985.
5. Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*, Wiley N.Y., 1970.
6. Sharma, R.K.; Cresswell, D.L.; Newson E.J. *AIChE J.* **1991**, vol.37, No.1, 3947.
7. Windes, L.C.; Schwedock, M.J.; Ray, W.H. *Chem. Eng. Comm.* **1989**, vol.78, pp. 1-43 y 45-71.
8. Bhatia, S.; Chandra, S.; Das T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, pp. 1185-1190.
9. Froment, G.F. *Applied Catalysis*, **1986**, 22, pp. 3-20.
10. Furzeland, R.M.; Grievink, J.; Valentijn, M.C.; Schinkel, W.M.M. *Computer Applications in Chemical Engineering*, H.Th.Bussemaeker and P.D. Iedema (Ed.); Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990.
11. Salmi, T.; Wärna, J.; Lunden, P.; Romanainen, J. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering -1 ESCAPE-1*, R. Gani (Ed.), Elsinore Denmark, 1992.
12. Coteron, A.; Sanchez, N.; Martínez, M.; Aracil, J. *Can. J. Chem. Eng.* **1993**, vol.71, 485-488.
13. Prieto, O.; Prieto, G.; Gay C.R. *Chem. Eng. Comm.* **1992**, vol.115, 117-125.
14. Carberry, J.J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, 1976.
15. Fulton, J.W. *Chemical Engineering* **1986**, Feb. 17, pp. 118-124.
16. Hlavacek, V.; Votruba, J., **1977**, *Steady state operation of fixed-bed reactor and monolithic structures*, en *Chemical Reactor Theory-A review* (Edited by L. Lapidus and N.R. Amundson). Prentice-Hall, New Jersey.
17. Van Welsenacre, R.J.; Froment, G.F. *Chem. Eng. Sci.* **1970**, 25, 1503-1516.
18. Morbidelli, M.; Varma, A. *AIChE J.* **1982**, 28, No.5, 705-713.
19. Feyo de Azevedo, S.; Wardle, A.P., *Chem. Eng. Sci.* **1989**, vol. 44, No. 10, 2311.
20. Carberry J.J.; White, D., **1969**, *Ind. Eng. Chem.* 61, 27.
21. Odendaal, W.; Gobie, W.; Carberry, J.J. *Chem. Eng. Comm.* **1987**, vol. 58, pp. 37-62.
22. Hosten, L.H.; Froment, G.F.; *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, 41(4), 1073.
23. Borio, D.O.; Gatlic, J.E.; Porras J.A., *AIChE J.*, **1989**, vol. 35, No. 2, 287-292.

DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DEL REACTOR CATALÍTICO GAS-SÓLIDO

Este capítulo tiene como objetivo describir en términos matemáticos el comportamiento del reactor catalítico de lecho fijo gas-sólido. Se tratan de una forma concisa los fenómenos que ocurren dentro del reactor y se presentan las ecuaciones matemáticas que los describen, junto con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera. Existen varios textos y publicaciones que tratan estos temas con mayor detalle, algunos de los cuales se listan en las referencias [1-10]. Después de establecer los modelos con los que se trabajará en esta tesis, se presenta la estrategia para su solución y se explica la forma en que pueden incorporarse los distintos fenómenos de transferencia de masa y calor, para construir los modelos pseudo-heterogéneos. Finalmente se discuten los problemas numéricos encontrados en la solución de los modelos.

2.1 Introducción.

El problema del modelado matemático para reactores catalíticos gas-sólido ha sido abordado desde hace más de 3 décadas por varios autores [9,10-13] y más recientemente por Froment y Hofmann [3] y Feyo de Azevedo et al. [7]. A pesar de que la formulación de los modelos fue establecida hace ya varios años con diferentes grados de sofisticación [14,15], en la actualidad se siguen estudiando estos temas, poniendo especial énfasis a los siguientes puntos: (i) al estudio de los métodos matemáticos para la solución eficiente de los modelos de reactores [16,17]. (ii) al desarrollo de modelos cinéticos para sistemas de reacción complejos (incluyendo los estudios relacionados con la desactivación del catalizador), los cuales se deben incorporar al modelo matemático de reactor [18], (iii) a la implementación de modelos generalizados para este tipo de reactores [19,20], (iv) al desarrollo de correlaciones para la estimación de parámetros de transporte, principalmente en lo que se refiere al problema de transferencia de calor, [21-24] y finalmente (v) a la aplicación de los modelos matemáticos para el estudio (simulación, análisis, diseño, control, optimización etc.) de reactores industriales [25-28]. Siendo los puntos (iii) y (v) los temas de interés para el presente trabajo.

El punto (iv), referente al desarrollo de correlaciones para el transporte de masa y calor tanto en el interior del reactor como en sus fronteras, ha sido objeto de constantes estudios, como lo resaltan Feyo de Azevedo et al. [7]. En lo que respecta a los procesos de transferencia de masa, las correlaciones que se presentan en la literatura han resultado satisfactorias para describir los fenómenos que se llevan a cabo en el reactor. Sin embargo, los procesos de transferencia de calor, principalmente con respecto a la coordenada radial, tanto en el interior del reactor (caracterizado por coeficientes de dispersión radial) como en las fronteras (el cual generalmente se toma en cuenta por medio de un coeficiente de transferencia de calor en la pared), no han sido correlacionados satisfactoriamente aún en estos días, lo cual queda demostrado por la serie de investigaciones que se realizan actualmente al respecto [21-24]. La incertidumbre en la predicción

de los coeficientes de transferencia de calor para los diferentes modelos, se debe principalmente a la complejidad de los fenómenos que se llevan a cabo y a sus interacciones. Esto lo podemos apreciar en la Figura 2.1, donde se representa una sección del reactor, (a) en el interior del lecho catalítico, y (b) cerca de la pared del reactor. En esta figura se aprecian los diferentes mecanismos por medio de los cuales se lleva a cabo la transferencia de calor, tanto en la fase fluida como en el catalizador sólido, y ello nos da una idea de la dificultad para correlacionar y separar los diferentes procesos. De los diferentes mecanismos mencionados, se debe resaltar la importancia de la transferencia de calor por radiación, cuya contribución puede ser significativa a temperaturas altas [7].

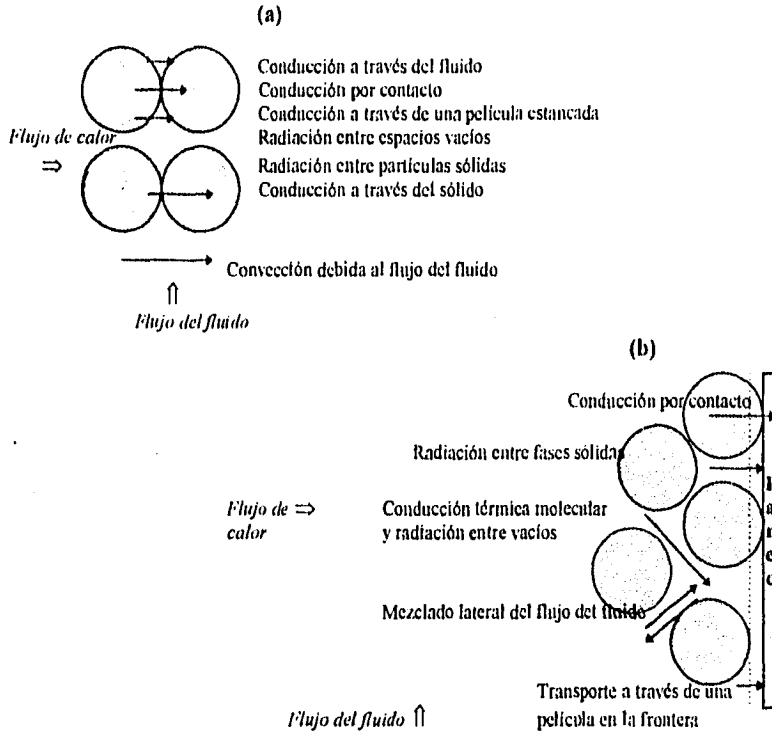


Figura 2.1 Mecanismos de transferencia de calor en un reactor de lecho fijo [29].

Una discusión detallada de los procesos que se llevan a cabo tanto en el reactor como en el catalizador, se pueden consultar en varios textos y publicaciones [1-10].

Entonces, para la formulación de los modelos matemáticos de reactores gas-sólido, además de tomar en cuenta el proceso químico de la reacción, se deben de considerar los fenómenos de transferencia de materia y energía que pueden tener lugar bien en la dirección axial y/o radial del reactor (*transporte intrareactor*), bien entre el fluido y la partícula sólida (*transporte interfase*) o

bien en el interior de dicha partícula catalítica (*transporte intrafase*). De la combinación de estos fenómenos y de su descripción matemática surgen los distintos tipos de modelos de diseño para estos reactores.

En general, para el tratamiento matemático de los procesos de transferencia de masa y calor en lechos empacados, se han desarrollado tres tipos de modelos continuos:

- (1) El modelo basado en la partícula de catalizador, donde los fenómenos intrafase se toman en cuenta en forma separada.
- (2) El modelo de dos fases (heterogéneo) en el cual ambas fases, sólido y fluido, intercambian calor y/o masa, y tales procesos de transporte son tomados en cuenta.
- (3) El modelo de una sola fase (pseudo-homogéneo), en el cual el reactor es considerado como un sistema semi-continuo.

A continuación se presenta una versión del modelo general heterogéneo, el cual se considera como una descripción suficientemente completa del reactor y sus fronteras. Recientemente Papageorgiou y Froment [26], han modificado este modelo, permitiendo la variación radial de la porosidad en el lecho catalítico. El modelo incorpora además, las ecuaciones de momentum para la descripción de los perfiles de velocidad y presión en el reactor. Con este modelo se observa la tendencia en el modelamiento de estos sistemas, hacia una descripción más realista de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en el reactor.

2.2. Modelo heterogéneo para el reactor gas-sólido.

Para el caso de los modelos continuos, los balances de materia, energía y momentum sobre un elemento diferencial de volumen del reactor, dan origen a las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del reactor. El modelo que describe con mayor precisión lo que ocurre en el interior del lecho catalítico y en sus fronteras, es el modelo heterogéneo y fue introducido originalmente por De Wash y Froment [15]. Este modelo hace una distinción entre la fase fluida y la fase sólida, lo cual permite una mejor descripción de la transferencia de calor en el lecho, y por lo tanto el balance de energía se formula con dos ecuaciones (una para la fase fluida y otra para la fase sólida), las cuales describen los perfiles de temperatura a lo largo del reactor. Una limitante en la aplicación de este modelo, es la disponibilidad de correlaciones para la evaluación de los distintos parámetros que surgen durante su formulación. A continuación se presenta una versión de este modelo propuesta por Fayo de Azevedo et al. [7].

Para la fase fluida

Balance de energía

$$\epsilon \rho_c c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{rf} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{zf} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u \rho_c T)}{\partial z} + a_m h [T_p^s - T] \quad (2.1)$$

Balance de materia

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{rf} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{zf} \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u C)}{\partial z} + a_m k_m [C_p^s - C] \quad (2.2)$$

Para la fase sólida

Balace de energia

$$(1-\epsilon)\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{rp} \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{zp} \frac{\partial T_p}{\partial z} \right) + (1-\epsilon) \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

$$+(1-\epsilon)(-\Delta H)\eta_{rv} (C_p^s, T_p^s)$$

Balace de materia

$$(1-\epsilon) \frac{\partial C_p}{\partial t} = a_m k_m [C_p^s - C] - (1-\epsilon)\eta_{rv} (C_p^s, T_p^s) \quad (2.4)$$

Las condiciones iniciales y de frontera son:

Para

$$t = 0-, z \geq 0, r \geq 0,$$

$$T(r, z) = T_0(r, z)$$

$$T_p(r, z) = T_{p0}(r, z) \quad (2.5)$$

$$C(r, z) = C_0(r, z)$$

$$C_p(r, z) = C_{p0}(r, z)$$

Para

$$t \geq 0,$$

$$r = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial T_p}{\partial r} = 0$$

$$r = R_t$$

$$\lambda_{rf} \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_{wf} [T_w(z) - T] \quad (2.6)$$

$$\lambda_{rp} \frac{\partial T_p}{\partial r} = \alpha_{wp} [T_w(z) - T_p]$$

$$r = 0, r = R_t$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0$$

Para

$$0 < z \leq L, t = 0$$

$$T(0^+) = T(0^-), T_p(0^+) = T_p(0^-)$$

$$\frac{\partial T(0^+)}{\partial z} = \frac{\partial T(0^-)}{\partial z}, \frac{\partial T_p(0^+)}{\partial z} = \frac{\partial T_p(0^-)}{\partial z} \quad (2.8)$$

$$C(0^+) = C(0^-), C_p(0^+) = C_p(0^-)$$

$$\frac{\partial C(0^+)}{\partial z} = \frac{\partial C(0^-)}{\partial z}, \frac{\partial C_p(0^+)}{\partial z} = \frac{\partial C_p(0^-)}{\partial z}$$

$$T_w(z) \text{ es tal que: para } z > L \quad (2.9)$$

$$T_w(z) = T_E$$

$$\begin{aligned}
z &= 0 \\
T &= T(r) \\
T_p &= T_p(r) \\
C &= C(r) \\
C_p &= C_p(r) \\
z \rightarrow \infty, T &\rightarrow T_E \\
z &\geq L \\
\frac{\partial T_p}{\partial z} &= 0 \\
z &\geq L \\
\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C_p}{\partial z} &= 0
\end{aligned}$$

(2.7)

$$\begin{aligned}
x &= 0 \\
\frac{\partial C_p}{\partial x} = \frac{\partial T_p}{\partial x} &= 0 \\
x &= R_p \\
-D_e \frac{\partial C_p}{\partial x} &= k_m (C_p - C) \\
-ke \frac{\partial T_p}{\partial x} &= h(T_p - T)
\end{aligned}$$

(2.10)

En este modelo se observa la presencia del balance de energía para la fase sólida (ecuación 2.3), tratada como una fase continua. En cuanto a los parámetros de transferencia de calor a nivel reactor, se puede apreciar que se incluyen parámetros que caracterizan el transporte paralelo de energía, tanto en la fase fluida (λ_{rf} , λ_{zf} y αw_f), como en la fase sólida (λ_{rp} , λ_{zp} y αw_p). En la literatura se pueden encontrar algunas correlaciones recomendadas para la evaluación de los parámetros de transferencia de masa y energía para este modelo [27,30].

2.2.1 Las condiciones de frontera para el modelo.

Las condiciones de frontera para los diferentes modelos han sido y probablemente seguirán siendo el objeto de mucha discusión en la literatura, debido a que no existe algo tal como las condiciones de frontera correctas [25]. Las condiciones de frontera son una necesidad matemática, que desde el punto de vista físico, incorporan todas las interacciones entre el sistema confinado que será descrito y sus alrededores. Debido a que los alrededores no son descritos por las ecuaciones del modelo, todos los fenómenos que ocurren en una frontera real o artificial del sistema se agrupan en una sola expresión, la condición de frontera.

En la literatura se han propuesto condiciones de frontera alternas a las presentadas en el modelo anterior [2,31-33] para la entrada y salida del reactor, y para la transferencia de calor entre el catalizador y la pared del reactor. En muchas investigaciones se han utilizado las condiciones de frontera de Danckwerts [7] en cuya formulación se reconocen las condiciones límite de mezclado del reactor continuo de tanque agitado (CSTR) y del reactor de flujo pistón (PFR), y para las cuales no existen gradientes de temperatura a la salida del reactor. Sin embargo, debemos estar conscientes de que a menos que el reactor sea infinitamente largo, esta condición de salida no será cierta, ya que el fluido no alcanzará el equilibrio con los alrededores. Las condiciones de frontera propuestas por Young y Finlayson [31] eliminan esta anomalía. Estos autores proponen condiciones de entrada y salida similares a las de Danckwerts para el caso donde la dispersión, tanto axial como radial, están presentes. Sin embargo, la condición de salida tiene un gradiente diferente de cero, el cual se reduce a la forma de Danckwerts para el caso donde la dispersión radial no se toma en cuenta. La condición de frontera ($Z \geq L$, $\partial T_p / \partial Z = 0$)

también es del tipo Danckwerts, pero como la fase sólida comúnmente no existe para $Z > L$, generalmente se acepta como una condición válida. Por la misma razón, como la reacción no toma lugar sin el catalizador sólido, se puede suponer que no existen gradientes de concentración a la salida del reactor. Una discusión relacionada con las condiciones iniciales y de frontera para sistemas con flujo, se puede consultar en las referencias [34-36].

2.2.2 Modelos implementados.

Con el objeto de representar todos los fenómenos que ocurren en un reactor catalítico de lecho fijo, será necesario formular un modelo matemático con un alto grado de complejidad. Sin embargo, si este modelo no puede resolverse matemáticamente, es decir, si no existen métodos numéricos disponibles, el modelo no será aplicable. Por lo tanto, la complejidad del modelo debe reducirse de tal forma que este pueda resolverse sin complicaciones matemáticas excesivas y en un tiempo de cómputo razonable y además, que los parámetros involucrados puedan evaluarse confiablemente. La simplificación puede basarse en los siguientes argumentos [6]:

- (1) El modelo no debe ser más detallado de lo necesario para describir de la forma más aproximada los fenómenos que ocurren.
- (2) El modelo debe contener el menor número de parámetros posibles.
- (3) Deben existir correlaciones confiables para estimar los parámetros del modelo seleccionado.
- (4) El problema matemático para resolver el modelo no debe ser muy complejo.

En la literatura se han descrito un número relativamente elevado de criterios para decidir o estimar cuales fenómenos que ocurren en el reactor hay que considerar en cada caso [6,8,37]. En términos generales, se ha encontrado que tanto la transferencia de calor en el interior de las partículas catalíticas, como la transferencia de materia en la dirección axial, normalmente no es necesario tomarlas en cuenta. En el extremo opuesto, los dos fenómenos que habitualmente es imprescindible considerar son la transferencia de materia en el interior del sólido poroso, y la transferencia de calor en la coordenada radial del lecho, fenómeno que debe tenerse en cuenta siempre que la velocidad y el calor de reacción sean de un orden de magnitud medio y el diámetro del reactor no excesivamente pequeño (naturalmente cuando exista una transmisión de calor con el exterior, como es el caso frecuente). Quedan una serie de fenómenos cuya consideración depende del caso de estudio; los fenómenos en la interfase dependen fundamentalmente de la velocidad del fluido, pero parece claro la mayor importancia de la transferencia de calor que la de materia; el perfil de concentraciones en la coordenada radial del reactor depende del gradiente de temperatura capaz de generarlo; y la consideración de la dispersión de calor axial está íntimamente relacionada con la geometría del reactor, en concreto con la relación L/dt .

De acuerdo con la discusión anterior y tomando en cuenta que los objetivos de esta tesis no consisten en desarrollar los modelos más complejos, sino los que se consideren más útiles y prácticos, se puede concluir que un modelo sencillo como el de flujo pistón, y un modelo más completo como el bidimensional con dispersión radial, nos permitirán abarcar un amplio grupo de sistemas catalíticos que resultan interesantes tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial. La influencia de los fenómenos de transporte interfase e intrafase se incorporarán a través del

término de velocidad total (r_{pi}) y su importancia dependerá del problema particular que se esté considerando. Para la formulación de los modelos, en esta tesis sólo se consideró la operación del reactor en estado estacionario, por lo cual el término de acumulación no se incluye en los balances. En la literatura se presentan ejemplos donde se aplican los modelos dinámicos [38], los cuales se utilizan principalmente con propósitos de control del reactor.

Modelo Unidimensional.

Este modelo se ha utilizado extensivamente en varios estudios [ver p. ej. 2,7] y se puede considerar como el modelo más simple. El modelo se obtiene al eliminar los términos de dispersión radial así como el término de dispersión axial, en los balances 2.1 y 2.2. El modelo empleado en este trabajo se presenta en la Tabla 2.1, donde se aprecia que T_w es la temperatura de la pared; α ; es el coeficiente global de transferencia de calor, calculado de acuerdo a la correlación presentada en el apéndice A; f_j son los flujos molares para cada uno de los NC componentes; T es la temperatura absoluta (K) y P_T es la presión total en (atm).

Para un sistema reaccionante que conste de NC componentes y M reacciones, será necesario resolver $NC+2$ ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales. La solución numérica de este sistema de ecuaciones se llevó a cabo empleando el método de Runge Kutta de cuarto orden, y con propósitos de comparación se utilizaron también los métodos multietapa de Adams [39], con los cuales la solución requiere un menor tiempo de cálculo (ver el apéndice D).

Modelo Bidimensional.

Este modelo se obtiene eliminando los términos de dispersión axial para las ecuaciones 2.1 y 2.2. Ambas transferencias, la de masa y la de calor, suelen tener poca importancia frente a los transportes de esas mismas propiedades debidas a la masa del fluido que se desplaza en la citada dirección axial. Para que este fenómeno no sea necesario tenerlo en cuenta, se han dado una serie de normas generales [2,6,37] en cuanto a la geometría del sistema y velocidad de circulación del gas. Así, se considera que la dispersión axial de masa y calor es poco importante cuando:

$$\begin{aligned} Re_p > 2 \\ dt/dp > 10; \quad 4/dp > 10; \quad L/dt > 2 \end{aligned} \quad (2.11a)$$

Existen otro tipo de criterios que se utilizan para conocer la importancia de la dispersión axial en el comportamiento del reactor [6]. Para que los fenómenos sean despreciables se deben satisfacer los siguientes criterios:

Para la dispersión axial de:

$$\begin{aligned} \text{masa} & \qquad \qquad \qquad \text{calor} \\ \frac{r_0 \cdot \rho_B \cdot L}{C_0 \cdot us} \ll \frac{us \cdot L}{\epsilon \cdot Dz} & \qquad \qquad \qquad \frac{(-\Delta Hr) \cdot \rho_B \cdot L \cdot r_0}{(T_0 - T_w) \cdot (\rho \cdot c_p)_g \cdot us} \ll \frac{(\rho \cdot c_p)_g \cdot us \cdot L}{\epsilon \cdot \lambda z} \end{aligned} \quad (2.11b)$$

Tabla 2.1 Modelos implementados para el reactor catalítico gas-sólido.

Modelo Unidimensional	Condiciones iniciales
<p><i>Balace de materia</i></p> $\frac{df_j}{d\zeta} = \alpha_1 \cdot R_j \quad (2.12a)$	$\alpha \zeta = 0$ $f_j = f_{0j}$ $T = T_0$ $P_T = P_{T0}$
<p><i>Balace de energía</i></p> $\frac{dT}{d\zeta} = \beta_1 \sum_{i=1}^M (-\Delta H_i) \cdot r_{pi} + \beta_2 (T_w - T) \quad (2.12b)$	
<p><i>Balace de momentum</i></p> $\frac{dP_T}{d\zeta} = \frac{L \cdot f \cdot \rho_B \cdot u_s^2}{d_p} \quad (2.12c)$	
<p><i>Parámetros</i></p> $\alpha_1 = L \cdot A_t \cdot \rho_B \quad \beta_1 = \frac{L \cdot A_t \cdot \rho_B}{\sum_{j=1}^M f_j \cdot c_{pj}} \quad \beta_2 = \frac{4 \cdot L \cdot A_t \cdot \alpha_1}{d_t \sum_{j=1}^M f_j \cdot c_{pj}}$	
Modelo Bidimensional	Condiciones de frontera
<p><i>Balace de materia</i></p> $\frac{\partial Y_j}{\partial \zeta} = a_1 \left(\frac{\partial^2 Y_j}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial Y_j}{\partial \xi} \right) + a_2 \cdot R_j \quad (2.13a)$	$\zeta = 0$ $Y_j = Y_{j0}$ $T = T_0$ $P_T = P_{T0}$ $\xi = 0$ $\frac{\partial Y_j}{\partial \xi} = 0$ $\frac{\partial T}{\partial \xi} = 0$ $\xi = 1$ $\frac{\partial Y_j}{\partial \xi} = 0$ $\frac{\partial T}{\partial \xi} = -Bi(T - T_w)$
<p><i>Balace de energía</i></p> $\frac{\partial T}{\partial \zeta} = b_1 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + b_2 \sum_{i=1}^M (-\Delta H_i) \cdot r_{pi} \quad (2.13b)$	
<p><i>Parámetros</i></p> $a_1 = \frac{2 \cdot L}{Rt \cdot P_{em}} \quad a_2 = \frac{\rho_B \cdot L \cdot R_g T}{u_s \cdot P_T}$ $b_1 = \frac{2 \cdot L}{Rt \cdot P_{ch}} \quad b_2 = \frac{\rho_B \cdot L}{(\rho c_p) u_s}$ $P_{em,r} = \frac{2 \cdot u_s \cdot R_t}{\epsilon D_r} \quad P_{ch,r} = \frac{2 \cdot u_s R_t (\rho c_p)}{\lambda_r}$ $Bi = \frac{\alpha_w \cdot d_t}{2 \cdot \lambda_r}$	
$\zeta = \frac{z}{L} \quad \xi = \frac{r}{R_t}$	

El modelo bidimensional que resulta de estas simplificaciones se ha aplicado con frecuencia para sistemas de reacción altamente exotérmicos [6,40,41] o endotérmicos [42], en los cuales se generan gradientes de temperatura importantes en la dirección radial. Este modelo se puede formular de la forma presentada en la Tabla 2.1. La ecuación (2.12c) también se incluye en este modelo para tomar en cuenta la caída de presión en el reactor.

Como se puede apreciar en las ecuaciones (2.13) para aplicar este modelo es necesario evaluar tres parámetros adicionales: el coeficiente efectivo de dispersión radial (D_r), la conductividad térmica efectiva radial (λ_r), y el coeficiente de transferencia de calor en la pared (α_w). A pesar de que se han publicado varias correlaciones para calcular los parámetros de transferencia de calor [2,29], todavía existe una gran incertidumbre en su predicción [7], lo cual constituye una de las principales fuentes de error en las simulaciones con este modelo. En el apéndice A se presentan correlaciones y referencias para la estimación de estos parámetros.

La solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales del tipo parabólico (2.13) describen los perfiles de concentración y temperatura tanto en la dirección axial como en la radial, dentro del reactor. Este modelo se resolvió aplicando el método de colocación ortogonal en la coordenada radial, e integrando posteriormente el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante. Este método se describe con detalle en la referencia [43] y en el apéndice D se presenta un breve resumen.

Los modelos para el reactor que se han planteado hasta aquí, se conocen como modelos pseudo-homogéneos, ya que no involucran la descripción continua de la temperatura del sólido (ecuación 2.3). En vista de esto, los parámetros de ambos modelos se deberán evaluar como parámetros efectivos (ver el apéndice A).

La adición de una velocidad de reacción efectiva o total (r_{pi}) (la cual toma en cuenta las resistencias interfase-intrafase) a los modelos pseudo-homogéneos, da como resultado una distinción local entre la temperatura del fluido y la del sólido, generando con esto una descripción semejante a la del modelo riguroso heterogéneo presentado previamente. A este tipo de modelos se les denomina *modelos pseudo-heterogéneos* y han sido utilizados con éxito para el análisis de sistemas altamente exotérmicos [44].

En las siguientes secciones se desglosa el cálculo de la velocidad total (r_{pi}), que se adicionará a los modelos descritos previamente. Al final de este capítulo se presenta la estrategia para el cálculo de r_{pi} a partir de valores locales de composición y temperatura en el reactor.

2.3 Cálculo de la velocidad de reacción total para sistemas gas-sólido.

Si observamos los modelos (2.12 y 2.13) notaremos que aparece el término de velocidad de reacción r_{pi} , el cual se definió como la rapidez total o global.

Para el caso de los modelos pseudo-heterogéneos, en los cuales se consideran los procesos de transporte intrafase e interfase, las condiciones de temperatura y concentración a las cuales se debe evaluar la velocidad de reacción con objeto de sustituirla en los modelos (2.12 y 2.13), se deben conocer tomando en cuenta los procesos de transferencia de masa y calor que ocurren

tanto en el interior como en el exterior de la partícula de catalizador. En forma general, la velocidad total puede expresarse de la siguiente manera:

$$r_{pi} = \eta_i f_i(C_{sj}, T_s) \quad (2.14)$$

donde:

- η_i = factor de eficiencia para la reacción i .
- C_{sj} = concentración del componente j en la superficie externa del catalizador.
- T_s = temperatura en la superficie externa del catalizador.

La forma en que se cuantifican las resistencias interfase e intrafase se explicará en las siguientes secciones. Por ahora debemos aclarar que para el caso donde no existan resistencias externas se cumple lo siguiente: $C_{sj} = C_j$ y $T_s = T$. De igual forma si tampoco existen resistencias internas: $\eta_i = 1$, $i = 1, \dots, M$. Con estas simplificaciones se obtienen los modelos pseudo-homogéneos, cuya solución se puede obtener resolviendo las ecuaciones (2.12 y 2.13), sin complicaciones adicionales.

2.3.1 Modelo cinético y estequiometría de las reacciones.

Para evaluar la velocidad de reacción total r_{pi} , es necesario disponer de una ecuación de velocidad intrínseca para cada reacción (estas ecuaciones no involucran efectos de transferencia de masa y energía). Las expresiones de velocidad intrínseca se obtienen a partir de datos experimentales, y las formas más comunes corresponden a ecuaciones empíricas (ley de potencia) y ecuaciones mecanísticas del tipo Langmuir-Hinshelwood [1-5].

Estequiometría de las reacciones.

Para sistemas de reacción complejos, es necesario disponer de los coeficientes estequiométricos ν_{ij} , para cada componente (j), en las reacciones donde participa (i). Anteriormente se definió el balance por componente sobre las reacciones en las que participa de la siguiente forma:

$$R_j = \sum_{i=1}^M \nu_{ij} \cdot r_{pi}$$

Por lo tanto resulta necesario desarrollar estas expresiones para cada componente considerado en los balances de materia. Esto debe realizarse para cada uno de los ejemplos que se traten con los modelos propuestos, ya que tanto el sistema de reacciones como sus expresiones cinéticas, difieren para cada proceso particular.

Un aspecto importante que no se debe pasar por alto y que se relaciona con la cinética del proceso, es la pérdida de actividad del catalizador con el tiempo de operación. La desactivación del catalizador es un fenómeno que se presenta frecuentemente, tanto a nivel laboratorio como en los reactores industriales, y origina una modificación en las expresiones de velocidad de reacción, como se explica en la siguiente sección.

2.3.2 Cambios en la actividad del catalizador durante su vida de operación.

El futuro progreso en catálisis heterogénea y en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos, depende significativamente de la solución a los problemas relacionados con la desactivación del catalizador. Por lo tanto, una descripción cinética completa de las reacciones, incluyendo la desactivación del catalizador, es de primordial importancia.

Actualmente no existen procedimientos científicos que permitan eliminar por completo la desactivación del catalizador. Sin embargo, los estudios cinéticos sistemáticos pueden ser de utilidad para determinar las condiciones que permitan una reducción de tales efectos. Existen varias publicaciones [45-49] donde se explican las causas que originan la desactivación (sinterización, envenenamiento, formación de coque etc.) y su modelamiento. Sin embargo en la práctica resulta poco factible determinar y asignar una causa clara.

Los trabajos de Levenspiel y Butt et al. [referencias mencionadas en 50], quienes introdujeron los conceptos de cinética con desactivación "separable" y "no separable", deben mencionarse como las etapas más importantes para establecer regularidades cinéticas generales de los procesos. A continuación se presenta un breve resumen de estos conceptos.

Para definir la desactivación es necesario comparar varios estados del mismo catalizador, esto generalmente se hace en términos de la actividad, definida como:

$$a = r/r_0 \quad (2.15)$$

donde r_0 y r , son la rapidez de reacción para el catalizador fresco y desactivado, respectivamente, para valores fijos de las variables de proceso.

En general, la rapidez de reacción no sólo es función del tiempo, sino que depende también de la historia pasada del catalizador. Entonces, se puede considerar una forma general para la rapidez de reacción del siguiente tipo:

$$r = r \{ \text{condiciones actuales, historia pasada} \} \quad (2.16)$$

Ahora, si la rapidez de reacción puede expresarse en dos términos separados, uno de los cuales toma en cuenta completamente los efectos de desactivación, tenemos:

$$r = r_0 \{ \text{condiciones actuales} \} q \{ \text{historia pasada} \} \quad (2.17)$$

Introduciendo términos dependientes de la concentración y temperatura, se pueden escribir las siguientes expresiones para la rapidez de la reacción principal, y la variación de la actividad con el tiempo.

$$r = f_1(T) f_2(C) f_3(a) \quad (2.18)$$

$$-\frac{\partial a}{\partial t} = f_1(T) \cdot f_2(C) \cdot f_3(a) \quad (2.19)$$

La mayoría de las investigaciones cinéticas relacionadas con problemas de desactivación se han realizado con esta hipótesis de separabilidad.

Algunos aspectos cinéticos de los procesos acompañados por desactivación del catalizador.

Para cuantificar el efecto de desactivación en las expresiones de velocidad de reacción, se han propuesto básicamente dos métodos:

(1) Los métodos empíricos y semi-empíricos, que relacionan la actividad con el tiempo de operación del catalizador y que corresponden a la cinética "separable" descrita previamente. Como ejemplos de estas formulaciones tenemos a las correlaciones de Voorhies [47].

$$C_c = k t^{0.5} \quad (2.20)$$

donde C_c es la concentración de coque en el catalizador.

Las correlaciones de Wojciechowski [51], también son de este tipo:

$$a = \left(\frac{1}{1 + (n-1) \cdot k \cdot t} \right)^{(1/m-1)} \quad (2.21)$$

Las correlaciones de Szepe y Levenspiel [47], también son empíricas pero cubren todas las formas posibles de desactivación. Se supone una reacción de orden n , con una disminución de la actividad de orden l , dentro de un modelo del tipo ley de potencia.

La principal limitante para este tipo de correlaciones es que no se pueden generalizar, y su aplicación está restringida a las condiciones de operación en las cuales fueron obtenidas.

(2) Un segundo tipo de formulaciones que intentan dar una explicación teórica del fenómeno, se han desarrollado principalmente para cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood, donde ocurre desactivación por formación de coque [48,50]. Algunos esquemas de desactivación basados en mecanismos simples de la formación de precursores de coque, se presentan en [52,53]. Para el caso de catalizadores zeolíticos, algunos aspectos mecanísticos importantes de la desactivación, se presentan en la referencia [54].

Con el objeto de visualizar la complejidad (en cuanto a los mecanismos) de los procesos acompañados por desactivación del catalizador, a continuación se presenta un ejemplo para una reacción sencilla reversible $A \leftrightarrow B$, donde se supone que el coque se forma, ya sea por medio de precursores provenientes de los reactivos, de los productos de la reacción, o por la interacción de los intermediarios con los componentes gaseosos de la reacción. En la Tabla 2.2 se presentan algunos de estos esquemas [50] junto con las expresiones para la rapidez de reacción y la rapidez de envenenamiento del catalizador.

Como se aprecia en la Tabla 2.2, los mecanismos de formación de coque pueden diferir substancialmente aún para una reacción tan simple. Además, los precursores de coque pueden originarse ya sea directamente de diferentes intermediarios o por la interacción de los intermediarios con los reactivos de la fase gas. Por otro lado, se observa que las velocidades de formación de coque son diferentes en todos los casos, debido a que en las expresiones se incluyen diferentes funciones de la conversión. Esto indica la presencia de diferentes mecanismos para la formación de coque. El análisis muestra que al incrementarse la conversión, la rapidez de

formación de coque deberá incrementarse para los mecanismos descritos por los esquemas (3) y (6), y esta deberá disminuir para los otros mecanismos. Entonces, la dirección de cambio en la rapidez de formación de coque con el incremento de la conversión, puede indicar algún tipo de mecanismo para la formación de coque. Las expresiones presentadas en la Tabla 2.2 para las velocidades de la reacción principal y para la de formación de coque (por diferentes mecanismos), corresponden al modelo de cinética "no-separable"

Tabla 2.2 Mecanismos de formación de coque que acompañan a la reacción $A \leftrightarrow B$ y su descripción cinética correspondiente [50].

Esquema	Mecanismo	Rapidez de reacción	Rapidez de envenenamiento
(1) Paralelo	$A + Z \rightarrow [AZ] \rightarrow [BZ] \rightarrow B + Z$ \downarrow $(PZ) \rightarrow \text{Coque}$	$\frac{k_2(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$	$\frac{k_2 K_4(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$
(2) Paralelo-Paralelo	$A + Z \rightarrow [AZ] \rightarrow [BZ] \rightarrow B + Z$ \downarrow $(PZ) \rightarrow \text{Coque}$	$\frac{k_2(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$	$\frac{k_2 K_4 P_0(1-x)^2 \phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$
(3) Paralelo-Consecutivo	$A + Z \rightarrow [AZ] \rightarrow [BZ] \rightarrow B + Z$ \downarrow $(PZ) \rightarrow \text{Coque}$	$\frac{k_2(1-K_6x)(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$	$\frac{k_2 K_4 P_0 x(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$
(4) Consecutivo	$A + Z \rightarrow [AZ] \rightarrow [BZ] \rightarrow B + Z$ \downarrow $(PZ) \rightarrow \text{Coque}$	$\frac{k_2(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$	$\frac{k_2 K_3 K_4(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$
(5) Consecutivo-Paralelo	$A + Z \rightarrow [AZ] \rightarrow [BZ] \rightarrow B + Z$ \downarrow $(PZ) \rightarrow \text{Coque}$	$\frac{k_2(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$	$\frac{k_2 K_3 K_4 P_0(1-x)^2 \phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$
(6) Consecutivo-Consecutivo	$A + Z \rightarrow [AZ] \rightarrow [BZ] \rightarrow B + Z$ \downarrow $(PZ) \rightarrow \text{Coque}$	$\frac{k_2(1-K_5x)(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$	$\frac{k_2 K_3 K_4 P_0 x(1-x)\phi}{K_1 + (1+K_3)(1-x)}$

Nota: ϕ = fracción de sitios activos libres en la superficie catalítica.

El breve tratamiento realizado anteriormente acerca de las formulaciones de la cinética de reacción con desactivación, tiene el objetivo de resaltar la importancia del fenómeno de la desactivación del catalizador en los procesos catalíticos. Se debe tomar conciencia de que en el modelado de reactores catalíticos, frecuentemente resulta necesario disponer de un modelo cinético con desactivación, para reproducir satisfactoriamente el comportamiento del reactor.

2.3.3 Fenómenos de transporte interfase-intrafase.

El problema a tratar en esta sección, es el cálculo de la velocidad de reacción efectiva o total (r_p), la cual se debe cuantificar para construir los modelos pseudo-heterogéneos.

Como se explicó anteriormente, para lograr este objetivo es necesario evaluar los gradientes de composición y temperatura en la interfase fluido-sólido, y con esto conocer las condiciones en la superficie catalítica (C_s , T_s). Para evaluar los gradientes intrafase se resuelven las ecuaciones de reacción-difusión para el catalizador poroso, y con los perfiles generados de composición y temperatura se calculan los factores de eficiencia por reacción (η). El modelo de reacción-difusión para el catalizador poroso se presenta en la Tabla 2.3, en donde se puede apreciar que los gradientes en la interfase se consideran en el modelo a través de las condiciones de frontera.

En las ecuaciones presentadas en la Tabla 2.3 Y_i y T se refieren a las fracciones mol y temperatura en el interior de la partícula de catalizador; mientras que Y_b y T_b son las condiciones en la fase fluida.

La estructura interna porosa del catalizador se introduce en el modelo a través de la difusividad efectiva (D_e), la cual está relacionada a la difusividad molecular y a la de Knudsen por medio de la ecuación de Bosanquet [55].

$$D_e = \frac{\epsilon_p}{\tau(1/D_{AB} + 1/D_k)} \quad (2.22)$$

En la ecuación anterior ϵ_p es la fracción vacía en el catalizador y τ es el factor de tortuosidad, el cual corrige el hecho de que los poros no estén orientados a lo largo de la normal, desde la superficie al centro. Existen varios modelos para la estructura de poros, los cuales se utilizan para calcular D_e ; estos modelos pueden consultarse en varias referencias [1,2,5]. Las correlaciones utilizadas para calcular la difusividad molecular (D_{AB}) y la difusividad de Knudsen (D_k) se presentan en el apéndice A.

Como se mencionó previamente, la solución de las ecuaciones (2.23 a y b) generan los perfiles de temperatura y concentración en el interior del sólido y cuantifican los gradientes en la interfase. Existen varias publicaciones referentes a la solución de este tipo de ecuaciones, la mayoría de las cuales resuelven el modelo en estado estacionario con el método de colocación ortogonal [56,57]. Sin embargo, Hofmann [6] propone la solución del modelo dinámico (que se obtiene al adicionar el término dependiente del tiempo a las ecuaciones (2.23)) utilizando también el método de colocación ortogonal. La diferencia en cuanto a su solución (después de aplicar el método de colocación ortogonal) es que para el caso del modelo en estado estable se obtiene un sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales difícil de resolver, en tanto que el modelo dinámico da origen a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias cuya solución presenta un menor grado de dificultad. Debido a las ventajas en la solución numérica de este último modelo, para el caso de sistemas de reacción complejos se consideró como una alternativa la solución del modelo dinámico utilizando el paquete PDECOL [43], y comparada contra la solución del modelo en estado estacionario utilizando el método de colocación ortogonal [58], se encontró una solución más eficiente en términos de tiempo de cómputo. En el apéndice D se presenta un resumen de los métodos matemáticos empleados.

Tabla 2.3. Modelo para el transporte interfase-intrfase.

Modelo	Condiciones de frontera
<p><i>Balace de materia</i></p> $\frac{d^2 Y_j}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY_j}{dX} + \delta_j \cdot R_j = 0 \quad (2.23a)$	$X = 0$ $\frac{dY_j}{dX} = 0$ $\frac{dT}{dX} = 0$ $X = 1$ $Y_j + \frac{1}{Bim_j} \frac{dY_j}{dX} = Yb_j$ $T + \frac{1}{Bih} \frac{dT}{dX} = Tb$
<p><i>Balace de energia</i></p> $\frac{d^2 T}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dT}{dX} + \gamma \sum_{i=1}^M r_i (-\Delta H_i) = 0 \quad (2.23b)$	
<p><i>Parámetros:</i></p> $X = \frac{r}{R_p} \quad ; \quad R_j = \sum_{i=1}^M v_{ij} \cdot r_i$	
$\delta_j = \frac{R_p^2 \cdot \rho_p}{D_{ej} \cdot C_T} \quad \gamma = \frac{\rho_p \cdot R_p^2}{k_c}$	
$Bim_j = \frac{R_p \cdot km_j}{D_{ej}} \quad Bih = \frac{R_p \cdot h}{k_c}$	

Una vez resuelto el modelo y por lo tanto conociendo los perfiles de temperatura y concentración en el catalizador, el siguiente paso consiste en calcular los factores de eficiencia η_i , para cada una de las M reacciones.

De la definición del factor de eficiencia tenemos:

$$\eta_i = \frac{\frac{1}{V_p} \int_0^{V_p} r_i(C, T) dV_p}{r_i(C_s, T_s)} \quad (2.24a)$$

Para una partícula esférica de radio R_p , los factores de eficiencia se pueden expresar en términos de las variables de trabajo como:

$$\eta_i = \frac{3 \cdot \int_0^1 r_i(Y_j, T) \cdot X^2 dX}{r_i(Y_{sj}, T_s)} \quad (2.24b)$$

donde $X = r/R_p$

La integral de la ecuación (2.24b) se calculó numéricamente utilizando cuadratura gaussiana [59] (ver el apéndice D).

Con el cálculo de los factores de eficiencia (η_i) y las condiciones en la superficie catalítica (C_{s_i} , T_s), se puede evaluar la velocidad de reacción efectiva para las M reacciones involucradas, y finalmente introducirlas en el modelo del reactor (Tabla 2.1).

2.4 Estrategia para la solución de los modelos.

Uno de los propósitos de esta tesis consiste en plantear los modelos de tal forma que resulten útiles para diferentes sistemas catalíticos y que sea factible ejecutarlos en computadoras personales (PC). Debido a esto se consideró conveniente emplear métodos matemáticos generales para resolver los sistemas de ecuaciones resultantes.

Los programas desarrollados para resolver los modelos se organizaron por módulos (ver el apéndice C), de tal forma que cada subprograma realiza una función específica. Los métodos matemáticos empleados para resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (modelo unidimensional) o parciales (modelo bidimensional), son capaces de resolver un número no restringido de ecuaciones, la única limitante la impone la capacidad de memoria de la computadora. Al modelo del reactor se le adicionan las subrutinas para el cálculo de las resistencias interfase-intrafase, acopladas con una subrutina donde se evalúan los factores de eficiencia para cada una de las reacciones involucradas. Para el caso de los modelos pseudo-homogéneos, estas subrutinas realizan las siguientes simplificaciones:

1. Consideran que las condiciones en la superficie catalítica (C_{s_i} , T_s) son iguales a las del fluido global (C_{b_i} , T_b).
2. Hacen la suposición de que no existen resistencias internas a la transferencia de masa y calor ($\eta_i=1$, $i=1,\dots,M$).

Adicionalmente, con las siguientes modificaciones a los programas resulta factible analizar diferentes sistemas catalíticos:

1. Modificar la subrutina que describe la cinética del proceso.
2. Introducir los datos de componentes puros para el cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte (T_c , P_c , c_p , etc.).
3. Suministrar las condiciones de operación y los parámetros del reactor y catalizador.

Para el caso de los modelos pseudo-heterogéneos se adoptó un método de solución secuencial, como se describe en la Figura 2.2.

El cuerpo central de los modelos lo constituyen los sistemas de ecuaciones (2.12) y (2.13), los cuales deben evaluarse continuamente durante el proceso de integración. Para integrar dichas ecuaciones es necesario conocer los términos de velocidad de reacción global (r_{p_i}), con los cuales se establecen los balances para cada componente (R_j). Para calcular estos términos se dispone de valores de composición y temperatura en el fluido global; con estos datos es posible evaluar las condiciones en la superficie externa del catalizador y los perfiles de concentración y temperatura en el interior de la partícula de catalizador utilizando el modelo de reacción-difusión (ecs. 2.23).

Posteriormente se calcula el factor de eficiencia (η_i) para cada reacción, utilizando la ecuación (2.24b), y con esto se puede evaluar la velocidad de reacción global y los balances por componente.

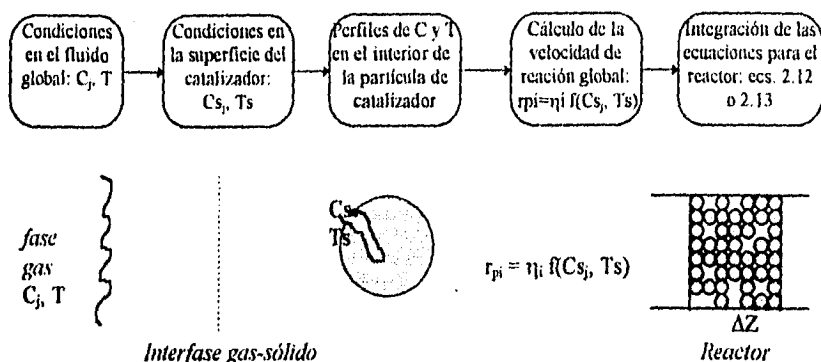


Figura 2.2 Secuencia de cálculo para los modelos pseudo-heterogéneos.

2.5 Problemas numéricos.

Uno de los problemas numéricos que resultaron más difíciles de resolver, fueron las ecuaciones para el sólido (ecs. 2.23). Para el caso de reacciones complejas que involucran varios componentes, la solución de estas ecuaciones requiere de gran capacidad de memoria; ya que los sistemas de ecuaciones algebraicas que resultan de su discretización, además de ser no-lineales pueden llegar a ser muy grandes, dependiendo del número de componentes y los puntos de colocación que se requieran para obtener la precisión deseada. Para los problemas considerados en este trabajo, se comprobó que utilizando cinco puntos de colocación interiores, se obtenía básicamente la misma solución que para el caso donde el número de puntos se duplicaba.

La solución de los modelos se apoyó de forma importante en un paquete de subrutinas de métodos matemáticos que se describen en la referencia [60]. Un resumen de estos métodos se presenta en el apéndice D.

Referencias

1. Carberry, J. J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, 1976.
2. Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd. ed., John Wiley and Sons, 1990.
3. Froment, G.F.; Hofmann, H. *Design of fixed-bed Gas-solid Catalytic Reactors*, in *Chemical Reaction and Reactor Engineering*, J.J. Carberry and A. Varma (Ed.), Marcel Dekker N.Y., 1986.
4. Westerterp, K.R.; Van Swaaij, W.P.M.; Beenackers, A.A.C. *Chemical Reactor Design and Operation*, John Wiley and Sons, 1987.
5. Smith, J.M. *Chemical Engineering Kinetics*, 3a. ed., McGraw-Hill, N.Y. 1981.
6. Hofmann, H. *Ger. Chem. Eng.* 1979, 2, 258.
7. Frey de Azevedo, S.; Romero-Ogawa, M.A.; Wardle, A.P. *Chem. Eng. Res. Des.* 1990, vol. 68, part A, 483.
8. Doraiswamy, L.K.; Sharma, M.M. *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design*, vol. 1, John Wiley and Sons, 1984.
9. Hlavacek, V.; Votruba, J., 1977, *Steady state operation of fixed-bed reactor and monolithic structures*, in *Chemical Reactor Theory-A review* (Edited by L. Lapidus and N.R. Amundson), Prentice-Hall, New Jersey.
10. Karanth, N.G.; Hughes, R. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1974, 9(2), 169-208.
11. Hlavacek, V. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1970, vol. 62, No. 7, 8-26.
12. Carberry, J.J., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1974, 10, 221.
13. Froment, G.F. *ACS Adv. Chem. Series*, 1972, 1, 109.
14. Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*, Wiley N.Y., 1970.
15. De Wasch A.P.; Froment G.F., *Chem. Eng. Sci.*, 1971, vol. 26, pp. 629-634.
16. Gardini, L.; Servida, A.; Morbidelli, M.; Carra, S. *Chem. Eng. Comm.* 1987, 43, 85.
17. Elkanzi, E.M.; Aly, S. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-2, 1992*.
18. Sapre, A.V.; Krambeck, F.J. (Ed.) *Chemical Reactions in Complex Mixtures*, Van Nostrand Reinhold N.Y., 1991.
19. Fuzzeland, R.M.; Grievink, J.; Valentijn, M.C.; Schinkel, W.M.M. *Computer Applications in Chemical Engineering*, H.Th. Bussemaker and P.D. Iedema (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990.
20. Salmi, T.; Warna, J.; Lunden, P.; Romanainen, J. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-1, ESCAPE-1*, R. Gani (Ed.), Elsinore Denmark, 1992.
21. Borkink, J.G.H.; Borman, P.C.; Westerterp, K.R., *Chem. Eng. Comm.* 1993, vol.121, pp. 135-155.
22. Borkink, J.G.H.; Westerterp, K.R., *Chem. Eng. Sci.*, 1992, 47,2337.
23. Legawiec, B.; Ziolkowski, D., *Chem. Eng. Sci.*, 1994, 49, 2513.
24. Dixon, A.G. *Chem. Eng. Comm.* 1989, 71, 217.
25. Bos, A. N. R.; Van de Beld, L.; Martens, H.J.; Westerterp, K.R., *Chem. Eng. Comm.* 1993, vol. 121, p. 55.
26. Papageorgiou, J.N.; Froment, G.F. *Chem. Eng. Sci.*, 1995, vol. 50, no. 19, pp. 3043-3056.
27. Windes, L.C.; Schwedock, M.J.; Ray, W.H. *Chem. Eng. Comm.* 1989, vol.78, pp. 1-43 y 45-71.
28. Sharma, R.K.; Cresswell, D.L.; Newson, E.J. *AIChE J.* 1991, vol. 37, No. 1, 3947.
29. Kulkarni, B.D.; Doraiswamy, L.K. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1980, 22 (3), 431-483.
30. Odendaal, W.; Gobie, W.; Carberry, J.J. *Chem. Eng. Comm.* 1987, vol. 58, pp. 37-62.
31. Young, L.C.; Finlayson, B.A. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1973, 12, 412.
32. Vortmeyer, D.; Schaeffer, D.J. *Chem. Eng. Sci.* 1974, 29, 485.
33. Dixon, A.G.; Cresswell, D.L. *AIChE J.* 1986, 32, 809.
34. Novy, R.A.; Davis, H.T.; Scriven, L.E. *Chem. Eng. Sci.* 1990, 45, No. 6, 1515-1524.
35. Novy, R.A.; Davis, H.T.; Scriven, L.E. *Chem. Eng. Sci.* 1991, 46, 57-68.
36. Novy, R.A.; Davis, H.T.; Scriven, L.E. *Chem. Eng. Sci.* 1991, 46, No.7, 1725-1737.
37. Mears, D.E. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.* 1971, 10, 541.
38. Khanna, R.; Seinfeld, J.H. Mathematical modelling of packed bed reactors: numerical solutions and control model development, *Advances in Chemical Engineering*, vol.13, 113-191, 1987.
39. Forsythe, G.E.; Malcolm, M.; Moler, C.B. *Computer Methods for Mathematical Computations* Prentice-Hall, 1977.
40. De Wash, A.P.; Froment, G.F. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 567.
41. Pirkle, J.C.; Wachs, I.E. *Chemical Engineering Progress*, 1987, August, 29-34.
42. Garcia-Ochoa, F.; Lenz, M.; Emig, G.; Hofmann, H. *Chemiker-Zeitung* 1981, 105, No.12, 349-354.

43. Madsen, N.K.; Sincovec, R.F. *ACM Transactions on Mathematical Software* 1979, vol.5, No.3.
44. Carberry J.J.; White, D., 1969, *Ind. Eng. Chem.* 61, 27.
45. Petersen, E.E.; Bell, A.T. (Ed.) *Catalyst Deactivation*, M. Dekker, N.Y., 1987.
46. Hegedus, L.L.; McCabe, R.W. *Catalyst poisoning*, M. Dekker, N.Y., 1984.
47. Forzatti, P.; Buzzi-Ferraris, G.; Morbidelli, M.; Carra, S. *Int. Chem. Eng.*, 1984, vol.24, No.1.
48. Froment, G.F. *Catalyst Deactivation by Coking*, Proc. 6th Int. Congr. Catal., vol.1, Chemical Society, London, 1976.
49. Ponzi, E.N.; González, M.G. *Kinetics and Mechanisms of Catalytic Deactivation* in N. Chermisinoff (Ed.), *Handbook of Heat and Mass Transfer Operations*, vol.II, Gulf Publ. Co., Houston, 1986.
50. Kumbilieva, K.; Kiperman, S.L.; Petrov, L. *Kinetics and Catalysis*, 1995, vol. 36, No. 1, 73-79.
51. Wojciechowski, B. *W. Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1974, 9, pp. 79.
52. Wolf, E.E.; Petersen, E.E. *J. Catal.* 1977, vol. 46, No. 2, p. 190.
53. Wolf, E.E.; Petersen, E.E. *J. Catal.* 1977, vol. 47, No. 1, p. 28.
54. Bhatia, S.; Beltramini, J.; Do, D.D. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1989-1990, 31(4), 431-480.
55. Satterfield, N. C. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press, 1970.
56. Christiansen, L.J.; Jarvan, J.E. *Transport Restrictions in Catalyst Particles with several Chemical Reactions*, in De Lasa (Ed.), *Chemical Reactor Design and Technology*, NATO ASI series E, 1986.
57. Finlayson, B.A. *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, 1980.
58. Ascher, U.; Christiansen, J.; Russell, R. D. *ACM Transactions on Mathematical Software*, vol.7, No.2, 1981.
59. Conte, S.D.; de Boor, C. *Elementary Numerical Analysis: An Algorithmic Approach* 3d. ed., McGraw-Hill, New York, 1980.
60. Calderon, A. *BIBDAN, Subrutinas Básicas de análisis numérico*, Manual No.6, IIMAS, UNAM, abril, 1992.

APLICACIONES DE LOS MODELOS PARA EL REACTOR CATALÍTICO GAS-SÓLIDO

En este capítulo se utilizarán los modelos matemáticos para el reactor gas-sólido presentados anteriormente, para realizar el estudio de dos sistemas catalíticos importantes, tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial. El primer ejemplo es la isomerización de xilenos en fase vapor sobre un catalizador bifuncional del tipo Pt/SiO₂-Al₂O₃. Con el modelo unidimensional pseudo-heterogéneo se llevó a cabo la simulación del reactor industrial para este proceso y posteriormente se realizó un análisis de sensibilidad paramétrico. El segundo ejemplo es la producción de anhídrido maléico a partir de n-butano sobre un catalizador de óxido de vanadio (PVO). Para este sistema se dispone de datos cinéticos reportados en la literatura. Este es un ejemplo interesante para el estudio del reactor bidimensional, ya que involucra a un sistema exotérmico con gradientes de temperatura apreciables en la dirección radial. Para este sistema se estudió el comportamiento de un reactor de planta piloto y los resultados se compararon contra datos reportados en la literatura. Finalmente se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso.

3.1 Isomerización de xilenos en fase vapor.

La isomerización de xilenos es un proceso importante a nivel industrial y su producto principal, el para-xileno, se utiliza como intermediario en la industria de los polímeros. La mezcla de los isómeros (orto, meta y para) xilenos, se obtiene del reformado catalítico de la nafta de petróleo, de esta mezcla se separan por cristalización los isómeros orto y para, mientras que el residuo que contiene principalmente m-xileno, se isomeriza en un reactor catalítico de lecho fijo [1].

Originalmente la isomerización en fase vapor se llevaba a cabo utilizando un catalizador amorfo a base de sílica-alúmina [2-5], pero en años recientes se ha decidido cambiar a un catalizador a base de zeolita, ya que se ha encontrado un aumento en el rendimiento y selectividad de p-xileno utilizando este tipo de catalizadores. Entre los catalizadores zeolíticos, la mordenita [6-8] y la zeolita ZSM-5 [9-13], se han estudiado ampliamente.

El cambio del tipo de catalizador en una planta industrial frecuentemente obliga a modificar las condiciones de operación del reactor. En vista de la complejidad del sistema de reacciones para este proceso, resulta necesario conocer la influencia de las variables de proceso sobre el comportamiento global del reactor. Este estudio puede llevarse a cabo bien experimentalmente o bien utilizando un modelo matemático. Un estudio experimental con este objetivo se realizó anteriormente utilizando un catalizador a base de Pt/H-mordenita [14]. En esta tesis se emplearán los modelos matemáticos para estudiar el comportamiento del reactor con respecto a diferentes parámetros de operación.

I. Termodinámica del proceso.

La mayoría de los procesos de isomerización están controlados por el equilibrio termodinámico, el cual es una función de la temperatura. El equilibrio involucra a los tres isómeros, y en los procesos donde se encuentra presente el etilbenceno, este también se incluye en el equilibrio. La concentración de equilibrio del m-xileno es mayor que la del isómero orto, debido a la menor entropía del último, la cual es originada por una restricción en la rotación de los grupos metilo. El isómero para también posee una entropía menor, debido a su mayor simetría.

En la Tabla 3.10 se presenta la composición en el equilibrio de los tres isómeros a diferentes temperaturas; como se puede observar, la isomerización a temperaturas bajas produce más p-xileno y la composición en el equilibrio se modifica sólo ligeramente con la temperatura.

Tabla 3.10 Composición de los isómeros en el equilibrio a diferentes temperaturas [3].

T(K)	Fracción mol		
	o-xileno	m-xileno	p-xileno
663	0.239	0.525	0.236
683	0.242	0.523	0.235
703	0.244	0.521	0.235
723	0.247	0.519	0.234
743	0.249	0.518	0.233
763	0.251	0.517	0.232

II. Cinética del proceso.

En la literatura se han propuesto algunos modelos para describir la cinética de este proceso, principalmente para el catalizador a base de Pt/SiO₂-Al₂O₃ [3-5,15]. El sistema de reacciones consiste de reacciones de isomerización, las cuales pueden representarse por medio de un sistema triangular reversible entre los tres isómeros, o bien, un sistema consecutivo sin conversión directa de o-xileno a p-xileno [9]. En la Figura 3.10 se presenta el esquema consecutivo junto con reacciones laterales de dismutación e hidrogenólisis para los tres isómeros.

Las reacciones de dismutación (reacción bimolecular entre dos isómeros) dan como productos trimetilbencenos (TMB) y tolueno (Tol). Además de estos productos, en varios estudios [5,11] se ha podido detectar la presencia de ligeros, benceno y productos pesados (C₉+). A estos últimos se les reconoce como precursores de coque, el cual constituye la causa principal en la desactivación del catalizador [5,16].

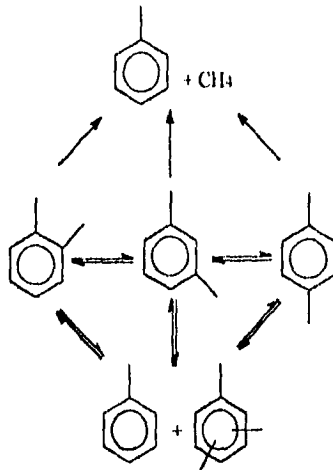


Figura 3.10 Sistema de reacciones para el proceso de isomerización de xilenos en fase vapor.

El sistema de reacciones que se llevan a cabo en este proceso es muy complejo, lo cual hace que el estudio de su cinética sea difícil y se requiera de un programa experimental extenso, como lo proponen Orr et al. [5]. En una publicación reciente [15] se reporta un modelo cinético, con el cual es posible reproducir los resultados experimentales para este proceso utilizando un catalizador a base de $Pt/SiO_2-Al_2O_3$. El modelo completo se presenta en la Tabla 3.11, junto con sus respectivos parámetros cinéticos. Este modelo cinético se utilizará en la siguiente sección para realizar la simulación del reactor para este proceso.

III. Simulación del reactor industrial para el proceso de isomerización de xilenos.

En esta sección se llevará a cabo la simulación del comportamiento de un reactor industrial para el proceso de isomerización de xilenos, utilizando un modelo unidimensional pseudo-heterogéneo para el reactor, y el modelo cinético de la Tabla 3.11. En vista de que se dispone de datos de la planta de isomerización de xilenos de Cosoleacaque (PEMEX) y algunos datos de la literatura [15], se desea comparar los resultados que predice el modelo y los valores reales del reactor industrial. Posteriormente se realizará un análisis de sensibilidad paramétrico con este modelo.

En la Tabla 3.12 se resumen las características del reactor y catalizador empleadas para las simulaciones, y en la Tabla 3.13 se presentan las condiciones de operación así como la composición y condiciones a la salida del reactor para tres corridas diferentes. La operación del reactor se consideró adiabática y además se tomó en cuenta la caída de presión en el reactor.

Tabla 3.11 Modelo cinético para el proceso de isomerización de xilenos en fase vapor [15].

i	Reacción	Expresión de velocidad	Parámetros cinéticos
1	$p-X \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} m-X$	$r_1 = \frac{k_1 K_p P_p - k_2 K_m P_m}{(1 + K_o P_o + K_m P_m + K_p P_p)}$	$k_1 = 2.49 \times 10^5 \exp(-20.0/RgT)$ $k_2 = 7.44 \times 10^5 \exp(-22.8/RgT)$
2	$o-X \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} m-X$	$r_2 = \frac{k_3 K_o P_o - k_4 K_m P_m}{(1 + K_o P_o + K_m P_m + K_p P_p)}$	$k_3 = 7.55 \times 10^4 \exp(-17.4/RgT)$ $k_4 = 3.56 \times 10^5 \exp(-22.3/RgT)$
3	$p-X + H_2 \xrightarrow{k_5} T + CH_4$	$r_3 = k_5 P_p P_{H_2}$	$k_5 = 3.06 \times 10^2 \exp(-20.0/RgT)$
4	$o-X + H_2 \xrightarrow{k_6} T + CH_4$	$r_4 = k_6 P_o P_{H_2}$	$k_6 = 2.17 \times 10^3 \exp(-20.0/RgT)$
5	$m-X + H_2 \xrightarrow{k_7} T + CH_4$	$r_5 = k_7 P_m P_{H_2}$	$k_7 = 1.58 \times 10^3 \exp(-20.0/RgT)$
6	$EB \xrightarrow{k_8} \begin{cases} 0.32(o-X) \\ 0.47(m-X) \\ 0.21(p-X) \end{cases}$	$r_6 = k_8 P_{EB}$	$k_8 = 5.15 \times 10^3 \exp(0.11/RgT)$
7	$EB \xrightarrow{k_9} C_{11}H_4 + T$	$r_7 = k_9 P_{EB}$	$k_9 = 1.65 \times 10^5 \exp(-20.0/RgT)$
8	$2(p-X) \xrightleftharpoons[k_{11}]{k_{10}} T + TMB$	$r_8 = k_{10} P_p^2 - k_{11} P_T P_{TMB}$	$k_{10} = 1.24 \times 10^4 \exp(-20.0/RgT)$ $k_{11} = 7.44 \times 10^5 \exp(-22.8/RgT)$
9	$2(o-X) \xrightleftharpoons[k_{13}]{k_{12}} T + TMB$	$r_9 = k_{12} P_o^2 - k_{13} P_T P_{TMB}$	$k_{12} = 1.78 \times 10^4 \exp(-17.4/RgT)$ $k_{13} = 3.56 \times 10^5 \exp(-22.3/RgT)$
10	$2(m-X) \xrightleftharpoons[k_{15}]{k_{14}} T + TMB$	$r_{10} = k_{14} P_m^2 - k_{15} P_T P_{TMB}$	$k_{14} = 5.5 \times 10^3 \exp(-22.5/RgT)$ $k_{15} = 5.5 \times 10^4 \exp(-22.5/RgT)$
11	$2(T) \xrightarrow[k_{16}]{k_{16}} \begin{cases} 0.5(o-X) \\ 0.5(p-X) \end{cases} + Bz$	$r_{11} = k_{16} P_T^2$	$k_{16} = 2.0 \times 10^3 \exp(-5.0/RgT)$

Nomenclatura:

o-X, m-X, p-X, T, EB, TMB, Bz = orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, tolueno, etilbenceno, trimetilbenceno y benceno.

P_j = presión parcial del componente j

K_o, K_m, K_p = constantes de adsorción para los isómeros: o-xileno, m-xileno y p-xileno, con los siguientes valores: K_o=0.4767, K_m=1.33, K_p=1.237, en (atm⁻¹).

k_i = A_i exp(-E_a/RgT) = constante de velocidad para la reacción i, con A_i para las reacciones de primer orden en (kgmol/hr kg_{cat} atm); para las reacciones de segundo orden en (kgmol/hr kg_{cat} atm²); y E_a en (kcal/gmol).

Un análisis de los resultados presentados en la Tabla 3.13, nos indica que el modelo en general predice en forma aceptable la composición de los isómeros y la temperatura a la salida del reactor. Se observa una ligera diferencia con respecto a la fracción mol del isómero orto, y también para algunos productos de menor proporción. Los datos de planta para la simulación No. 1 son valores promedio de un periodo de operación del reactor, por lo cual se debe tener precaución al comparar estos resultados, ya que el catalizador se desactiva paulatinamente a medida que transcurre el tiempo de operación. Los datos de planta para las simulaciones 2 y 3, son resultados obtenidos con un catalizador fresco.

En las Figuras 3.11a, b, c se presentan los perfiles de composición, temperatura y presión a lo largo del reactor para la simulación No. 3. En la Figura 3.11a se puede apreciar la forma en que cambia la fracción mol de los tres isómeros con respecto a la longitud del reactor. En esta misma gráfica se hace una comparación entre el modelo pseudo-homogéneo y el pseudo-heterogéneo. Las resistencias internas originan una disminución en la conversión del isómero meta, como consecuencia de la reducción en las velocidades de reacción. Con respecto al isómero para, se puede observar un menor rendimiento a lo largo del reactor. En la gráfica de subproductos (3.11b), se aprecia una disminución en la conversión de etilbenceno y menor producción de compuestos pesados; todo esto originado por las resistencias difusionales.

Al disminuir la velocidad de reacción la generación de calor decrece, y por lo tanto se tiene un menor incremento de temperatura en el reactor, como se puede apreciar en la Figura 3.11c.

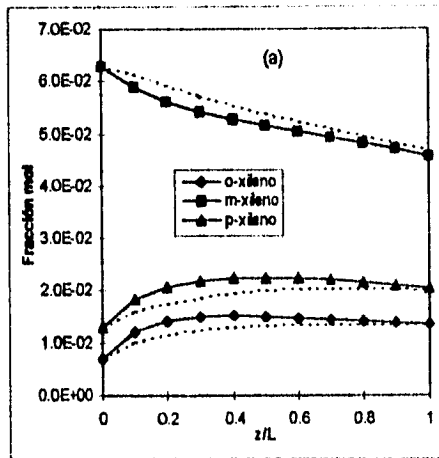


Figura 3.11a Perfiles de composición para los isómeros calculados con los modelos: — pseudo-homogéneo y pseudo-heterogéneo, para la simulación No. 3.

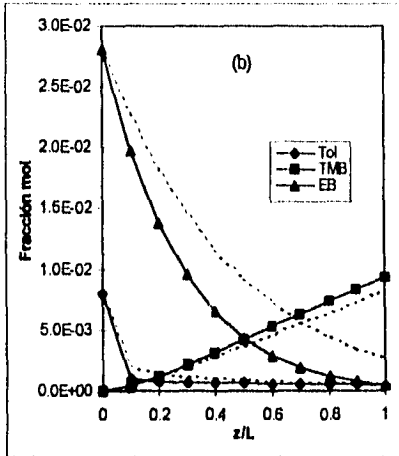


Figura 3.11b Perfiles de composición para los subproductos (simulación No. 3) calculados con los modelos:
 — pseudo-homogéneo
 pseudo-heterogéneo

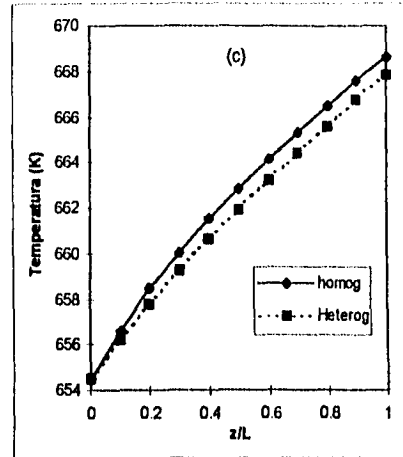


Figura 3.11c Perfil de temperatura en el reactor (simulación No. 3) calculado con los modelos:
 — pseudo-homogéneo
 pseudo-heterogéneo

La forma en que se incluyen las resistencias interfase-intrafase al modelo del reactor para este sistema complejo, se discutió en el capítulo 2. En la Figura 3.11d se presenta en forma gráfica la solución del modelo de reacción-difusión, descrito por el sistema de ecuaciones (2.23), lo cual proporciona los perfiles de concentración y temperatura en la interfase y en el interior de sólido (a $\xi=z/L=0.02$). Para este sistema se encontró que las resistencias externas a la transferencia de masa y calor eran poco importantes; esto se debe al bajo calor de reacción involucrado para este sistema. En esta figura se puede observar que existen gradientes de concentración apreciables en esta zona, y tanto el producto deseado (p-xileno), como el o-xileno, se forman en el interior del catalizador; mientras que el isómero meta y el etilbenceno disminuyen hacia el centro de la partícula de catalizador.

En la Figura 3.11e se grafican los factores de eficiencia a diferentes posiciones axiales del reactor. Se puede observar que para algunas reacciones existe poca variación del factor de eficiencia a lo largo del reactor, en tanto que para las reacciones de isomerización se observaron cambios importantes.

Tabla 3.12 Características del reactor y catalizador utilizadas para las simulaciones.

Reactor	Catalizador
L = 1.0m	Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
$\rho_B = 545.0 \text{ kg/m}^3$	$d_p = 2.625 \times 10^{-3} \text{ m}$
$d_t = 2.606 \text{ m}$	$R_{pore} = 3.5 \times 10^{-7} \text{ cm}$
G = variable	$\tau = 3.8$
$\epsilon = 0.5$	$\rho_p = 1000 \text{ kg/m}^3$
	$\epsilon_p = 0.4$

Tabla 3.13 Condiciones de operación y resultados de las simulaciones para el proceso de isomerización de xilenos.*

Composición	Simulación #1			Simulación #2			Simulación #3		
	Entrada	Salida		Entrada	Salida		Entrada	Salida	
		Planta	Simulación		Planta	Simulación		Planta	Simulación
<i>Fración mol</i>									
o-Xileno	0.0207	0.0163	0.0151	0.0050	0.0160	0.0126	0.0070	0.0160	0.0135
m-Xileno	0.0492	0.0373	0.0376	0.0550	0.0400	0.0410	0.0630	0.0480	0.0470
p-Xileno	0.0106	0.0177	0.0150	0.0100	0.0180	0.0176	0.0130	0.0200	0.0200
Tolueno	0.0000	0.0009	0.0008	0.0100	0.0090	0.0007	0.0080	0.0070	0.0007
TMB	0.0006	—	0.0067	0.0000	0.0000	0.0072	0.0000	0.0000	0.0082
EB	0.0076	0.0067	0.0027	0.0300	0.0230	0.0030	0.0280	0.0240	0.0028
H ₂	0.9091	0.9091	0.9024	0.7420	0.7380	0.7291	0.7090	0.7050	0.6956
CH ₄	0.0000	—	0.0175	0.0300	0.0300	0.0702	0.0440	0.0440	0.0835
Ligeros	0.0021	0.0043	0.0020	0.1180	0.1180	0.1180	0.1280	0.1280	0.1280
T (K)	693.0	703.0	705.615	658.5	671.7	672.3	654.5	667.1	667.8
P (atm)	19.34	—	19.32	13.1	13.0	13.09	13.1	13.0	13.09
F _{HC} (kgmol/hr)	258.408			247.442			262.036		

* Los datos para la simulación #1 corresponden a datos de operación de la planta de isomerización de xilenos de Cosoleacaque (Pemex), en tanto que para las simulaciones 2 y 3, se tomaron de la referencia [15].

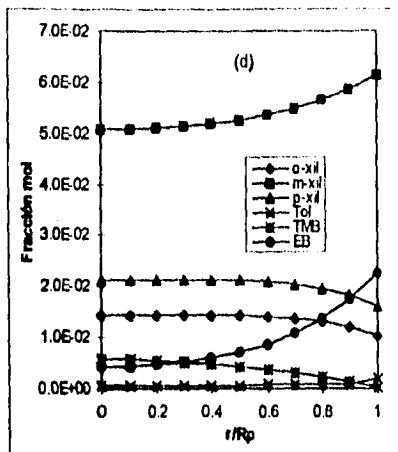


Figura 3.11d Perfiles de composición en el interior de la partícula de catalizador a $z/L=0.02$ (simulación No.3).

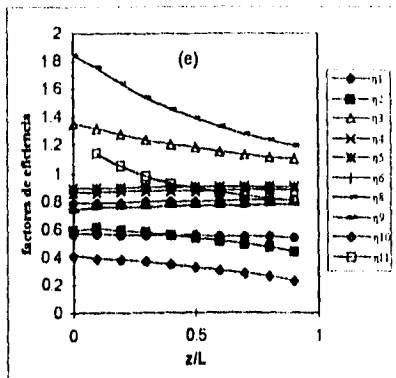


Figura 3.11e Perfiles axiales para los factores de eficiencia η_i , (simulación No.3).

Una aplicación importante del modelo empleado para simular el reactor en el proceso de isomerización de xilenos, consiste en analizar la influencia de diversos parámetros (de operación, cinéticos y de transporte) que afectan de diferente forma el comportamiento del reactor. En la siguiente sección se presenta un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso.

IV. Análisis de sensibilidad paramétrico para el proceso de isomerización de xilenos.

En esta sección se presenta un análisis de sensibilidad paramétrico para el proceso de isomerización de xilenos, empleando el modelo matemático pseudo-heterogéneo para el reactor y el modelo cinético de la Tabla 3.11. Este análisis se enfocará principalmente al efecto de los cambios en las condiciones de operación del reactor, y a la incertidumbre en los parámetros (cinéticos, del reactor y catalizador) empleados.

El vector respuesta seleccionado para analizar este proceso estará constituido por las siguientes variables dependientes:

- Producción de p-xileno, Y_{px} (Kgmol/hr)
- Pérdida de xilenos, L_x (%)
- Conversión de etilbenceno, X_{EB} (%)
- Incremento de temperatura ΔT (K)

En vista de que el producto principal es el p-xileno, una buena medida de la efectividad del proceso es la producción de p-xileno. Mientras que, como una medida de la selectividad se utilizó la pérdida de xilenos (%), la cual se define como la conversión de los isómeros (orto, meta y para)

hacia otros subproductos (tolueno, productos pesados etc.). La conversión de etilbenceno es otro de los objetivos importantes en este proceso. Finalmente, la diferencia de temperatura en el reactor ($T_{in}-T_{out}$) nos indica el comportamiento térmico del proceso.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad para este proceso, tomando como condiciones de operación base, las reportadas en la Tabla 3.13 para la simulación No. 3.

a) Condiciones de operación

Masa velocidad del fluido

Al incrementar la masa velocidad del fluido paralelamente se aumenta el espacio velocidad (WHSV), lo cual trae como consecuencia una reducción en el tiempo de contacto del fluido reaccionante. En el rango de variación mostrado en la Tabla 3.14, se observa un incremento en la producción de p-xileno y una reducción importante en la pérdida de xilenos al disminuir el tiempo de contacto.

Tabla 3.14 Efecto de la masa velocidad del fluido sobre el comportamiento del reactor.

	G=3028.4 (kg/hr m ³)		
	(0.8)G	G	(1.2)G
Y _{pk} (kgmol/hr)	13.67	17.94	22.02
L _x (%)	8.92	3.47	0.14
X _{EB} (%)	94.81	90.12	85.03
ΔT (K)	16.00	13.32	11.45

Los perfiles axiales para la producción de p-xileno y pérdida de xilenos se presentan en la Figura 3.12, a diferentes valores para la masa velocidad del fluido. Se puede apreciar que en la sección inicial del reactor se presenta una ganancia de xilenos, lo cual se debe a la isomerización del etilbenceno, posteriormente a la salida del reactor la pérdida de xilenos empieza a ser importante. A partir de estos resultados se puede concluir que un incremento en la masa velocidad del fluido aumenta la producción de p-xileno y disminuye la pérdida de xilenos.

Temperatura de alimentación

Al incrementar la temperatura de entrada al reactor, la producción de p-xileno disminuye y la pérdida de xilenos aumenta notablemente, al igual que el gradiente de temperatura y la conversión de etilbenceno. Estos resultados son originados por el dominio de las reacciones laterales a temperaturas altas. Los resultados se presentan gráficamente en la Figura 3.13a, donde se observa la producción de p-xileno y la pérdida de xilenos en función de la temperatura de alimentación al reactor.

En la Figura 3.13b se presentan los perfiles axiales de rendimiento de p-xileno y pérdida de xilenos a diferentes temperaturas. Se observa un máximo en la producción de p-xileno y un mínimo en la pérdida de xilenos a una determinada posición axial, los cuales se desplazan hacia la entrada del reactor a medida que se incrementa la temperatura de alimentación.

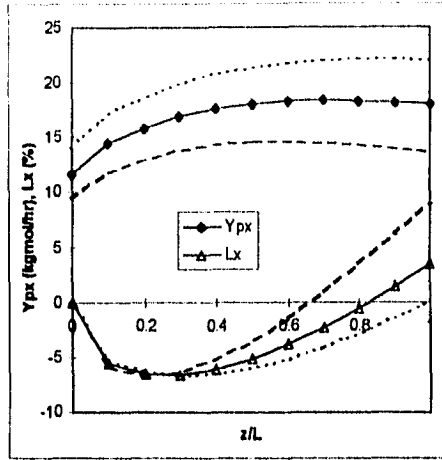


Figura 3.12 Perfiles axiales para el rendimiento de p-xileno (Y_{px}) y pérdida de xilenos (L_x) al variar la masa velocidad del fluido: — G , - - - $(0.8)G$, ···· $(1.2)G$.

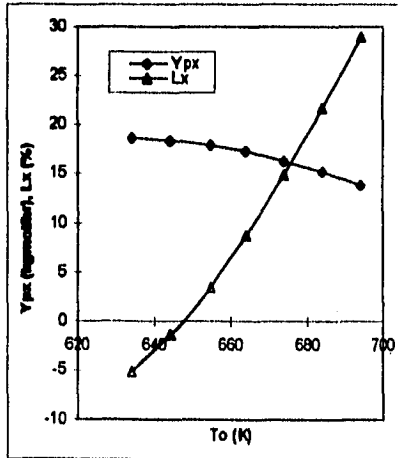


Figura 3.13a Rendimiento de p-xileno (Y_{px}) y pérdida de xilenos (L_x), en función de la temperatura de alimentación al reactor.

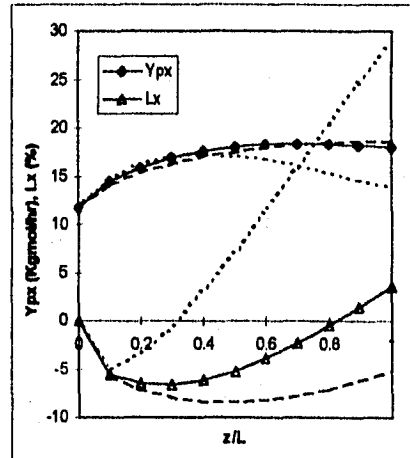


Figura 3.13b Perfiles axiales para el rendimiento de p-xileno (Y_{px}) y pérdida de xilenos (L_x) a diferentes valores de la temperatura de alimentación. — 654.5 K, - - - 634 K, ···· 694 K.

Presión de operación

La presión de operación del reactor afecta de manera importante tanto la producción de p-xileno como la pérdida de xilenos. En la Figura 3.14a se aprecia que existe un máximo en la producción de p-xileno a una presión de 9 atm, mientras que a presiones mayores empiezan a dominar las reacciones laterales, las cuales generan una considerable pérdida de xilenos.

En la Figura 3.14b se observa un incremento tanto de la temperatura a la salida del reactor, como de la conversión de etilbenceno con el incremento en la presión de operación.

En la Figura 3.14c se presentan los perfiles axiales para la producción de p-xileno y pérdida de xilenos a diferentes valores de la presión de operación del reactor. Se observa un desplazamiento del máximo rendimiento de p-xileno a medida que se incrementa esta variable de operación. Con respecto a la pérdida de xilenos, se observa un mínimo que también se desplaza al variar la presión, y esto da como resultado que a presiones altas resulte benéfico reducir el tiempo de contacto del fluido reaccionante.

Relación H_2/HC

La relación H_2/HC no tiene un efecto muy importante sobre la producción de p-xileno, como se observa en la Figura 3.15. Sin embargo, la pérdida de xilenos decrece inicialmente con el aumento del flujo de hidrógeno y además, esta variable es de especial importancia ya que con relaciones altas de H_2/HC , se prolonga el tiempo de vida del catalizador.

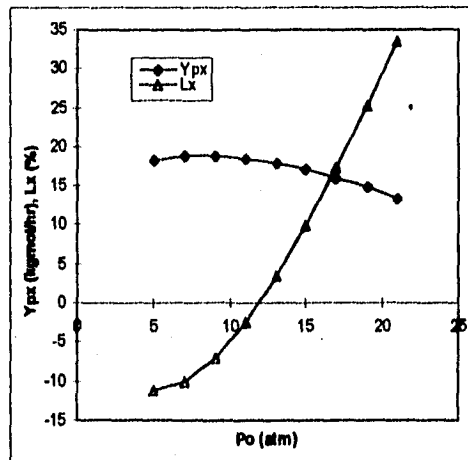


Figura 3.14a Efecto de la presión de operación sobre la producción de p-xileno (Y_{px}) y la pérdida de xilenos (L_x).

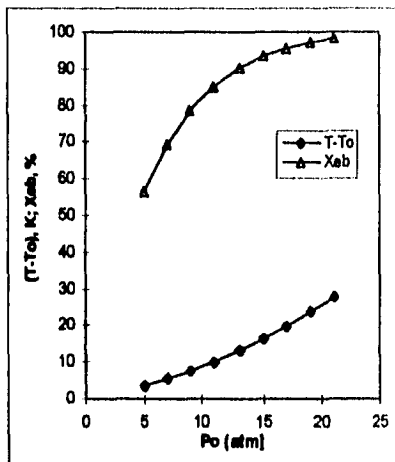


Figura 3.14b Efecto de la presión de operación sobre el incremento de temperatura y la conversión de etilbenceno (Xcb).

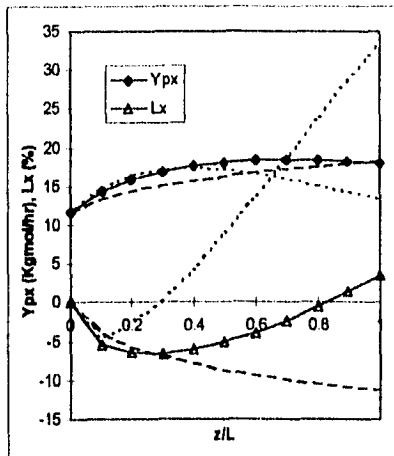


Figura 3.14c Perfiles axiales para la producción de p-xileno (Ypx) y pérdida de xilenos (Lx):
 — 13.1 atm, - - 5 atm, ···· 21 atm.

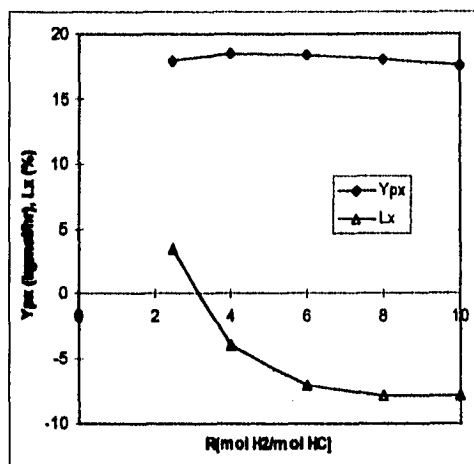


Figura 3.15 Influencia de la relación H₂/HC sobre la producción de p-xileno (Ypx) y la pérdida de xilenos (Lx).

Composición de la alimentación

La sensibilidad del modelo a cambios en la composición de la alimentación al reactor se analiza en la Tabla 3.15. Para realizar este estudio se incremento de forma independiente en 5% mol la cantidad de cada isómero (orto, meta, para y etilbenceno) manteniendo constante el porcentaje total de los isómeros en la carga.

Tabla 3.15 Respuesta del modelo ante el cambio en la composición de la carga al reactor.

	Referencia	+5% o-xileno	+5% m-xileno	+5% p-xileno	+5% Etilbenceno
% mol normalizado					
o-xileno	6.31	11.31	5.58	5.95	5.88
m-xileno	56.75	53.73	61.76	53.54	52.96
p-xileno	11.71	11.09	10.36	16.71	10.93
etilbenceno	25.22	23.88	22.31	23.79	30.22
Y _{px} (kgmol/hr)	17.94	17.56	18.01	18.66	17.52
L _x (%)	3.47	6.14	5.48	4.40	-0.68
ΔT (K)	13.32	13.00	13.11	13.08	13.83
X _{EB}	90.12	90.13	90.15	90.13	90.25

De los resultados presentados anteriormente se observa que, tanto la producción de p-xileno como la conversión de etilbenceno y el incremento de temperatura en el reactor, no se ven afectadas apreciablemente con los cambios en la composición de la carga; mientras que la pérdida de xilenos se favorece con una mayor concentración de o-xileno y en cambio se obtiene una ganancia de xilenos al incrementar el contenido de etilbenceno, lo cual se debe a la producción de isómeros a partir de etilbenceno.

b) Parámetros cinéticos.

Experimentalmente se ha observado [14] que para este proceso el catalizador se desactiva paulatinamente con el tiempo de operación del reactor, lo cual trae cambios importantes tanto en el rendimiento como en la selectividad del proceso. En algunos estudios [14,16] se ha observado que la desactivación del catalizador afecta principalmente los sitios activos donde se llevan a cabo las reacciones laterales. Datos experimentales que confirman este resultado se presentan en la Figura 3.16. En esta figura se observa que la pérdida de xilenos decrece con el tiempo de vida del catalizador, lo cual indica que los sitios donde ocurren las reacciones laterales se desactivan más rápido que aquellos donde ocurren las reacciones de isomerización.

Con el objeto de simular el comportamiento del reactor cuando el catalizador se desactiva gradualmente, se variaron los factores pre-exponenciales para las reacciones laterales (hidrogenólisis y dismutación de xilenos) en ± 10 y $\pm 20\%$. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 3.16. Se puede apreciar como a medida que se reduce la actividad del

catalizador, la producción de p-xileno aumenta ligeramente y tanto la pérdida de xilenos como el ΔT en el reactor, decrecen.

Figura 3.16 Cambios en el rendimiento de p-xileno y en la pérdida de xilenos con el tiempo de vida del catalizador. $P=10 \text{ Kg/cm}^2$, $WHSV= 8 \text{ hr}^{-1}$, $(\text{mol H}_2/\text{mol HC})=7$, $T=390 \text{ }^\circ\text{C}$. Referencia [14].

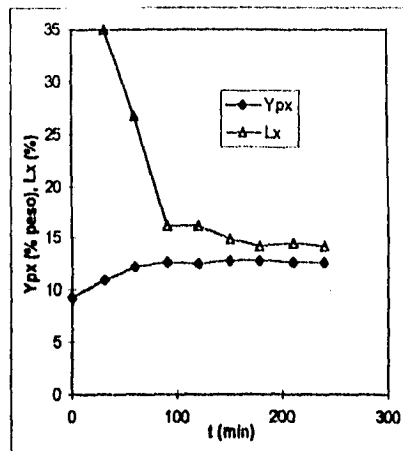


Tabla 3.16 Respuesta del modelo al variar la actividad del catalizador para las reacciones laterales.

	A_1				
	-20%	-10%	0	+10%	+20%
Ypx (kgmol/hr)	18.43	18.19	17.94	17.69	17.41
Lx (%)	-0.80	1.39	3.47	5.53	7.65
ΔT (K)	11.47	12.39	13.32	14.23	15.11
X_{EB} (%)	89.84	90.00	90.12	90.33	90.48

c) Parámetros de transporte

Debido a que el reactor analizado para este proceso opera en forma adiabática, no existen parámetros de transporte a nivel reactor que puedan afectar la respuesta del modelo. Además, el bajo calor de reacción involucrado en este proceso da como resultado que los gradientes de temperatura y composición en la interfase resulten poco importantes.

Las resistencias intrafase sí afectan el comportamiento del reactor, debido principalmente a los gradientes de concentración en el interior del sólido. Existe incertidumbre con respecto a algunos parámetros asociados con las resistencias intrafase, como son: el factor de tortuosidad, la

conductividad térmica efectiva del sólido y el radio de poro del catalizador. Los resultados de variar estos parámetros concuerdan con lo esperado, pero su influencia sobre el comportamiento global del reactor, es en realidad pequeña. Los resultados se presentan en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17 Efecto de algunos parámetros de transporte intrafase sobre la respuesta del modelo.

	Base	τ		R_{poro}		k_a	
		-50%	+50%	-50%	+50%	-50%	+50%
Y _{px} (Kgmol/hr)	17.94	18.14	17.73	17.59	18.00	17.94	17.94
L _x (%)	3.47	3.91	3.25	3.05	3.76	3.48	3.47
ΔT (K)	13.32	13.77	12.92	12.62	13.59	13.33	13.32
X _{en} (%)	90.12	94.09	86.77	84.27	92.52	90.17	90.17

V. Discusión de resultados.

En este primer ejemplo se analizó el reactor para el proceso de isomerización de xilenos empleando el modelo unidimensional pseudo-heterogéneo y la cinética para el catalizador a base de Pt/SiO₂-Al₂O₃.

Para este modelo pseudo-heterogéneo fue necesario resolver un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden con valores de frontera, el cual describe los perfiles de composición y temperatura dentro de la partícula de catalizador. Los cálculos se realizaron sucesivamente para diferentes posiciones axiales en el reactor. La solución de las ecuaciones para el sólido resultó ser un problema que requiere de un gran número de cálculos para este sistema de reacción complejo. El sistema consiste de 10 ecuaciones (9 componentes + balance de energía) y se resolvió utilizando el método de colocación ortogonal.

Al comparar los resultados de las simulaciones contra datos de planta, se observó que el modelo predice con una desviación menor del 20% las composiciones de los principales componentes (orto, meta y para xilenos). La temperatura de salida del reactor se predice con una diferencia menor de 3 K. Para otros subproductos como el tolueno, etilbenceno y metano, las diferencias fueron mayores que para los isómeros.

Se observaron factores de eficiencia menores de 0.6 para las reacciones de isomerización y para algunas reacciones laterales (principalmente para la conversión del etilbenceno). Como consecuencia de estas resistencias, los resultados que predice el modelo pseudo-heterogéneo difieren de los calculados con el modelo pseudo-homogéneo. En general, las resistencias internas originan un decrecimiento en la conversión del isómero meta, y una menor producción de p-xileno y o-xileno. Estas diferencias se presentan sobre todo a tiempos de contacto intermedios, mientras que a la salida del reactor ambos modelos predicen prácticamente la misma composición de los tres isómeros. Para el etilbenceno estas diferencias son más notables, lo cual se debe a que las reacciones donde participa son más rápidas.

Con el objeto de poder determinar las variables de mayor influencia en la respuesta del modelo, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso. Se analizó la influencia de los principales parámetros (de operación, cinéticos, y de transporte intrafase) sobre la respuesta del modelo, constituida por las siguientes variables dependientes: producción de p-xileno, % pérdida de xilenos, incremento de temperatura en el reactor y conversión de etilbenceno.

La masa velocidad del fluido, la temperatura de entrada y la presión de operación del reactor, son los parámetros de operación que afectan de manera importante el comportamiento del reactor.

Un incremento de la masa velocidad del fluido favorece la producción de p-xileno y disminuye la pérdida de xilenos. Por ejemplo, un incremento en 20% de esta variable origina una reducción mayor de 3% en la pérdida de xilenos, y paralelamente se incrementa la capacidad de producción de para-xileno en aproximadamente 4 kgmol/hr.

La temperatura y presión de operación tienen un efecto similar sobre el comportamiento del reactor en cuanto a que, al incrementar estas variables paralelamente se aumenta la pérdida de xilenos (10% para un incremento de 20 K y 20% al incrementar la presión de 15 a 20 atm). Con respecto a la producción de p-xileno, se nota que es favorable trabajar con temperaturas relativamente bajas (630-660 K), lo cual es consecuencia del equilibrio termodinámico. A una presión de 9 atm se observa un máximo en la producción de p-xileno, mientras que a presiones mayores de 11 atm la descomposición de este producto comienza a ser importante. En resumen, se puede concluir que para trabajar a temperaturas o presiones altas, es necesario reducir el tiempo de contacto del fluido, para lograr una producción razonable de p-xileno y reducir la pérdida de xilenos.

La desactivación del catalizador (simulada considerando que sólo se envenenan los sitios activos para las reacciones laterales), favorece la producción de p-xileno y decrece la pérdida de xilenos. Un estudio experimental sobre la cinética de desactivación para este proceso, resulta fundamental para simular los ciclos de operación del reactor.

Una variación de 50 % en los parámetros de transporte intrafase analizados (factor de tortuosidad, conductividad térmica efectiva del sólido, y radio de poro) no tienen una influencia importante sobre el comportamiento global del reactor.

Para este proceso en particular, los resultados obtenidos indican que las resistencias a la transferencia tanto de masa como de calor en la interfase gas-sólido, no influyen de manera importante en el proceso. Adicionalmente, no se encontraron gradientes de temperatura importantes en el interior de la partícula de catalizador. Estos resultados permiten concluir que el modelo puede simplificarse de tal forma que no se tengan que considerar los procesos de poco impacto en el proceso, lo cual permitirá formular un modelo más simple sin que este pierda su validez.

Para concluir esta sección sólo cabe resaltar la importancia de los modelos matemáticos para el estudio de sistemas complejos, como el que se analizó en esta parte de la tesis. El modelo se utilizó para predecir las condiciones de operación (y combinaciones de estas) que beneficien los objetivos del proceso estudiado.

3.2 Síntesis de anhídrido maléico a partir de n-butano.

El anhídrido maléico se utiliza principalmente en la manufactura de resinas de poliéster insaturadas, químicos para la agricultura, aditivos para la comida, aditivos para aceites lubricantes y productos farmacéuticos.

La mayor parte de la producción actual de anhídrido maléico se obtiene por medio de la oxidación de benceno en un reactor catalítico de lecho fijo [17,18]. Actualmente el benceno está siendo desplazado por el n-butano, debido al menor costo de este último, y al hecho de que es un material ecológicamente más favorable. Los productos de su oxidación son principalmente anhídrido maléico y óxidos de carbón. La producción de anhídrido maléico a partir de n-butano es menor, debido a dos factores: i) la menor selectividad hacia anhídrido a conversiones altas y ii) a que se deben alimentar al reactor concentraciones bajas (menores al 2%) de n-butano, para eliminar la flamabilidad de las corrientes de proceso.

Todos los catalizadores utilizados industrialmente en la producción de anhídrido maléico a partir de n-butano se basan en el sistema PVO (óxido de vanadio-fósforo) [17,18].

I. Modelo cinético.

Recientemente se han llevado a cabo varios estudios para obtener expresiones cinéticas que describan la secuencia de reacciones durante la oxidación de n-butano sobre un catalizador PVO [19,20]. Sharma et al. [19] proponen un sistema de reacciones triangular, con la reacción deseada de n-butano hacia anhídrido maléico en paralelo con la reacción de oxidación total, y la reacción de descomposición del anhídrido cierra el sistema.

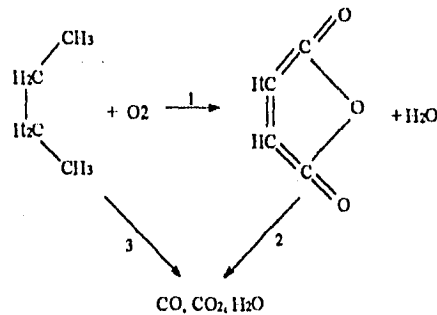


Figura 3.20 Sistema de reacciones en el proceso de oxidación de n-butano sobre un catalizador PVO [19].

La estequiometría de las reacciones, así como las expresiones de velocidad de reacción y sus respectivos parámetros cinéticos, se presentan en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20 Reacciones, estequiometría y parámetros cinéticos para el proceso de oxidación de n-butano [19].

Reacción	Ec. de rapidez	A*	Ea**
$C_4H_{10} + 3.5O_2 \xrightarrow{k_1} C_4H_2O_3 + 4H_2O$	$r_1 = \frac{k_1 P_1^{0.54}}{1 + K_{a2} P_2}$	165580.68	22243.46
$C_4H_2O_3 + O_2 \xrightarrow{k_2} 4CO + H_2O$	$r_2 = \frac{k_2 P_2}{(1 + K_{a2} P_2)^2}$	6.392×10^{10}	37032.61
$C_4H_{10} + 5.5O_2 \xrightarrow{k_3} 2CO + 2CO_2 + 5H_2O$	$r_3 = k_3 P_1^{0.54}$	25871.98	22243.46
Estequiometría			
Componentes	$R_j = \sum_{i=1}^M v_{ij} \cdot r_i$		
1. n-butano	$R(1) = -r_1 - r_3$		
2. A. maléico	$R(2) = r_1 - r_2$		
3. CO ₂	$R(3) = 2 r_3$		
4. CO	$R(4) = 4 r_2 + 2 r_3$		
5. H ₂ O	$R(5) = 4 r_1 + r_2 + 5 r_3$		
6. O ₂	$R(6) = -3.5 r_1 - r_2 - 5.5 r_3$		
7. N ₂	$R(7) = 0.0$		

* A en unidades de (kgmol/kg_{cat}·hr atm^{0.54}) para las reacciones 1 y 3; y en (kgmol/kgcat hr atm) para la reacción 2.

** Ea en (kcal/kgmol)

Ka₂ = constante de adsorción para el anhídrido maléico = 310.0 atm⁻¹.

II. Simulación del reactor para el proceso de oxidación de n-butano.

En esta sección se llevará a cabo la simulación del reactor de lecho fijo para el sistema de reacciones descrito previamente, en condiciones de operación similares a las que se reportan en la literatura [19-21].

Debido a que el sistema de reacciones es exotérmico, resulta necesario que el reactor se encuentre provisto de un sistema de enfriamiento que mantenga la temperatura dentro de ciertos límites. La transferencia de calor a través de la pared del reactor genera un gradiente de temperatura en la dirección radial, y probablemente también existan gradientes de concentración en esta dirección. El modelo bidimensional se ha encontrado apropiado para describir este tipo de reactores [22,23]. Este modelo fue formulado en el capítulo 2 y se representa por medio del sistema de ecuaciones (2.13). Con la ayuda de este modelo y la cinética reportada en la Tabla 3.20, se llevó a cabo la simulación del reactor para varias condiciones de operación. Los parámetros utilizados para el reactor, catalizador y de transferencia de calor, se especifican en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21 Parámetros del reactor, catalizador y de transferencia de calor, empleados para las simulaciones [19-21,24].

Reactor	Catalizador	Transferencia de calor
$L = 6.5 \text{ m}$ $\rho_0 = 733 \text{ kg/m}^3$ $d_i = 0.025 \text{ m}$ $\epsilon = 0.4$ $G = \text{variable}$	PVO $d_p = 0.003 \text{ m}$ $R_{\text{poro}} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ cm}$ $\tau = 3.0$ $\epsilon_p = 0.54$ $\rho_p = 1250 \text{ kg/m}^3$	$\lambda_r = 0.946 \text{ kcal/hr m K}$ $\alpha_w = 141.04 \text{ kcal/hr m}^2 \text{ K}$ $\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{d_i}{6.133 \cdot \lambda_r}$

Se realizaron varias simulaciones en condiciones de operación distintas, las cuales se distinguen como corrida 1, 2, ... etc. El objetivo que se persigue es poder comparar los resultados que predice el modelo contra datos experimentales [21]. Algunos datos necesarios para las simulaciones no se especifican en esta publicación, por lo que se tuvieron que hacer suposiciones al respecto. Por ejemplo, la temperatura de entrada al reactor se consideró igual a la temperatura de la pared, y se tomó el mismo valor para la densidad del lecho catalítico en las simulaciones.

En la Tabla 3.22 se presentan los resultados de las simulaciones, los cuales se comparan contra datos de planta piloto reportados en la literatura [20]. Se puede apreciar que el modelo bidimensional pseudohomogéneo predice aceptablemente el comportamiento del reactor. Los resultados de conversión concuerdan bien con los datos reportados. En cuanto a la selectividad, en general se observa que el modelo predice una menor selectividad a la reportada. Este resultado se debe principalmente a la incertidumbre en la energía de activación para la reacción de descomposición del anhídrido maléico, la cual se reporta con un intervalo de confianza de $\pm 20\%$. Este resultado se confirma posteriormente con los resultados del análisis de sensibilidad paramétrico realizado para este proceso. Con respecto a la temperatura máxima alcanzada con respecto a la posición axial, se puede observar que el valor reportado se ubica dentro del rango de temperatura calculado con el modelo bidimensional (los límites de este intervalo corresponden a la temperatura en el centro del reactor con respecto a la posición radial ($\xi=0$), y a la temperatura en la pared del reactor ($\xi=1$)). Un análisis de estos resultados indica que el mayor gradiente radial de temperatura se presenta para la simulación No.1, el cual fue de 32 K, y corresponde a la operación del reactor con la mayor temperatura de enfriamiento (673 K). En referencia a los gradientes de concentración con respecto a la coordenada radial, en este trabajo se confirmó la escasa importancia de la dispersión radial de masa.

Los perfiles axiales de composición para la simulación No. 1, se presentan en la Figura 3.21a. En esta gráfica se puede apreciar la distribución de productos a lo largo del reactor. Se observa como a medida que aumenta la conversión de n-butano, la fracción mol de subproductos (CO y CO_2) se incrementa más rápido que la del producto deseado (anhídrido maléico), por lo cual, la selectividad disminuye a conversiones altas.

Tabla 3.22 Datos experimentales y resultados de las simulaciones para el proceso de oxidación de n-butano*.

Simulación	1		2		3		4		5		6		7		8	
Datos a la entrada del reactor																
<i>fracción mol</i>																
n-butano	0.0182		0.0186		0.0075		0.0075		0.0126		0.0181		0.0181		0.0220	
O ₂	0.2062		0.2061		0.2084		0.2084		0.2073		0.2062		0.2062		0.2054	
N ₂	0.7756		0.7753		0.7841		0.7841		0.7800		0.7757		0.7757		0.7726	
To (K)	673		663		653		643		623		656		636		636	
Po (atm)	1.9		1.65		1.64		1.64		1.62		1.9		1.9		1.9	
G (kg/hr m ²)	4464		4428		4284		4284		4356		4680		4680		3564	
Datos a la salida del reactor																
	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc
Conversión, %	90.0	90.20	84.0	77.70	89.4	91.84	81.0	81.91	52.3	46.46	85.0	86.08	60.0	62.63	65.0	66.85
S _{AMAL} , %	63.0	53.45	68.0	59.62	66.1	64.88	71.9	68.76	81.6	73.51	55.0	56.81	67.0	64.16	63.0	60.72
T _{max} (K) $\xi=0$		734.5		701.5		667.5		654.0		631.3		713.3		661.4	653-	665.3
$\xi=1$	713.0		692.0		665.0		653.0		633.0		693.0		648.0		658	
		702.2		681.8		660.3		648.6		627.2		683.2		648.6		650.5
CO/CO ₂	1.51	1.62	1.55	1.51	1.57	1.86	1.56	1.63	1.43	1.26	-	1.45	-	1.26	-	1.21

* Los datos experimentales se tomaron de la referencia [21].

T_{max} = temperatura máxima: en el centro del reactor ($\xi=0$) y en la pared ($\xi=1$).

S_{AMAL} = selectividad, definida de acuerdo a la ecuación (3.1).

En la Figura 3.21b se presentan los perfiles de temperatura con respecto a las coordenadas axial y radial en el reactor. Se observa que existe un máximo en la temperatura del fluido en el centro del reactor ($r/R_t = \xi = 0$) a una determinada posición axial ($z/L = \zeta$), lo cual es característico para reacciones altamente exotérmicas. A la entrada del reactor la velocidad de reacción es alta debido a la alta concentración de reactivos, lo cual origina un aumento en la producción de calor en esta zona; posteriormente la transferencia de calor con el medio de enfriamiento provoca un descenso de temperatura y la generación de calor ya no es tan importante. En esta misma gráfica se puede apreciar que en el centro del reactor (con respecto a la posición radial) se presenta el mayor incremento de temperatura. La diferencia de temperaturas entre el centro del reactor y la pared es de aproximadamente 32 (K) en la posición axial donde se presenta el máximo. Esta diferencia de temperatura con respecto a la posición radial, es una función del coeficiente de transferencia de calor en la pared (α_w) y de la conductividad térmica efectiva radial (λ_r), como se discute posteriormente. Los valores utilizados para estos parámetros se presentan en la Tabla 3.21.

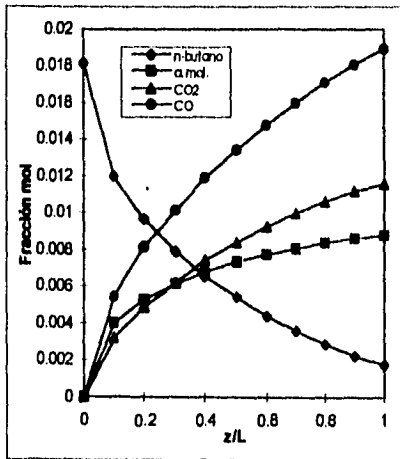


Figura 3.21a Distribución de productos a lo largo del reactor para la simulación No.1.

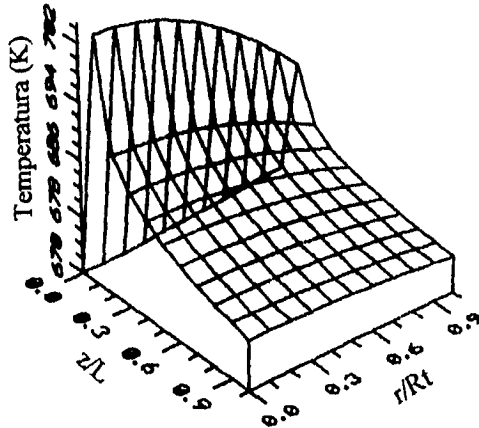
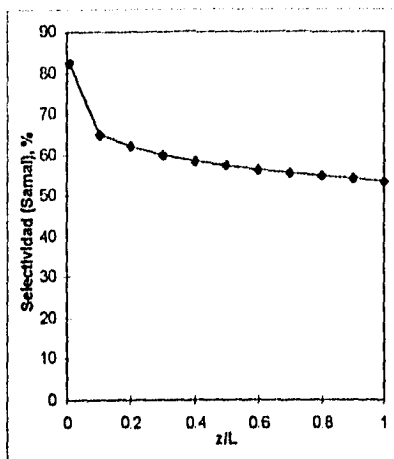


Figura 3.21b Perfiles de temperatura en el reactor con respecto a la posición radial ($r/R_t = \xi$) y axial ($z/L = \zeta$), calculados con el modelo bidimensional pseudohomogéneo.

En la Figura 3.21c se grafica la selectividad hacia anhídrido maléico con respecto a la posición axial en el reactor. La selectividad fue definida de la siguiente forma:

$$S_{AMAL} = \frac{\text{mol} \cdot \text{de} \cdot A_{mal} \cdot 100}{\text{mol} \cdot \text{de} \cdot A_{mal} + \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{CO} + \text{mol} \cdot \text{CO}_2}{4} \right]} \quad (3.1)$$

Figura 3.21c Selectividad hacia anhídrido maléico en función de la posición axial del reactor.



Se observa que la selectividad disminuye a medida que aumenta el tiempo de contacto de la mezcla reaccionante. De la Tabla 3.22 se observa también que la selectividad para la simulación No. 2 es mayor, lo cual se debe a que la reacción consecutiva de descomposición de anhídrido maléico se favorece a concentraciones altas de este producto y a temperaturas altas, debido a que la energía de activación para esta reacción es mayor que para las reacciones 1 y 3 (Tabla 3.20).

En términos generales se puede decir que el modelo predice aceptablemente el comportamiento del reactor para este proceso. Sin embargo, la incertidumbre asociada con algunos parámetros de operación, cinéticos y de transporte, pueden afectar en forma significativa la respuesta del modelo. Para estudiar apropiadamente el efecto de los parámetros más importantes sobre el comportamiento del reactor, generalmente se recurre al análisis de sensibilidad paramétrico, el cual es de gran valía para definir las variables de más influencia en el proceso. A continuación se realizará un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso.

III. Análisis de sensibilidad paramétrico para el proceso de oxidación de n-butano.

Aspectos generales referentes al análisis de sensibilidad paramétrico, se discuten en el capítulo 1.

El análisis de sensibilidad se realizará sobre tres grupos distintos de parámetros:

- a). Condiciones de operación
- b). Parámetros cinéticos
- c). Parámetros de transporte

Los parámetros más importantes de cada grupo se variarán independientemente y se determinará su influencia sobre un vector respuesta, constituido por las siguientes variables dependientes:

- Conversión de n-butano (X_{nb})
- Selectividad hacia anhídrido maléico (S_{ANMAL})
- Temperatura máxima en el reactor (T_{max})
- Relación molar CO/CO_2

A continuación se presentan los resultados de este análisis, tomando como base las condiciones de operación para la simulación No.1, y los parámetros definidos en la Tabla 3.21.

a). Condiciones de operación.

Masa velocidad del fluido

En la Tabla 3.23 se aprecia como afecta el incremento en la velocidad del fluido a la respuesta del sistema. El incremento en la masa velocidad (G) equivale a decrecer el tiempo de contacto de la mezcla reaccionante, lo cual como es de esperarse, origina un decremento en la conversión y un incremento en la selectividad del proceso; en tanto que, la temperatura máxima y la relación CO/CO_2 no se ven afectadas apreciablemente.

Tabla 3.23 Efecto de la masa velocidad del fluido sobre el comportamiento del reactor.

	$G= 4464 \text{ kg/hr m}^2$				
	(0.8)G	(0.9)G	G	(1.1)G	(1.2)G
Conversión, %	95.76	93.02	90.20	87.47	84.85
Selectividad, %	51.78	52.66	53.45	54.19	54.90
T_{max} , K	734.15	734.96	734.54	734.84	734.74
CO/CO_2	1.64	1.63	1.63	1.63	1.63

Temperatura de la pared

La temperatura de la pared del reactor tiene un efecto determinante sobre el comportamiento global del reactor. Al incrementar esta variable la temperatura máxima del fluido aumenta, así como la conversión y relación CO/CO_2 , mientras que la selectividad disminuye drásticamente.

En la Figura 3.22a se observa gráficamente el cambio en el perfil de temperatura con respecto a la posición axial del reactor, a medida que se incrementa la temperatura de la pared. A temperaturas bajas (653 K), el perfil de temperatura no presenta cambios bruscos, sin embargo, a temperaturas mayores ($T_w > 684 \text{ K}$) se observa un incremento súbito de la temperatura del fluido con una pendiente muy pronunciada, lo cual origina una inconsistencia en la solución numérica del modelo. El conocimiento de este valor crítico de la temperatura de la pared, es de especial importancia para definir la zona de operación bajo la cual el reactor operará en forma estable (sin disparos de T).

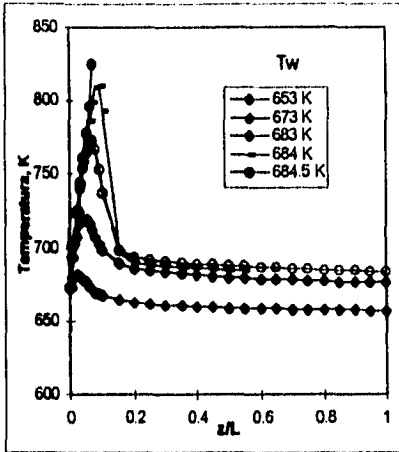


Figura 3.22a Cambios en el perfil axial de temperatura en función de la temperatura de la pared.

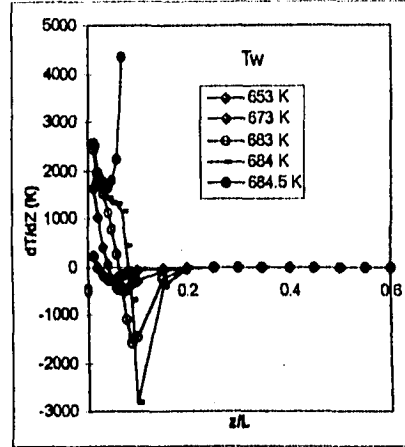


Figura 3.22b Cambios en el comportamiento matemático del modelo al variar la temperatura de la pared.

Para tratar de explicar la razón de este comportamiento en el sistema, debemos analizar lo que ocurre con la solución del modelo a medida que se incrementa la temperatura de enfriamiento. Se observa que a temperaturas bajas, existe un máximo simple en el perfil de temperatura del fluido, lo cual en términos de derivadas, resulta en un cambio de signo de las pendientes antes y después del máximo, y finalmente la pendiente decrece tendiendo a un valor de cero. Este comportamiento se aprecia en la Figura 3.22b donde se grafica la derivada de temperatura con respecto a la posición axial (dT/dz), en función de la posición axial del reactor. En el valor crítico de temperatura (T_w), se observa un comportamiento diferente en la solución matemática del modelo. Se aprecia que existe un punto de inflexión que origina un disparo no controlado de temperatura en el reactor. Esto significa que el reactor puede operar en una zona donde la generación de calor (y por lo tanto el incremento de T) se encuentra controlada, y por otro lado arriba de esta zona existe un indicador (punto de inflexión en el perfil de T) que nos dice que cualquier variación de T_w por pequeña que sea, originará un incremento brusco de temperatura en el reactor.

Temperatura de la alimentación

En la Tabla 3.24 se presentan los resultados del cambio en la temperatura de alimentación al reactor, manteniendo constante la temperatura de enfriamiento. El cambio de T_0 tiene un efecto pequeño sobre la conversión, selectividad y relación CO/CO_2 ; mientras que a temperaturas altas (693 K), la temperatura máxima alcanzada en el reactor se incrementa en aproximadamente 14 K, sin que se llegue a la temperatura crítica que origina el incremento súbito de temperatura.

Tabla 3.24 Efecto de la temperatura de alimentación sobre el comportamiento del reactor.

	To (K)				
	653	663	673	683	693
Conversión, %	89.59	89.79	90.09	90.56	91.35
Selectividad, %	53.78	53.66	53.46	53.13	52.46
*Tmax (K)	714.69	716.78	719.75	725.36	733.81
CO/CO ₂	1.62	1.63	1.64	1.66	1.70

*Resultados que predice el modelo unidimensional pseudohomogéneo.

Presión de operación

La presión de operación como es de esperarse, tiene un efecto importante sobre el comportamiento del reactor. Como para el caso de la temperatura del medio de enfriamiento, existe un valor crítico de la presión, por encima del cual se presenta un incremento súbito de la temperatura del fluido.

Al aumentar la presión de operación, la conversión aumenta y la selectividad disminuye, y además, es necesario utilizar temperaturas de enfriamiento más bajas, debido al aumento de Tmax, como se puede apreciar en la Figura 3.23a.

En la Figura 3.23b se observa el cambio en la solución matemática del modelo al incrementar la presión de operación del reactor. Al igual que para el análisis de Tw, existe un punto de inflexión que separa el comportamiento estable del reactor, de la zona de riesgo.

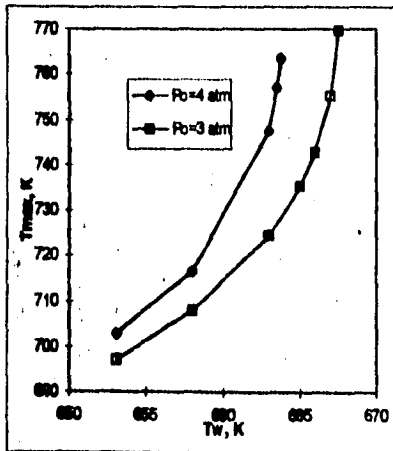


Figura 3.23a Efecto de la presión de operación del reactor sobre Tmax a diferentes valores de la temperatura de enfriamiento.

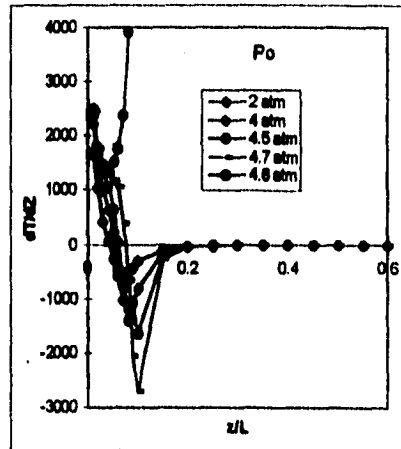


Figura 3.23b Cambios en el comportamiento matemático del modelo al variar la presión de operación del reactor.

Concentración de n-butano

El cambio en esta variable esta restringido por el limite de flamabilidad de la corriente de proceso a concentraciones superiores a 3% mol de n-butano.

En la Tabla 3.25 se presenta la respuesta del modelo al variar la fracción mol de n-butano de 1.4 a 2.5 %mol. La conversión de n-butano decrece inicialmente al aumentar la fracción mol de este reactivo, y posteriormente a concentraciones superiores a 2.3% mol, se incrementa nuevamente, debido a que paralelamente se hace mayor Tmax, llegando a un incremento súbito a concentraciones mayores de 2.5%mol.

Tabla 3.25 Respuesta del modelo ante el cambio en la concentración de n-butano en la carga al reactor.

	Fracción mol de n-butano						
	0.01456	0.01638	0.0182	0.02002	0.02184	0.023	0.024
Conversión, %	93.99	91.86	90.20	88.67	87.75	88.03	92.96
Selectividad, %	54.30	53.92	53.45	52.78	51.75	50.44	44.75
Tmax (K)	721.11	727.45	734.54	744.26	757.35	771.86	812.51
CO/CO ₂	1.75	1.68	1.63	1.59	1.58	1.62	1.90

En la Figura 3.24 se presenta gráficamente la temperatura máxima en el reactor para diferentes valores de Tw, a dos concentraciones diferentes de n-butano. Se puede apreciar que la temperatura de enfriamiento requerida para la concentración mayor (3.2% n-butano), debe ser menor para lograr una operación estable del reactor.

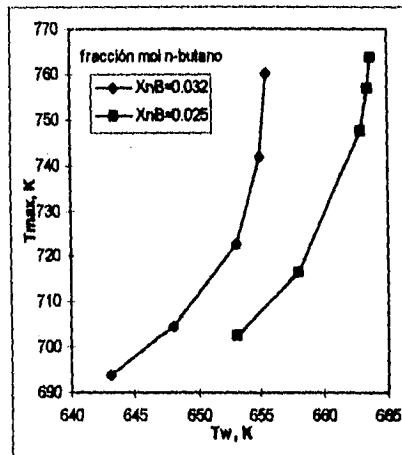


Figura 3.24 Efecto de la concentración de n-butano sobre Tmax a diferentes valores de la temperatura de la pared.

b) Parámetros cinéticos

Actividad del catalizador

El cambio en la actividad del catalizador se puede simular variando los factores pre-exponenciales para las reacciones involucradas. Para el presente análisis se considera que la actividad cambia por igual para las tres reacciones que constituyen el modelo cinético para este proceso, de esta forma se decidió estudiar el comportamiento del reactor cuando la actividad del catalizador se modifica en $\pm 10\%$. Los resultados de las simulaciones se presentan en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26 Cambios en la respuesta del modelo al variar los factores pre-exponenciales (A_i) y la constante de adsorción (K_s) en $\pm 10\%$.

	A_i		0%	K_s	
	-10%	+10%		-10%	+10%
Conversión, %	85.56	94.51	90.20	92.01	88.60
Selectividad, %	55.04	51.33	53.45	52.98	53.61
Tmax (K)	722.90	754.59	734.54	739.70	730.96
CO/CO ₂	1.57	1.72	1.63	1.76	1.53

Estos resultados predicen los cambios que se obtendrán para un catalizador que se desactiva gradualmente con el tiempo de operación del reactor, siempre y cuando el cambio en la actividad del catalizador afecte de igual forma a las tres reacciones.

La incertidumbre con respecto al valor de la constante de adsorción para el modelo cinético también fue analizada, y los resultados se muestran en la Tabla 3.26. Se puede apreciar que el cambio en $\pm 10\%$ de este parámetro, no afecta drásticamente a la respuesta del modelo.

Energías de activación

En la Tabla 3.27 se analiza la influencia que puede tener la incertidumbre en los valores reportados de las energías de activación para las reacciones involucradas. Cada uno de estos parámetros se varió independientemente, manteniendo constantes los parámetros restantes.

Del análisis de los resultados y de las Figuras 3.25 a y b, se observa que al disminuir en un 2% la energía de activación para la reacción deseada (1), se origina un dominio de esta a temperaturas bajas, generando rápidamente el producto deseado (anhídrido maléico). Posteriormente comienza a ser importante sobre todo la reacción (2), la cual es también la más exotérmica, incrementándose con esto la temperatura del reactor y disminuyendo la selectividad del proceso. Al incrementar este mismo parámetro en un 5%, la reacción (1) se hace difícil a temperaturas bajas, y por lo tanto la conversión de n-butano decrece. Al mismo tiempo, debido a la escasa generación de anhídrido maléico, la reacción (2) se ve desfavorecida y por lo tanto la generación de calor no es muy importante. El resultado global de este cambio es una menor conversión, selectividad y Tmax del fluido.

Tabla 3.27 Cambios en la respuesta del modelo al variar las energías de activación de las reacciones involucradas.

	E_{a1}			E_{a2}			E_{a3}		
	-2%	0%	+5%	-5%	0%	+5%	-2%	0%	+5%
Conversión, %	98.71	90.20	75.86	99.68	90.20	88.53	97.96	90.20	75.55
Selectividad, %	52.79	53.45	38.59	13.38	53.45	60.60	44.01	53.45	68.70
Tmax (K)	806.26	734.54	701.33	758.36	734.54	732.17	775.41	734.54	714.41
CO/CO ₂	2.11	1.63	1.58	5.23	1.63	1.15	1.68	1.63	2.11
Intervalo de confianza [19]	±5%			±20%			±5%		
ΔHr (Kcal/mol)	301			340			635		
Reacción	(1) n-Butano → A. mal			(2) A. mal → CO, CO ₂ , H ₂ O			(3) n-Butano → CO, CO ₂ , H ₂ O		

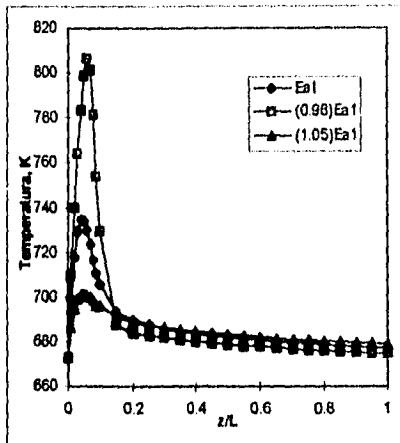


Figura 3.25a Cambios en el perfil de temperatura asociados con la incertidumbre en el valor de la energía de activación para la reacción principal (1).

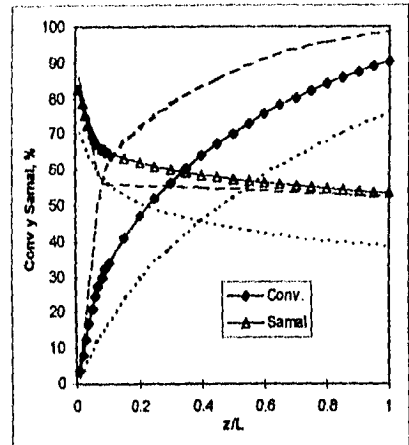


Figura 3.25b Cambios en la conversión y selectividad asociados con la incertidumbre en el valor de la energía de activación para la reacción principal (1):

— E_{a1} , - - - (0.98) E_{a1} , ···· (1.05) E_{a1} ,

La incertidumbre en el valor de la energía de activación para la reacción (2) es mayor que para las reacciones (1) y (3), como se puede observar de los intervalos de confianza reportados, y que se presentan en la Tabla 3.27. Como se puede apreciar en las Figuras 3.26a y b, una disminución en 5% para este parámetro, da como resultado que la descomposición del producto deseado sea

más fácil, lo cual disminuye la selectividad drásticamente. Al incrementar este parámetro en 5%, se observa un incremento en la selectividad, mientras que el cambio en la conversión y T_{max} es menor.

Este análisis nos indica que las diferencias observadas en las predicciones del modelo con respecto a la selectividad, pueden estar asociadas con la incertidumbre en las energías de activación, principalmente para la reacción de descomposición de anhídrido maléico.

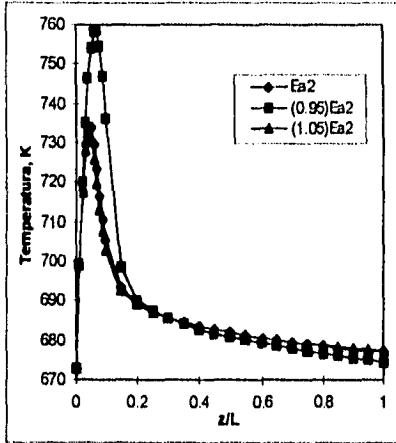


Figura 3.26a Cambios en el perfil de temperatura asociados con la incertidumbre en el valor de la energía de activación para la reacción consecutiva de descomposición de anhídrido maléico.

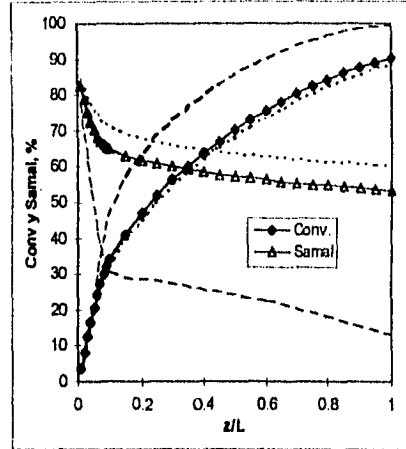


Figura 3.26b Cambios en la conversión y selectividad asociados con la incertidumbre en el valor de la energía de activación para la reacción de descomposición de anhídrido maléico:

— E_{a2} , - - - $(0.95)E_{a2}$, ···· $(1.05)E_{a2}$.

c) Parámetros de transporte

De los parámetros de transporte involucrados en el modelo bidimensional pseudohomogéneo del reactor, la conductividad térmica efectiva radial y el coeficiente de transferencia de calor en la pared, pueden tener la mayor influencia sobre el comportamiento del reactor.

En la Tabla 3.28 se presentan los resultados de variar estos parámetros en $\pm 20\%$.

La reducción en 20% del valor para la conductividad térmica efectiva radial, da lugar a incrementos apreciables en la temperatura máxima del fluido; mientras que al aumentar este parámetro en el mismo porcentaje, el perfil de temperatura prácticamente no se modifica. La conversión y selectividad sólo presentan cambios menores al 2% al variar este parámetro. Los perfiles axiales de temperatura, conversión, y selectividad, se muestran en las Figuras 3.27a y b.

Tabla 3.28 Cambios en la respuesta del modelo asociados con la incertidumbre en los parámetros de transporte de calor: Conductividad térmica efectiva radial (λ_r), y coeficiente de transferencia de calor en la pared (α_w).

	λ_r			α_w		
	-20%	0%	+20%	-20%	0%	+20%
Conversión, %	92.34	90.20	89.29	94.34	90.20	88.41
Selectividad, %	51.83	53.45	54.01	49.92	53.45	54.32
Tmax, (K)	758.50	734.54	725.33	768.24	734.54	723.94
CO/CO ₂	1.72	1.63	1.59	1.83	1.63	1.58

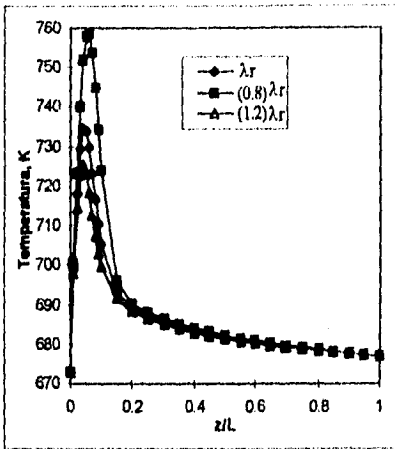


Figura 3.27a Efecto de cambios en la conductividad térmica efectiva radial, sobre el perfil de temperatura del fluido.

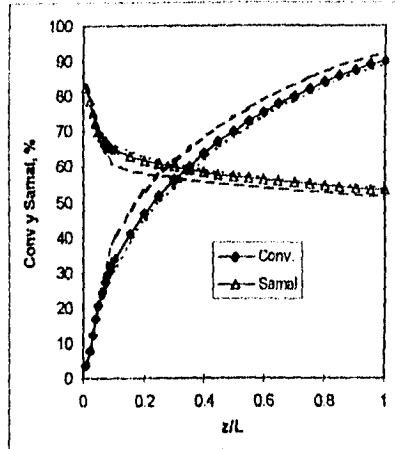


Figura 3.27b Efecto de cambios en la conductividad térmica efectiva radial, sobre la conversión y selectividad:
 — λ_r , - - - $(0.8)\lambda_r$, ···· $(1.2)\lambda_r$

Con respecto al coeficiente de transferencia de calor (α_w), el mayor cambio (tanto en la conversión como en Tmax y en la selectividad), se presenta al reducir este parámetro en 20%. El incremento en el mismo porcentaje de este parámetro, no afecta apreciablemente la respuesta del modelo, como se aprecia en las Figuras 3.28a y b.

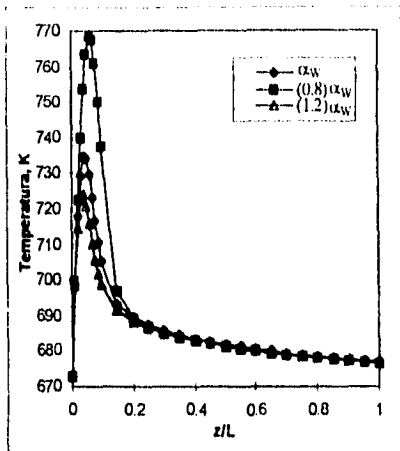


Figura 3.28a Efecto de cambios en el coeficiente de transferencia de calor, sobre el perfil de temperatura del fluido.

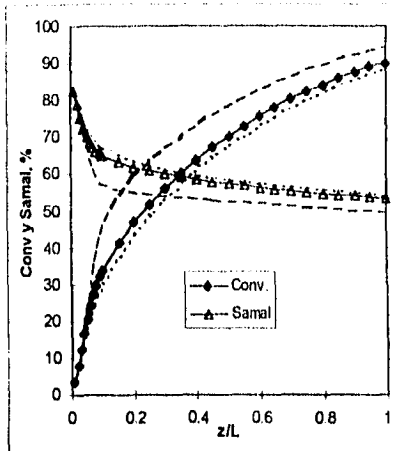


Figura 3.28b Efecto de cambios en el coeficiente de transferencia de calor, sobre la conversión y selectividad:
 — α_w , - - - $(0.8)\alpha_w$, ···· $(1.2)\alpha_w$.

IV. Discusión de resultados.

En esta sección se llevó a cabo un análisis del reactor para el proceso de oxidación de n-butano, utilizando los modelos implementados en esta tesis (uni y bi-dimensionales) para el reactor catalítico gas-sólido. El modelo cinético que se utilizó para realizar los cálculos, consiste de un sistema de reacción triangular con expresiones de velocidad del tipo Langmuir-Hinshelwood, y cuyos parámetros cinéticos se encuentran reportados en la literatura [20].

Se realizó la simulación del reactor con el modelo bidimensional pseudo-homogéneo y el modelo cinético descrito anteriormente, para diferentes condiciones de operación, y los resultados se compararon contra datos de planta piloto reportados en la literatura. El modelo predice la conversión de n-butano con una diferencia menor del 6%. En cuanto a la selectividad, las diferencias en algunas simulaciones fueron cercanas al 10%, este resultado se encuentra asociado con la incertidumbre en la energía de activación para la reacción de descomposición de anhídrido maléico (que se reporta con una incertidumbre de $\pm 20\%$), lo cual fue confirmado por el análisis de sensibilidad realizado posteriormente. Con respecto a la temperatura máxima en el reactor, se encontró que el valor experimental reportado se ubica dentro del rango de temperatura calculado

con el modelo bidimensional. El mayor gradiente radial de temperatura fue de 32 K (702.2-734.5 K) y corresponde a la operación del reactor con la mayor temperatura de enfriamiento (673 K)

La dispersión radial de masa para todas las condiciones de operación estudiadas fueron insignificantes.

Se realizó un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso, considerando tres grupos diferentes de parámetros: de operación, cinéticos y de transporte. Se eligieron como base las condiciones de operación más drásticas (simulación No.1) y se analizó el cambio en el vector respuesta constituido por las variables dependientes: conversión de n-butano, selectividad hacia anhídrido maléico, temperatura máxima del fluido y relación molar CO/CO_2 .

Las condiciones de operación que tienen mayor influencia sobre el proceso son: la temperatura de la pared, la presión de operación y la concentración de n-butano en la alimentación. Un incremento en cualquiera de estos parámetros, puede llegar a originar un aumento súbito en la temperatura del fluido, en alguna posición del reactor. Debido a este resultado, se considera valioso conocer las combinaciones de estas variables que indiquen la región donde la operación del reactor será segura (sin cambios bruscos en la temperatura).

En la Figura 3.29 se grafica la temperatura de la pared que es necesario mantener para evitar los disparos de temperatura en el reactor, en función de la presión de operación y de la fracción mol de n-butano en la carga.

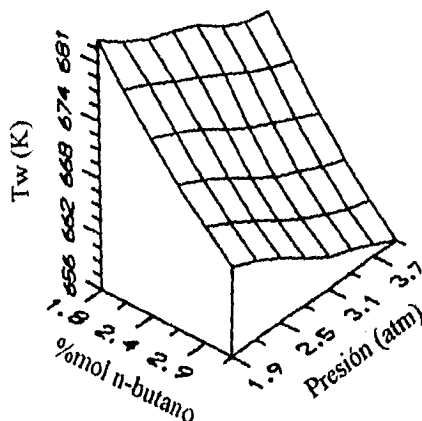


Figura 3.29 Zona de operación segura para el proceso de oxidación de n-butano, en función de la temperatura de la pared (T_w), presión de operación (P_o) y fracción mol de n-butano en la carga (X_{nb}).

Por abajo de la superficie mostrada en la Figura 3.29, el reactor operará sin incrementos bruscos de temperatura. En tanto que, la menor temperatura de la pared es requerida para las condiciones altas de presión y concentración de n-butano.

Con respecto al grupo de parámetros cinéticos, se encontró que en general, la incertidumbre asociada con algunos parámetros (principalmente para la energía de activación de la reacción de descomposición de anhídrido maléico) tiene una influencia importante en la respuesta del modelo. Una variación de $\pm 5\%$ o menor en estos parámetros origina cambios importantes en la conversión, selectividad y en la temperatura máxima que se alcanza en el reactor.

En cuanto a los parámetros de transporte, se observaron cambios en la respuesta del modelo al reducir la conductividad térmica efectiva radial y el coeficiente de transferencia de calor en 20%. Para la conductividad térmica efectiva radial, una reducción de tal magnitud causa un incremento en la conversión menor del 2% y de 24 K en T_{max} , mientras que la selectividad decrece en aproximadamente 1.6%. La reducción del coeficiente de transferencia de calor en la misma proporción, origina un incremento de aproximadamente 4% en la conversión, de 34 K en T_{max} , y una reducción de 3.5% en la selectividad.

Una comparación de los diferentes modelos se presenta en la Figura 3.30a.

La comparación entre los modelos pseudo-homogéneos (unidimensional y bidimensional) indica los siguientes resultados:

- Debido a la escasa dispersión radial de masa para este proceso, ambos modelos predicen prácticamente los mismos perfiles axiales de composición.

- Los gradientes radiales de temperatura son apreciables en la zona de alta sensibilidad del modelo, pero sólo para una sección axial del reactor cercana a T_{max} , después de esta zona los gradientes radiales de temperatura son poco importantes.

Estos resultados sugieren que el modelo bidimensional es necesario para simular el reactor sólo en la zona de alta sensibilidad del modelo, pero como en general se requiere que el reactor opere lejos de esta zona, se puede concluir que el modelo unidimensional es suficiente para simular este proceso.

La comparación entre el modelo unidimensional pseudo-heterogéneo y el pseudo-homogéneo, indica que para las condiciones más drásticas, las resistencias internas reducen la T_{max} en 16 K y la conversión en 2%, mientras que la selectividad se incrementa en 1%. Los factores de eficiencia para las tres reacciones (presentados en la Figura 3.30b) difieren de la unidad sólo en una sección cercana a donde se presenta T_{max} . Estos resultados nos llevan a concluir que las resistencias internas permiten trabajar con temperaturas de enfriamiento mayores, debido a la menor generación de calor causada por la reducción en las velocidades de reacción.

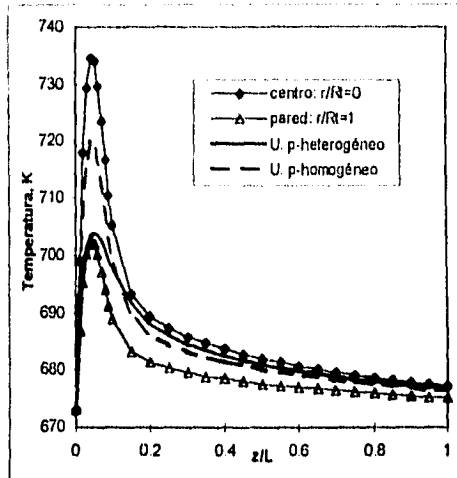
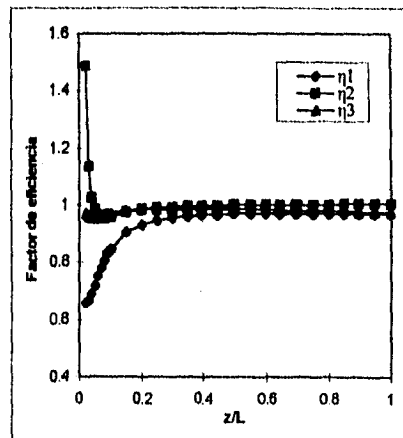


Figura 3.30a Perfiles de temperatura en el reactor, calculados con diferentes modelos:

- Bidimensional pseudo-homogéneo
- Unidimensional pseudo-heterogéneo
- - Unidimensional pseudo-homogéneo

Figura 3.30b Perfiles axiales para los factores de eficiencia, η_i ($i=1, \dots, 3$).



Con el ejemplo analizado en esta sección, se demuestra con claridad una de las aplicaciones importantes de los modelos matemáticos para el reactor gas-sólido. Vistos como una herramienta, los modelos implementados en esta tesis podrán utilizarse posteriormente para analizar otros sistemas de reacción cuyo alcance vaya más allá de fines académicos.

Referencias

1. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3d. ed., John Wiley & Sons, 1979.
2. Silvestri, A. J.; Prater, C. D. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 3268.
3. Hanson, K. L.; Engel A. J. *AIChE J.*, 1967, 13, 260-266.
4. Corma, A.; Cortés, A. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1980, 19, 263-267.
5. Orr, N. H.; Cresswell, D. L. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1983, 22, 135-143.
6. Norman, G. H.; Shigemura, D. S.; Hopper J. R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1976, vol. 15, No.1.
7. Aboul-Gheit, A.K.; Abdel-Hamid, S.M.; Abdel-Hay, F.M. *Appl. Catal. A: General*, 1993, 93, 131.
8. Benazzi, E.; De Tavernier, S.; Beccat, P.; Joly, J.F.; Nedez, C.; Choplin, A.; Bassot, J.M. *CHEMTECH* 1994, October, pp. 13-18.
9. Cappellazzo, O.; Cao, G.; Messina, G.; Morbidelli, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2280-2287.
10. Olson, D. H.; Haag, W. O. in *Catalytic Materials*, T.E. Whyte et al. (Ed.), ACS Symp. Ser. 248, Am. Chem. Soc., Washington D.C., pp. 275, 1984.
11. Hsu, Y.S.; Lee, T.Y.; Hu H.C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 942-947.
12. Collins, D.J.; Medina, R.J.; Davis, B.H., *Can. J. Chem. Eng.*, 1983, 61, 29.
13. Yu-guang Li; Xiaodong Chang; Zhaohuai Zeng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 187.
14. Rodríguez, B. A. *Tesis de Maestría*, en proceso de redacción, Fac. de Química, UNAM.
15. Bhatia, S.; Chandra S.; Das T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 1185-1190.
16. Gendy, T. S.; Pratl, K. C. *Chem. Eng. Sci.*, 1982, vol. 37, No.1, 37-43.
17. Centi, G.; Trifiro, F.; Ebner, J.R.; Franchetti V.M. *Chem. Rev.*, 1988, 88, 55.
18. Cavani, F.; Trifiro, F. *CHEMTECH*, 1994, April, 18-25.
19. Sharma, R. K.; Cresswell, D. L.; Newson E. J. *AIChE J.*, 1991, vol. 37, No.1, 39-47.
20. Schneider, P.; Emig, G.; Hofmann H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26, 2236.
21. Wellauer, T.P.; Cresswell, D.L.; Newson, E.J. *Chem. Eng. Sci.*, 1986, vol. 41, No. 4, pp. 765-772.
22. Hofmann H. *Ger. Chem. Eng.*, 1979, 2, 258.
23. Carberry, J. J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, 1976.
24. Sharma, R.K.; Cresswell, D.L.; Newson, E.J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1428-1433.

MODELO MATEMÁTICO Y APLICACIONES PARA EL REACTOR CATALÍTICO GAS-LÍQUIDO-SÓLIDO

En este capítulo se presenta un modelo matemático que describe el comportamiento del reactor gas-líquido-sólido de "lecho escurrido" (en inglés Trickle Bed). El modelo consiste de las ecuaciones de balance de materia en flujo pistón para la fase líquida, y se hace la suposición de que existe equilibrio líquido-vapor en cada segmento diferencial de reactor.

Con este modelo se puede estudiar el efecto de las variables de operación, sobre el comportamiento de reactores de laboratorio, utilizados comúnmente para llevar a cabo reacciones de hidrot ratamiento (hidrogenación, hidrodesulfuración e hidrogenitrogenación). Este tipo de reacciones se estudian frecuentemente a nivel laboratorio y a menudo se requiere de un modelo que pueda describir de una forma aproximada el comportamiento de estos sistemas.

4.1 Introducción

Las reacciones entre un gas y un líquido catalizadas por un sólido se encuentran frecuentemente en procesos químicos de gran importancia. En ocasiones estos sistemas son la forma más económica de realizar muchas reacciones catalíticas, debido a que se elimina la vaporización y condensación tanto a la entrada como a la salida del reactor. Los procesos catalíticos a tres fases se presentan cuando las volatilidades de los reactivos son muy diferentes y se tienen las condiciones adecuadas de temperatura y presión.

El reactor de lecho escurrido se utiliza para llevar a cabo reacciones a tres fases (gas-líquido-sólido) y consiste de un lecho fijo de partículas de catalizador, a través del cual fluyen en paralelo un líquido (hidrocarburo) y un gas (generalmente hidrógeno). La complejidad de un reactor de tres fases genera dificultades para el diseño, escalamiento y predicción del funcionamiento del reactor. Una descripción detallada de los fenómenos que ocurren en el reactor y de las formas en que se puede modelar este tipo de reactores, se presenta en la literatura [1-11].

Se puede encontrar un amplio uso de este tipo de reactores en la industria del petróleo, en particular para las reacciones de hidrot ratamiento. También se tienen varias aplicaciones en la síntesis de productos químicos; por ejemplo, en reacciones de hidrogenación y oxidación [1].

Para formular un modelo riguroso de este tipo de reactor, resulta necesario involucrar la descripción hidrodinámica del flujo de fluidos, así como los procesos de transferencia de masa y calor entre las tres fases. Los regímenes de flujo que existen en reactores gas-líquido-sólido dependen de las velocidades superficiales, propiedades de flujo y características del lecho [3,7], y pueden clasificarse básicamente en dos grupos: el régimen de baja interacción (flujo escurrido) y el régimen de alta interacción (flujo pulsante, pulverizado, ondulado, burbujeante, y dispersado burbujeante). En el régimen de flujo escurrido, el catalizador puede mojarse parcialmente externamente ($\eta_{cs} < 1$) o mojarse completamente externamente ($\eta_{cs} = 1$), como se puede apreciar en la Figura 4.1. El mojado incompleto del catalizador para reactores de laboratorio y planta piloto,

es el resultado de las bajas velocidades de líquido. La eficiencia de contacto interno líquido-catalizador (la fracción de volumen de poro que se encuentra lleno de líquido), es usualmente igual a la unidad, debido a efectos capilares. En contraste, la eficiencia de mojado externa del catalizador (la fracción de área externa de las partículas, mojada por el líquido que fluye) se incrementa con el aumento de la masa velocidad del líquido, y es igual a la unidad a velocidades de líquido altas. Esta eficiencia de mojado externa es un parámetro importante en el diseño y escalamiento del reactor, lo cual es esencial para determinar el grado de utilización del catalizador en este tipo de reactores.

La rapidez de reacción sobre el catalizador parcialmente mojado puede ser mayor o menor que la rapidez observada sobre partículas completamente mojadas. Esto dependerá de la volatilidad del reactivo limitante. Por ejemplo, si la reacción está limitada por el líquido y el reactivo líquido es no-volátil, tal como ocurre en muchos procesos de hidrogenación, entonces un decrecimiento en el contacto catalizador-líquido, reduce la superficie para la transferencia de masa entre el líquido y el catalizador, causando un decrecimiento en la rapidez de reacción. Sin embargo, si los reactivos líquidos son volátiles y además existen efectos debidos al calor de reacción, entonces la reacción también ocurrirá en la fase gas sobre el área seca del catalizador, y en consecuencia se observará una rapidez de reacción mayor. La velocidad de reacción mayor también puede observarse en el caso de una reacción limitada por el gas, donde el reactivo gaseoso puede acceder a los poros del catalizador a través del área seca.

De acuerdo con la discusión anterior, con el objeto de predecir el funcionamiento de estos reactores y modelar su comportamiento, resulta necesario conocer la eficiencia de mojado del catalizador y los factores de eficiencia para el catalizador parcialmente mojado [12-14]. Debido a la complejidad del campo de flujo de fluidos en este tipo de reactores, todavía no se ha realizado una descripción fundamental completa de la hidrodinámica a nivel partícula y tal descripción es esencial para entender el fenómeno de mojado del catalizador por el líquido [12].

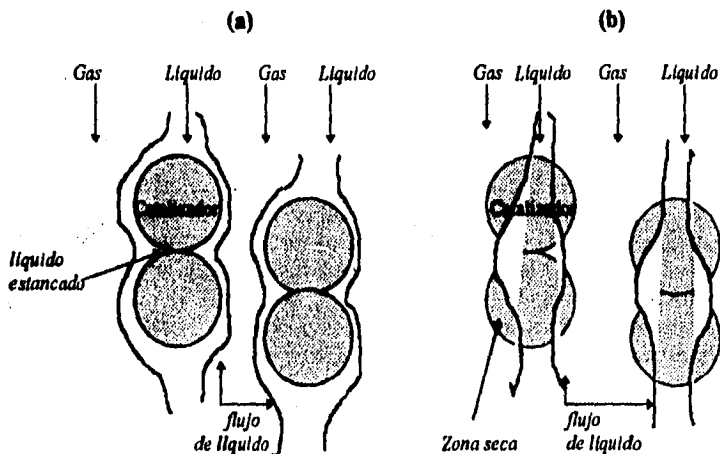


Figura 4.1 Representación esquemática de la distribución de líquido sobre las partículas de catalizador, (a) partículas totalmente mojadas, y (b) partículas parcialmente mojadas [12].

A continuación se presenta un modelo matemático para el reactor catalítico gas-liquido-sólido, el cual se utilizará posteriormente para analizar el comportamiento de un reactor de laboratorio.

4.2 Modelo matemático para el reactor gas-liquido-sólido.

En esta sección se presenta un modelo matemático para el reactor de tres fases. Modelos similares se han utilizado para analizar el comportamiento de reactores gas-liquido-sólido [15-20].

Una aplicación importante de este modelo se encuentra en la correlación de datos experimentales, para la extracción de parámetros cinéticos en reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HYD) e hidrogenitrogenación (HDN), con sustancias modelo [15,16].

El modelo propuesto en esta tesis considera el comportamiento del reactor con flujo pistón y además se hacen las siguientes suposiciones:

1. El reactor opera en estado estacionario y es isotérmico.
2. La reacción ocurre en la superficie catalítica con la composición prevaleciente en la fase líquida.
3. Las partículas de catalizador se encuentran cubiertas totalmente por el líquido.
4. El hidrógeno se encuentra en exceso y su concentración en el líquido es uniforme.
5. No existen resistencias externas a la transferencia de masa.
6. La velocidad de la reacción de hidrotratamiento es menor que la velocidad con la que se establece el equilibrio liquido-vapor.

Con las suposiciones anteriores podemos imaginar al reactor como una serie de N reactores pequeños en fase líquida y con flujo pistón, cada uno de los cuales se encuentra precedido y seguido por un separador liquido-vapor. En la Figura 4.2 se presenta un diagrama para este modelo.

Como alimentación tenemos una corriente de líquido L, con una composición X_j , y una corriente en fase vapor V, de composición Y_j . Estas se mezclan en M_1 , para dar la corriente de entrada al primer separador S_1 . En este separador se lleva a cabo un cálculo del equilibrio liquido-vapor a T y P constantes; la formulación general para el separador N, consiste del siguiente grupo de ecuaciones:

Balance de materia total.

$$F_N = L_N + V_N \quad (4.1)$$

Balance de materia por componente.

$$F_N Z_{j,N} = L_N X_{j,N} + V_N Y_{j,N} \quad (4.2)$$

Relaciones de equilibrio.

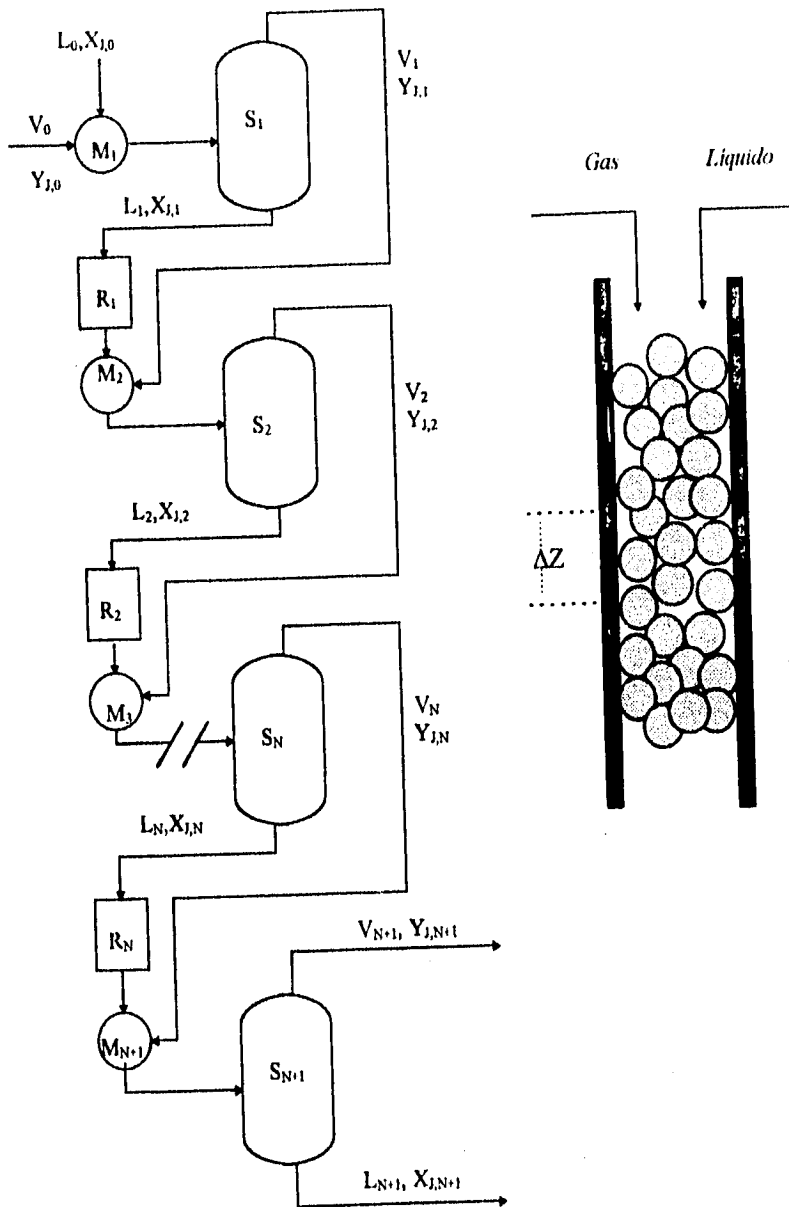
$$Y_{j,N} = K_{j,N} X_{j,N} \quad (4.3)$$

Restricciones.

$$T_{L,N} = T_{V,N} \quad (4.4)$$

$$P_{L,N} = P_{V,N} \quad (4.5)$$

Figura 4.2 Representación esquemática del modelo para el reactor gas-liquido-sólido.



$$\sum_{j=1}^{NC} Z_{j,N} = 1 \quad \sum_{j=1}^{NC} X_{j,N} = 1 \quad \sum_{j=1}^{NC} Y_{j,N} = 1 \quad (4.6)$$

Existen varios algoritmos para la solución de este sistema de ecuaciones [21]. En este trabajo se utilizó el algoritmo de Rachford-Rice, el cual se obtiene de la manipulación de las ecuaciones anteriores y da como resultado la siguiente expresión:

$$\sum_{j=1}^{NC} \frac{(K_j - 1) Z_j}{(K_j - 1)\alpha + 1} = 0 \quad (4.7)$$

donde:

NC = número de componentes

$\alpha = V/F$ es la fracción de la alimentación vaporizada.

El equilibrio de fases se calculó utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, tanto para la fase líquida como para la fase vapor. El programa utilizado forma parte del paquete de subrutinas para cálculos termodinámicos denominado EQFASES [22]. Con la ecuación de estado se pueden conocer las relaciones de equilibrio:

$$K_j = K_j(T, P, X_j, Y_j) \quad (4.8)$$

y posteriormente se resuelve la ecuación (4.7) en forma iterativa para α utilizando el método de Newton-Raphson.

Una vez que se llevó a cabo el cálculo del equilibrio líquido-vapor, se puede conocer la composición y flujo de líquido a la entrada del segmento de reactor R_1 . La reacción o grupo de reacciones químicas, se llevarán a cabo en esta zona. Para describirlas matemáticamente se utiliza el modelo para un reactor ideal de flujo pistón en estado estacionario. Para cualquier segmento de reactor, el balance de materia para el componente j será:

$$\frac{df_j}{d\zeta} = A_t \cdot \rho_B \cdot H \cdot R_j \quad j=1, \dots, NC \quad (4.9)$$

$$R_j = \sum_{i=1}^M v_{ij} \cdot r_{pi} \quad (4.10)$$

$$r_{pi} = \eta_{Li} \cdot r_i$$

donde:

ζ = posición axial adimensional.

f_j = flujo molar para el componente j , (gmol/min).

H = altura del lecho catalítico, (cm).

Z = posición axial en el lecho catalítico, (cm).

η_{Li} = factor de eficiencia para la reacción i .

A_t = área transversal interna del reactor, (cm²)
 r_i = velocidad de reacción intrínseca en fase líquida, (kgmol/kgcat min)
 ρ_{li} = densidad del lecho catalítico, (g/cm³)
 ν_{ij} = coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i.
 M = número de reacciones.

Se supone que todas las reacciones se llevan a cabo con la composición prevaleciente en la fase líquida a la salida del separador; estas concentraciones se pueden calcular de la siguiente forma:

$$C_j = C_T X_j \quad (4.11)$$

donde:

C_T = densidad molar en el líquido, (gmol/cm³)
 X_j = fracción mol del componente j en el líquido.

4.2.1 Cálculo de la velocidad de reacción total para sistemas gas-líquido-sólido.

Un aspecto importante que es necesario mencionar en este trabajo, se refiere al cálculo de la velocidad de reacción total o global r_{pi} para sistemas gas-líquido-sólido. Como puede inferirse a partir de la discusión presentada en la introducción, para sistemas catalíticos gas-líquido-sólido existe un problema adicional referente al mojado parcial del sólido por el líquido, el cual se caracteriza por un parámetro denominado eficiencia de mojado del catalizador η_{ce} (que se define como la fracción de la superficie externa del catalizador mojada por el líquido).

Para una partícula de catalizador mojada parcialmente por el líquido, la velocidad de reacción total, sin considerar las resistencias a la transferencia de masa y calor en las interfases gas-sólido, líquido-sólido y gas-líquido, se puede separar en dos términos: el primero para la velocidad de reacción en la fracción mojada (η_{ce}) con un factor de eficiencia η_{li} ; y un segundo término para la velocidad de reacción en la fracción seca del catalizador ($1-\eta_{ce}$), con un factor de eficiencia interno η_G . La expresión general se puede escribir de la siguiente forma [13,14]:

$$r_{pi} = \eta_{ce} \eta_{li} r_{li} + (1-\eta_{ce}) \eta_G r_{Gi} \quad i=1, \dots, M \quad (4.12)$$

donde:

η_{li} = factor de eficiencia interno para la superficie cubierta por el líquido.
 r_{li} = velocidad de reacción intrínseca en fase líquida.
 η_G = factor de eficiencia interno para la superficie seca.
 r_{Gi} = velocidad de reacción intrínseca en fase gas.
 η_{ce} = eficiencia de mojado del catalizador.
 M = número de reacciones.

Cuando el catalizador se encuentra completamente mojado por el líquido ($\eta_{ce}=1$), la reacción ocurrirá sólo en la fase líquida, por lo cual, la ecuación (4.12) se reduce a la forma (4.10) presentada anteriormente.

Si la reacción se lleva a cabo tanto en la fase líquida como en la fase gas ($\eta_{lc} < 1$), será necesario disponer de la cinética intrínseca para la reacción en fase líquida y también en fase gas. Si además existen resistencias intrafase, se deberán de realizar cálculos similares a los presentados en el capítulo 2 para evaluar los factores de eficiencia η_l y η_g .

De la discusión anterior se aprecia la importancia de la eficiencia de mojado del catalizador, como un parámetro que puede controlar la fase en que se lleva a cabo la reacción. A nivel laboratorio el conocimiento a priori de este factor, será de gran valía para definir la zona de operación donde el catalizador se encuentre totalmente mojado. Este último punto se estudiará en la sección II.1 de las aplicaciones del modelo.

4.3 Método de solución para el modelo.

El modelo del reactor propiamente dicho, lo constituye el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (4.9). Este sistema se resolvió utilizando el método de Runge Kutta de 4o. orden.

La altura total del lecho catalítico (H) se divide en N segmentos, para cada uno de los cuales se lleva a cabo un cálculo del equilibrio líquido-vapor antes de evaluar el término de velocidad de reacción. Al realizar este cálculo se obtienen las concentraciones de los reactivos en la fase líquida, las cuales serán sustituidas en las expresiones de velocidad de reacción que definen al modelo cinético. Posteriormente se mezcla el vapor que sale del flash con el líquido que proviene del reactor y se restablece de nuevo el equilibrio L-V, antes de pasar al siguiente segmento diferencial de reactor. Estos cálculos se realizan en forma sucesiva hasta cubrir toda la altura del lecho catalítico.

Con el objeto de poder tratar diferentes sistemas reaccionantes, se plantearon los modelos generales para NC componentes y M reacciones. Además, existe una subrutina específica en la cual se introduce la cinética del proceso, y por otra parte, se tiene que generar un archivo de propiedades termodinámicas de componentes puros. Los parámetros del reactor se introducen durante la ejecución del programa (ver el apéndice C).

4.4 Aplicaciones del modelo.

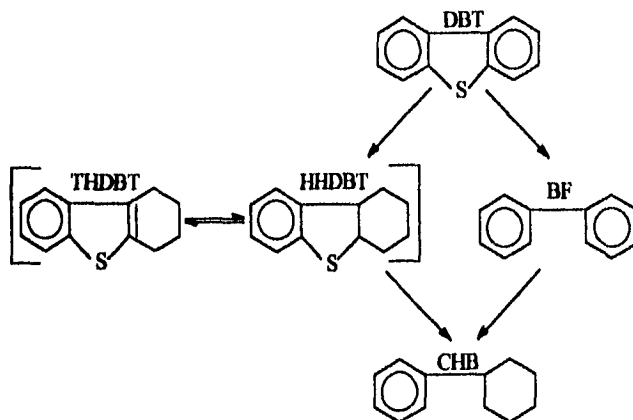
Debido a la creciente necesidad de proteger el medio ambiente, los procesos de hidrotratamiento que eliminan azufre y nitrógeno de varias fracciones del petróleo, han tomado gran importancia en la actualidad. Durante el procesamiento se llevan a cabo en forma simultánea reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación e hidrogenación de compuestos aromáticos polinucleares, utilizando catalizadores sulfurados, como por ejemplo, de Cobalto-Molibdeno o de Niquel-Tungsteno [23].

Uno de los objetivos que se persigue actualmente en esta área de investigación, consiste en desarrollar nuevos catalizadores que sean capaces de reducir los compuestos contaminantes de las fracciones del petróleo, en un porcentaje mayor al que se logra utilizando catalizadores convencionales. Para realizar estudios cinéticos, o bien, para la evaluación de la actividad de estos catalizadores, normalmente se utilizan reactores de laboratorio que operan con tres fases, donde se llevan a cabo las reacciones de HDS, HDN y HYD, utilizando sustancias modelo.

En este trabajo se realizará un análisis del efecto de las variables de operación sobre el comportamiento del reactor de tres fases para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

I. Cinética para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en fase líquida.

En las condiciones de reacción empleadas industrialmente, la HDS de los compuestos sulfurados es exotérmica e irreversible. Houalla et al. [24] y Broderick et al. [25], realizaron un estudio cinético para las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) sobre un catalizador de $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; en un rango de temperatura de 548 a 598 (K) y a una presión de aproximadamente 100 atm. De acuerdo con estos autores, el grupo de reacciones que se llevan a cabo es el siguiente:



DBT = Dibenzotiofeno
THDBT = 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno
HHDBT = 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno
BF = Bifenilo
CHB = Ciclohexilbenceno

Figura 4.3 Sistema de reacciones para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en fase líquida [25].

En la Figura 4.3 se observa que existen dos reacciones paralelas, la primera da como productos dibenzotiofenos hidrogenados, los cuales se mantienen en equilibrio y posteriormente (en una reacción consecutiva) pierden el azufre, para dar como producto ciclohexil-benceno. La segunda reacción paralela es la hidrogenólisis de DBT, cuyo producto principal es el bifenilo. La hidrogenación de bifenilo y ciclohexilbenceno son reacciones lentas. Con propósitos de análisis cinéticos, los autores proponen dos reacciones principales:

1. Hidrogenólisis de los enlaces C-S, para dar como productos H_2S y bifenilo.
2. Hidrogenación de uno de los anillos bencénicos, seguido de una hidrogenólisis rápida de los enlaces C-S, para dar como producto ciclohexilbenceno.

Para realizar las simulaciones se consideraron estas dos reacciones principales junto con sus respectivos parámetros cinéticos. Estos datos se presentan en la Tabla 4.1. Como se puede observar, las expresiones de velocidad de reacción son del tipo Langmuir-Hinshelwood, y con el objeto de formular la ecuación estequiométrica para la segunda reacción, se ha considerado al ciclohexilbenceno como único producto

Tabla 4.1 Modelo cinético para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en fase líquida [25].

Reacciones:	(1). $DBT + 2H_2 \xrightarrow{k_1} BP + H_2S$
	(2). $DBT + 5H_2 \xrightarrow{k_2} CHB + H_2S$
Ecuaciones de velocidad de reacción:	
	$r_1 = \frac{k_1 K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 \cdot (1 + K_{H_2} C_{H_2})}$
	$r_2 = \frac{k_2 K'_{DBT} K'_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K'_{DBT} C_{DBT})}$
Parámetros cinéticos	
$k_1 = 4.722 \times 10^7 \exp(-15155.2/T)$	(gmol/gcat min)
$K_{DBT} = 180.0 \exp(2285.3/T)$	(cm ³ /gmol)
$K_{H_2} = 4.0 \times 10^6 \exp(-4209.7/T)$	(cm ³ /gmol)
$K_{H_2S} = 700.0 \exp(2646.1/T)$	(cm ³ /gmol)
$k_2 K'_{H_2} = 2.532 \times 10^9 \exp(-13952.4/T)$	(cm ³ /gcat min)
$K'_{DBT} = 2000.0 \exp(721.7/T)$	(cm ³ /gmol)

Nomenclatura:

H₂, DBT, BF, CHB = hidrógeno, dibenzotiofeno, bifenilo y ciclohexilbenceno.

T = temperatura, (K).

C_j = concentración de la especie j en el líquido, (gmol/cm³)

II. Simulación del reactor catalítico gas-líquido-sólido.

En esta sección se presentan los resultados de las simulaciones llevadas a cabo con el modelo presentado previamente, utilizando la reacción de HDS de dibenzotiofeno como ejemplo.

Antes de realizar las simulaciones del reactor, se consideró necesario verificar la confiabilidad de las subrutinas que calculan el equilibrio líquido-vapor. Con este propósito se utilizó la mezcla binaria hidrógeno/n-hexadecano como sistema representativo, ya que se emplea muy frecuentemente en el trabajo experimental. Para este sistema se encuentran reportados datos experimentales del equilibrio L-V [26] a diferentes condiciones de temperatura y presión. Se

realizaron cálculos de equilibrio L-V a varias condiciones de temperatura y presión utilizando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong. En la Tabla 4.2 se comparan las fracciones mol (calculadas vs. valores experimentales) para el hidrógeno, tanto en la fase líquida como en la vapor. Se puede apreciar que existen diferencias, sobre todo para la fase menos ideal (fase líquida); sin embargo, las tendencias que predice el modelo concuerdan aceptablemente con los resultados experimentales.

Tabla 4.2 Resultados del cálculo del equilibrio líquido-vapor para el sistema H₂/n-hexadecano y comparación contra datos experimentales [26].

T (K)	P (atm)	X _{H₂}		Y _{H₂}	
		experimental	calculado	experimental	calculado
664.0	50.0	0.1488	0.1775	0.8224	0.8125
664.0	100.0	0.2782	0.3134	0.8977	0.8991
664.0	200.0	0.4511	0.4771	0.9378	0.9452
461.0	50.0	0.0757	0.0681	0.9985	0.9980
461.0	100.0	0.1428	0.1258	0.9990	0.9990
461.0	200.0	0.2468	0.2169	0.9990	0.9990

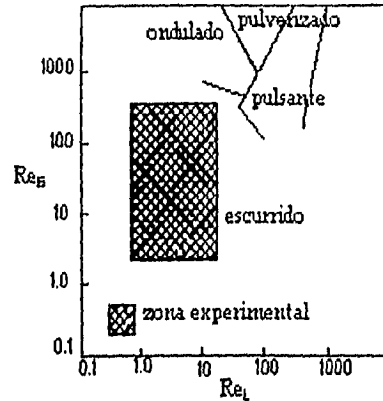
Las propiedades termodinámicas necesarias para los componentes puros se tomaron en su mayoría del libro de Reid et al. [27].

Una vez que se verificó el funcionamiento de la subrutina para el cálculo del equilibrio L-V, se utilizó el simulador para analizar el comportamiento de un reactor de laboratorio con dos objetivos principales: i) definir las condiciones de trabajo para este reactor, lo cual servirá como una guía para conocer el efecto de las variables de operación tanto en el régimen de flujo como la eficiencia de mojado del catalizador, y con esto orientar el trabajo experimental que se desarrollará para sistemas similares. ii) analizar para una reacción específica (HDS de dibenzotiofeno) la influencia del tipo de solvente utilizado, relación molar H₂/HC, composición de la alimentación, presión y temperatura sobre el comportamiento del reactor.

11.1 Definición de las condiciones de trabajo para un reactor de laboratorio.

Generalmente las reacciones de hidrotratamiento en los reactores industriales ocurren a tres fases (gas-líquido-sólido). Entonces, para estudiar el comportamiento de un catalizador a nivel laboratorio para este tipo de reacciones, será necesario aproximarse a las condiciones de operación que aseguren un comportamiento similar al del reactor industrial. Un factor importante que se ha mencionado previamente se refiere a la eficiencia de mojado del catalizador. Aún cuando el reactor de laboratorio opere en la zona de flujo escurrido (Figura 4.4), y con dos fases fluidas (líquido-vapor), estas condiciones no garantizan el mojado completo de la partícula de catalizador.

Figura 4.4 Régimen de flujo experimental y rango de trabajo para la obtención de la correlación de la eficiencia de mojado del catalizador [12]



Para conocer a priori la eficiencia de mojado del catalizador, es necesario disponer de una correlación que permita cuantificar este parámetro (η_{cc}) en función de las condiciones de operación del reactor. Recientemente se ha propuesto en la literatura una correlación de este tipo, la cual se obtuvo para la zona de números de Reynolds presentada en la Figura 4.4, y como se puede apreciar, se encuentra en la zona del régimen de baja interacción (flujo escurrido). La correlación propuesta es la siguiente [12].

$$\eta_{cc} = 1.104 \cdot Re_L^{1/3} \left[\frac{1 + ((\Delta P / Z) / \rho_L g_c)}{Ga_L} \right]^{1/9} \quad (4.13)$$

Esta correlación, propuesta por Al-Dahhan y Dudukovic [12], es la única en la actualidad, obtenida a presiones de trabajo altas. Como se puede apreciar, la eficiencia de mojado es proporcional al número de Reynolds (Re_L)^{1/3} e inversamente proporcional al número de Galileo (Ga_L)^{1/9} (el cual compara la fuerza gravitacional a la fuerza viscosa, ambos para la fase líquida). La dependencia de la fase gaseosa se incluye a través del término $\{(\Delta P / Z) / \rho_L g_c\}$ que representa la caída de presión adimensional en el reactor debido al flujo de ambas fases. La correlación empleada para calcular la caída de presión en el lecho catalítico con dos fases fluidas, fue la siguiente [28].

$$\Delta P / Z = 4.6 \times 10^3 \left[\frac{Re_L^{0.4}}{Re_G^{1.05}} \right] \times \left[\frac{(1 - \epsilon_B)^2}{\epsilon_B^3} \right]^{0.75} \frac{0.5 \cdot \rho_G \cdot U_G^2}{d_p} \quad (4.14)$$

donde:

$$Re_L = \left(\frac{U_L \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L (1 - \epsilon_B)} \right) \quad Re_G = \left(\frac{U_G \cdot \rho_G \cdot d_p}{\mu_G (1 - \epsilon_B)} \right) \quad Ga_L = \left(\frac{d_p^3 \cdot \rho_L^2 \cdot g_c \cdot \epsilon_B^3}{\mu_L^2 (1 - \epsilon_B)^3} \right)$$

Las correlaciones presentadas previamente se acoplaron al simulador, con el objeto de poder definir los rangos de condiciones de operación para el reactor de laboratorio, donde se presente un mojado completo del catalizador. Este aspecto será particularmente importante cuando se esté llevando a cabo un estudio cinético, ya que el comportamiento del reactor será diferente cuando el catalizador se encuentre total, parcialmente mojado o totalmente seco.

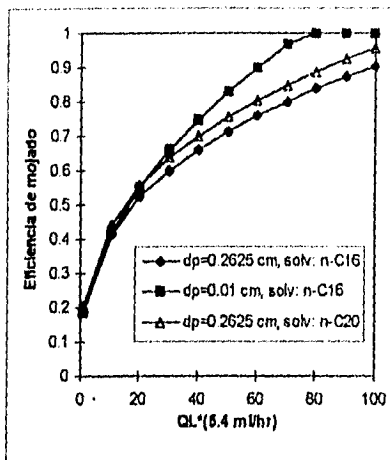
Como puede inferirse a partir de las correlaciones anteriores, la eficiencia de mojado dependerá también del equilibrio líquido-vapor para el sistema que se considere, ya que tanto los flujos de líquido y gas serán diferentes al cambiar las condiciones de operación del reactor, como las densidades y composiciones de ambas fases. Para las simulaciones presentadas a continuación se eligió como un sistema representativo de las reacciones de hidrotrotamiento, a la reacción de HDS de dibenzotiofeno. Las características del reactor y catalizador y las condiciones de operación base para este sistema, se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros y condiciones de operación base para las simulaciones con el modelo del reactor gas-líquido-sólido.

Condiciones de operación para el caso base	
T(K)	573.0
P(atm)	100.0
Composición del líquido, (%peso)	DBT: 3.0 Solvente: 96.7 H ₂ S: 0.3
Flujo de líquido, (g/hr)	4.64
Flujo de hidrógeno, (ml STP H ₂ /ml liq.)	400.0
Componentes en el sistema:	1. H ₂ 2. DBT 3. Solvente 4. H ₂ S 5. Bifenilo 6. CHB
Parámetros del reactor y catalizador:	d _c = 0.952 cm ρ _m = 0.826 g/cm ³ H = 2.0 cm ε _m = 0.4 d _p = 0.262 cm

En la Figura 4.5 se presenta la forma en que cambia la eficiencia de mojado del catalizador al incrementar el flujo total (tanto de líquido como de gas). La escala de las abscisas representa el múltiplo del flujo base total. Se observa que utilizando como solvente n-hexadecano, se obtienen eficiencias de mojado cercanas a la unidad sólo a velocidades de flujo altas (aproximadamente 100 veces el flujo base). Al reducir el tamaño de partícula a 0.1mm (tamizado a malla 100/150) se observa un incremento significativo de la eficiencia de mojado, logrando valores superiores a 0.9 a velocidades de flujo menores. Un cambio en el tipo de solvente (de C_{16} a C_{20}) también mejora ligeramente la eficiencia de mojado del catalizador, debido a la menor volatilidad del n-cicosano (C_{20}).

Figura 4.5 Efecto del diámetro de partícula y del tipo de solvente sobre la eficiencia de mojado del catalizador. $P=100$ atm; $T=573.0$ K; $R=5.0$ mol H_2 /mol HC; $W/F_{HC}=3362.8$ (gcat min/mol).



En la Figura 4.6 se puede apreciar el efecto de la presión y temperatura sobre la eficiencia de mojado del catalizador. Se observa un efecto pequeño de estas condiciones sobre η_{co} en el rango considerado. Esto se debe entre otros factores, a la poca variación de la fracción de líquido vaporizado en este rango de operación.

La Figura 4.7 presenta el efecto del flujo de líquido y de la relación H_2 /hidrocarburo sobre la eficiencia de mojado del catalizador. Se puede apreciar un incremento notable de este parámetro con el aumento en el flujo de líquido, y por el contrario, al incrementar la relación H_2 /HC se observa una ligera disminución de la eficiencia de mojado, debido a una mayor evaporación del líquido causada por el incremento en la fracción mol del componente más volátil (hidrógeno).

De los resultados anteriores se puede concluir que para lograr un mojado completo del catalizador, es necesario trabajar con flujos altos de líquido, lo cual estará limitado por la capacidad de la bomba de alimentación. La reducción en la relación H_2 /HC esta comprometida con

la desactivación del catalizador; por lo tanto, resulta poco factible emplear relaciones H_2/HC bajas debido a la desactivación más rápida del catalizador bajo estas condiciones.

La reducción del diámetro de partícula, el cambio a un solvente menos volátil y el incremento en el flujo de líquido, son cambios factibles de realizar en el reactor de laboratorio para mejorar las condiciones de mojado del catalizador.

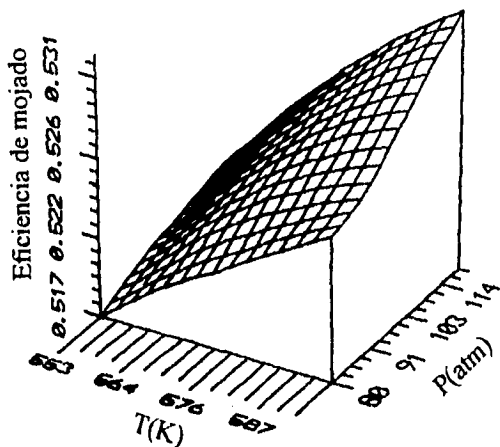


Figura 4.6 Efecto de la temperatura y presión sobre la eficiencia de mojado del catalizador. $Q_L = 20 * (Q_{L,base})$, $R(H_2/HC) = 400$ ml STP H_2 /ml liq., solv: n-hexadecano.

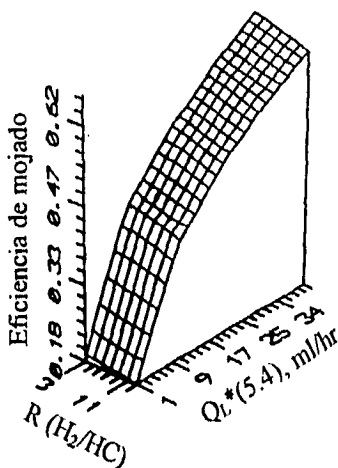


Figura 4.7 Efecto del flujo de líquido y de la relación H_2/HC sobre la eficiencia de mojado del catalizador. $T = 573.0$ K, $P = 100$ atm, solv: n-hexadecano.

II.2 Efecto de las variables de operación sobre el comportamiento del reactor.

En esta sección se presenta un análisis del efecto de las condiciones de operación para un reactor de laboratorio, tomando como ejemplo la reacción de HDS de dibenzotiofeno. Las simulaciones se realizaron para un reactor con características similares al que se tiene en el laboratorio de catálisis de la Facultad de Química. Los parámetros de este reactor y las condiciones de operación para el caso base, se presentan en la Tabla 4.3.

Para todas las simulaciones se hace la suposición de que no existen resistencias internas a la transferencia de masa, por lo cual los factores de eficiencia ($\eta_{i,i}$), serán iguales a la unidad para todos los casos (experimentalmente esto se cumplirá utilizando partículas de catalizador

suficientemente pequeñas). Las condiciones de flujo fueron seleccionadas de tal forma que se cumpliera la condición de mojado completo del catalizador.

Efecto del solvente.

La volatilidad del solvente afecta en forma significativa la conversión del reactivo, y también puede presentarse el caso donde con un solvente muy volátil, el reactor opere con una sola fase fluida. Con el objeto de analizar este factor experimental, se eligieron dos solventes: n-hexadecano, el cual se utiliza actualmente en el laboratorio para este tipo de reacciones; y otro solvente menos volátil $C_{20}H_{42}$ (n-icosano), el cual fue elegido con propósitos de comparación.

En la Figura 4.8 se grafica la conversión de dibenzotiofeno con respecto a la posición axial adimensional. La conversión se definió de la siguiente forma:

$$X_{DBT} = [f_{DBT}^0 - (f_{DBT}^V + f_{DBT}^L)] / f_{DBT}^0 \times 100 \quad (4.15)$$

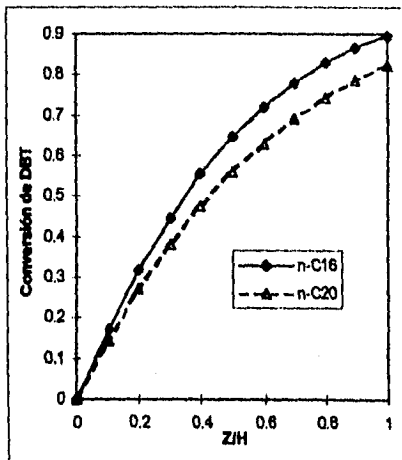
donde:

f_{DBT}^0 = flujo molar total de DBT a la entrada del reactor, (gmol/min).

f_{DBT}^V = flujo molar de DBT en la fase vapor, (gmol/min).

f_{DBT}^L = flujo molar de DBT en la fase líquida, (gmol/min).

Figura 4.8 Efecto del tipo de solvente utilizado sobre la conversión de DBT. T=573 K, P=100 atm, 3% DBT, 0.3% H₂S, 400 ml STP H₂/ml liq.



En esta figura se puede observar que al utilizar el solvente menos volátil, se obtiene una menor conversión de DBT. Esto se debe a un efecto de dilución del DBT en el solvente menos volátil, y por lo tanto esto da como resultado un decrecimiento en la concentración de reactivos y conversión de DBT.

Relación hidrógeno hidrocarburo.

Como se puede observar en la Figura 4.9, al incrementar la relación H_2 /Hidrocarburo se genera una mayor evaporación del solvente, el cual es más volátil que el reactivo (DBT); como consecuencia, la fase líquida se concentrará más en reactivos y con esto se aumentará la velocidad de reacción y por lo tanto la conversión.

En la Figura 4.10 se presentan los resultados de los cálculos del porcentaje de líquido evaporado para diferentes relaciones de H_2 /HC (expresadas en ml de H_2 a condiciones estándar por ml de líquido). Estos cálculos se realizaron para diferentes condiciones de temperatura y presión y con dos solventes de diferente volatilidad. La relación H_2 /HC con que se trabaja actualmente en el laboratorio es de 800 (ml H_2 STP/ml liq.) a 48 atm y 613 K. Bajo estas condiciones se tiene una evaporación de aproximadamente el 80% del líquido (con n-C₁₆ como solvente), lo cual nos indica que la reacción se está llevando a cabo prácticamente en fase vapor y con una eficiencia de mojado baja. Esta relación de H_2 /HC es el doble de la que se maneja en el reactor industrial; por lo tanto, si se quisiera trabajar en condiciones semejantes a las industriales se tendría una evaporación de 40% del líquido. Como se observa en la misma figura, tanto el aumento de presión como el cambio de solvente, decrecen significativamente el % de líquido evaporado.

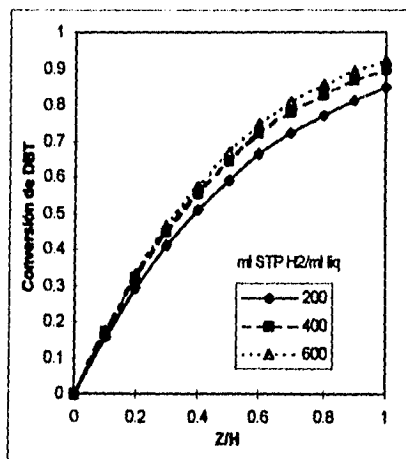


Figura 4.9 Efecto de la relación H_2 /HC sobre la conversión de DBT. T=573 K, P=100 atm, 3% DBT, 0.3% H_2S , solv: n-C₁₆. La relación se da en (ml STP H_2 /ml liq.)

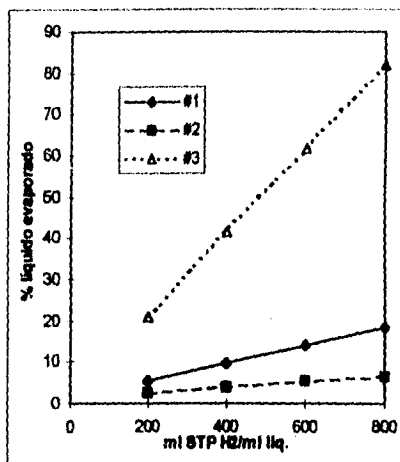


Figura 4.10 Porcentaje de líquido evaporado a diferentes condiciones de operación:

#1: T=573 K, P=100 atm, solv: n-C₁₆.

#2: T=573 K, P=100 atm, solv: n-C₂₀.

#3: T=613 K, P=48 atm, solv:n-C₁₆.

Composición de la alimentación.

El cambio en la composición de la alimentación al reactor tiene consecuencias importantes tanto para la conversión como para la selectividad del proceso. En la Figura 4.11a se puede observar que a medida que se incrementa el % de H_2S en la carga, la conversión de DBT disminuye.

En la Figura 4.11b se presenta la forma en que cambia la selectividad (definida como: mol de bifénilo/mol CHB), a distintas concentraciones de H_2S . A medida que se incrementa el % de H_2S en la alimentación, se observa un decrecimiento en la selectividad hacia bifénilo. Este comportamiento se puede explicar en base al tipo de ecuación de velocidad que se propone para cada reacción. La reacción que da como producto bifénilo involucra el término de adsorción para el H_2S , no así la reacción de hidrogenación, que da como productos CHB y dibenzotiofenos hidrogenados. Entonces se observa que el H_2S inhibe sólo la reacción de hidrodesulfuración, por lo cual, al incrementarse la cantidad de este componente la velocidad de la reacción de hidrogenólisis disminuye y con esto se obtiene un menor porcentaje de bifénilo. En esta misma gráfica se aprecia como la selectividad disminuye con respecto a la posición axial del reactor. Debido a que el H_2S es un producto, su concentración será mayor a la salida del reactor, lo cual origina una disminución de la selectividad.

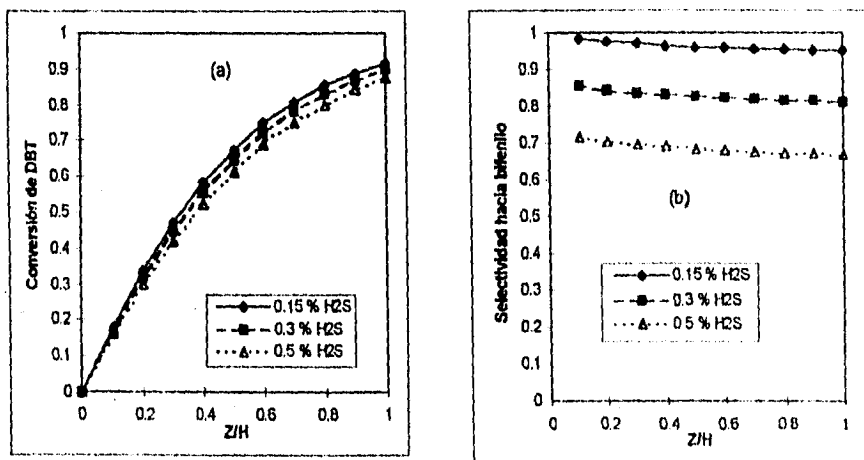


Figura 4.11 Efecto del % de H_2S en la alimentación sobre (a) la conversión de DBT y (b) la selectividad hacia bifénilo. $T=573$ K, $P=100$ atm, 3% DBT, 400 ml STP H_2 /ml liq., solv: $n-C_{16}$.

Presión.

Un incremento en la presión de operación del reactor disminuye la cantidad de solvente evaporado y aumenta la concentración de hidrógeno en el líquido; por lo cual, la velocidad de reacción aumenta y con esto la conversión. Este resultado se puede apreciar en la Figura 4.12.

En la Tabla 4.4 se observa un incremento de la fracción mol de hidrógeno en el líquido (X_{H_2}), y una disminución de la fracción mol de DBT (X_{DBT}), con el aumento en la presión de operación del reactor. El resultado global de estos cambios en la composición del líquido, originan un ligero aumento en la velocidad de reacción y por lo tanto en la conversión de DBT.

Tabla 4.4 Efecto de la temperatura y presión sobre la distribución de reactivos, para la reacción de hidrosulfuración de DBT*.

T (K)	P (atm)	Fracción mol en el líquido		Fracción mol en el vapor		V/F	ρ_l (mol/cm ³)	ρ_g (mol/cm ³)
		X_{DBT}	X_{H_2}	Y_{DBT}	Y_{H_2}			
573	80	0.0307	0.1622	7.360×10^{-4}	0.9762	0.8223	2.455×10^{-3}	1.844×10^{-3}
573	90	0.0301	0.1786	6.605×10^{-4}	0.9783	0.8165	2.484×10^{-3}	1.924×10^{-3}
573	100	0.0295	0.1943	6.000×10^{-4}	0.9800	0.8111	2.485×10^{-3}	2.003×10^{-3}
583	100	0.0292	0.2030	7.384×10^{-4}	0.9761	0.8131	2.438×10^{-3}	2.264×10^{-3}
593	100	0.0289	0.2123	9.043×10^{-4}	0.9713	0.8159	2.388×10^{-3}	2.575×10^{-3}

* Cálculos a la entrada del reactor con la siguiente composición en la carga: 3% DBT, 0.3% H₂S, 96.7% n-hexadecano. La relación H₂/HC utilizada fue de 400 ml STP H₂/ml liq.

Temperatura.

Al incrementar la temperatura, la velocidad de reacción aumenta y también la fracción de líquido evaporado. En la Figura 4.12 se aprecia el efecto de esta variable sobre la conversión de DBT. Al aumentar la temperatura de 553 a 593 (K), se observa un incremento apreciable en la conversión de DBT. El incremento en la concentración del reactivo en la fase líquida (debido a la evaporación del solvente), y el aumento en la velocidad de reacción, contribuyen a este comportamiento, siendo este último efecto de mayor importancia.

El aumento de la temperatura origina una mayor evaporación de DBT y por lo tanto una disminución de la concentración de este reactivo en el líquido (Tabla 4.4), sin embargo, este efecto es de poca importancia si se compara contra el efecto de la temperatura sobre las constantes cinéticas de las reacciones.

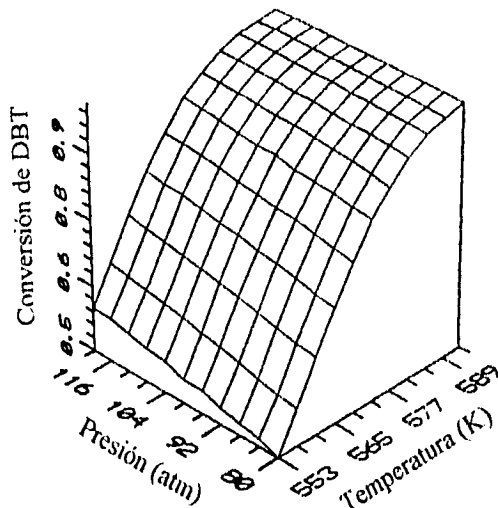


Figura 4.12 Efecto de la temperatura y presión sobre la conversión de DBT. 3% DBT, 0.3% H₂S, 400 ml STP H₂/ml liq., solv: n-C₁₆.

4.5 Discusión de resultados.

En este capítulo se formuló un modelo matemático para el reactor catalítico gas-líquido-sólido. El interés que originó el planteamiento de este modelo, es la falta de información respecto al comportamiento de reactores de laboratorio para reacciones de hidrotratamiento. En base a un estudio bibliográfico se encontró que este tipo de modelo era aplicable para sistemas de esta naturaleza, principalmente para la correlación de datos de laboratorio y para el estudio de la influencia de las variables de proceso sobre el comportamiento del reactor.

El modelo se formula con las ecuaciones de balance de materia para los componentes del sistema en un reactor de flujo pistón en fase líquida, y se hace la consideración de que existe equilibrio líquido-vapor en cada segmento diferencial de reactor. De esta forma el modelo consiste de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales, el cual se encuentra acoplado a una subrutina que calcula el equilibrio líquido-vapor a temperatura y presión constantes.

Se implementó el modelo general para un sistema reaccionante que consiste de NC componentes y M reacciones, y se aplicó a la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. El modelo cinético para esta reacción en fase líquida se tomó de la literatura, así como las propiedades termodinámicas de los componentes puros

Para esta reacción se analizó el comportamiento de un reactor de laboratorio con los siguientes resultados:

Como primer punto del análisis, se utilizó el simulador para predecir las condiciones de operación donde el catalizador trabaja totalmente mojado (con $\eta_{ce}=1$). El simulador predice los

flujos de líquido y vapor, así como las composiciones de ambas fases y densidades, los cuales son datos necesarios para evaluar la eficiencia de mojado del catalizador con la ecuación (4.13). Se calculó la eficiencia de mojado para diferentes condiciones de operación y también se estudió el efecto del solvente y del diámetro de partícula sobre este parámetro. Los resultados de las simulaciones indican que la reducción del diámetro de la partícula de catalizador, el cambio a un solvente menos volátil y el incremento en el flujo de líquido, son cambios factibles de realizar en el reactor de laboratorio, para mejorar las condiciones de mojado del catalizador.

Otra aplicación que se le dio al simulador se refiere al análisis del efecto de las condiciones de operación para reactores gas-líquido-sólido, tomando como ejemplo la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

El tipo de solvente que se utiliza en este tipo de reacciones, modifica la distribución de reactivos en ambas fases y su efecto final estará en función de su volatilidad. Esto trae como consecuencia cambios en las velocidades de reacción y por lo tanto en el comportamiento del reactor. Por ejemplo, si el solvente es más volátil que el reactivo, la conversión se incrementa debido a una mayor concentración de reactivo en la fase líquida.

La relación H_2/HC influye principalmente sobre la fracción de líquido evaporado y por lo tanto sobre la forma de operación del reactor (con una o dos fases fluidas). Al incrementar el flujo de hidrógeno se aumenta la relación V/F (la cual es función de la composición) generando una mayor evaporación del líquido. Para el caso donde el reactivo sea más volátil que el solvente, se tendrá una menor conversión debido al decrecimiento en la concentración de reactivo.

La composición de la alimentación al reactor influye sobre la conversión y la selectividad del proceso. La influencia que un cambio en la composición de la carga puede tener sobre el proceso, dependerá principalmente de las expresiones cinéticas que definan al sistema en estudio.

La temperatura y presión de operación del reactor, afectan en primer término el equilibrio líquido-vapor del sistema; la influencia de la presión sobre la velocidad de reacción radica en el efecto de concentrar a los reactivos en la fase líquida, en tanto que la temperatura tiene un efecto predominante sobre las constantes cinéticas.

Como resultado de este capítulo se tiene un programa por computadora, con el cual se puede realizar la simulación de reactores gas-líquido-sólido para distintos sistemas catalíticos. Para tratar otros ejemplos es necesario disponer de un modelo cinético en fase líquida y de los datos termodinámicos de componentes puros para el sistema en estudio.

Referencias

1. Ramachandran, P.A.; Chaudhari, R.V. *Three Phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publishers Inc., London, 1983.
2. Shah, Y.T. *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*, McGraw-Hill, New York, 1979.
3. Zhukova, T.B.; Pisarenko, V.N.; Kafarov, V.V. *Int. Chem. Eng.* 1990, vol. 30, No.1, pp. 57-102.
4. Crinc, M.; Guy A. L'Homme in *Recent Advances in the Engineering analysis of Chemically Reacting Systems* Ed. by L.K. Doraiswamy, J. Wiley and Sons, 1984.
5. Sauerfield, C.N. *AIChE J.* 1975, vol. 21, No.2, pp. 209-228.
6. Herskowitz, M.; Smith, J.M. *AIChE J.* 1983, vol.29, No.1, pp. 1-18.
7. Gianetto, A.; Berruti, F. *Modelling of Trickle bed reactors*. en De Lasa H.I. (Ed.) *Chemical Reactor Design and Technology*, Nato ASI series E, 1986.

8. Hanika, J.; Stanek, V. *Operation and Design of Trickle-Bed reactors*, en Chermisinoff (Ed.), *Handbook of Heat and Mass Transfer Operations*, vol. 11, Gulf Publ. Co., Houston, 1986.
9. Ng, K.M.; Chu, C.F. *Chemical Engineering Progress*, 1987, November, 55-63.
10. Hofmann, H. *Int. Chem. Eng.* 1977, 17, 19.
11. Gianceto, A.; Specchia, V. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, 47, 3197-3213.
12. Al-Dahhan M.H.; Dudukovic M.P., *Chem. Eng. Sci.*, 1995, vol. 50, No. 15, 2377-2389.
13. Huang, T.C.; Kang, B.C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 2349-2357.
14. Ruccker, C.M.; Hess, R.K.; Akgerman, A. *Chem. Eng. Comm.* 1987, 49, 301-315.
15. Collins, G.M.; Hess, R.K.; Akgerman A. *Chem. Eng. Comm.* 1985, 35, 281-291.
16. Hook, B.D.; Collins, G.M.; Akgerman A. *Chem. Eng. Comm.*, 1984, 28, 213-221.
17. Kocis, G.R.; Ho, T.C. *Chem. Eng. Res. Des.*, 1986, 64, 288-291.
18. Smith, C.M.; Satterfield, C.N. *Chem. Eng. Sci.*, 1966, vol. 41, No.4, 839-843.
19. La Vopa, V.; Satterfield, C.N. *Chem. Eng. Sci.*, 1968, vol. 43, No.8, 2175-2180.
20. Nalitham, R.V.; Guin, J.A.; Tarric, A.R.; Curtis, C.W. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, 24, 598-607.
21. Prausnitz, J.M.; Anderson, T.F.; Grens, E.A.; Eckert, C.A.; Hsieh, R.; O'Connell, J.P. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall, INC., 1980.
22. Barragan, A. F. *Tesis de Maestría, en proceso de redacción, Facultad de Química, UNAM.*
23. Girgis, M.J.; Gates, B.C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 2021-2058.
24. Houalla, M.; Nag, N.K.; Sapre, A.V.; Broderick, D.H.; Gates, B.C. *AIChE J.*, 1978, vol. 24, No.6, 1015-1021.
25. Broderick, D.H.; Gates, B.C. *AIChE J.*, 1981, vol. 27, No.4, 663-673.
26. Ho-Mu Lin; Sebastian, H.M.; Chao Kwang-Chu *J. Chem. Eng. Data*, 1980, 25, 252-254.
27. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Polling, B.E. *The Properties of Gases and Liquids* 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
28. Rao, V.G.; Ananth, S.; Varma, Y.B.G. *AIChE J.* 1983, 29, 473-483.

LOS MODELOS ESTADÍSTICOS Y SU APLICACIÓN EN EL ESTUDIO DE REACTORES CATALÍTICOS

Como una alternativa para analizar sistemas catalíticos muy complejos, con frecuencia se emplean modelos empíricos. Estos modelos son útiles en el proceso de investigación, sobre todo cuando el trabajo experimental ha sido planeado previamente.

En este capítulo se presenta un estudio de la influencia de las condiciones de operación para el proceso de isomerización de xilenos haciendo uso de los modelos estadísticos. Este sistema catalítico se analizó en el capítulo 3 utilizando modelos basados en principios fisicoquímicos.

El objetivo que se persigue en este capítulo, es presentar una metodología que pueda aplicarse en trabajos posteriores para sistemas catalíticos complejos, teniendo en cuenta que los resultados experimentales de que se disponen, no se obtuvieron con la idea de analizarlos en esta forma.

5.1 Introducción.

El desarrollo y estudio de los procesos industriales se debe llevar a cabo en una forma planeada y sistemática, esto trae como consecuencia una reducción importante en los costos y en el tiempo de investigación. El investigador puede estudiar los fenómenos fisicoquímicos que afectan al proceso que se está considerando, o bien puede adoptar un método empírico y estudiar los efectos de varios cambios en el proceso.

Cuando los problemas son muy complejos generalmente se elige el segundo método, con el cual es posible un ahorro considerable de trabajo experimental. En tales casos, la investigación empírica utilizando diseño de experimentos basados en principios estadísticos, nos ofrece un medio de obtener la información necesaria, con el grado de precisión requerido y con el menor número de experimentos a realizar.

Los experimentos diseñados estadísticamente tienen la ventaja de que los errores sistemáticos pueden ser eliminados; también se puede estimar la magnitud del error experimental y el efecto de las interacciones. El análisis de estos experimentos proporciona un criterio para determinar la importancia de las variables estudiadas sobre una respuesta seleccionada, con niveles de confianza específicos.

Una discusión completa acerca del diseño de experimentos y el análisis estadístico se puede encontrar en varias referencias [1-3]. En la literatura se han publicado recientemente varios ejemplos referentes a la aplicación de este tipo de modelos, por ejemplo, Coteron et al. [4], han demostrado la utilidad de estos métodos realizando una optimización de las condiciones de operación para la síntesis de un análogo del aceite de jojoba. En otro trabajo reciente Prieto et al. [5], realizaron un diseño experimental, con el objeto de evaluar mediante un modelo estadístico, el funcionamiento de un catalizador tipo mordenita en el proceso de isomerización de xilenos.

A continuación se aplicarán los métodos estadísticos para estudiar el comportamiento de un reactor tubular de lecho fijo, en el cual se lleva a cabo la isomerización de xilenos en fase vapor

sobre un catalizador zeolítico del tipo Pt/II-mordenita. Se estudiará el efecto de las principales variables de operación (temperatura, presión, espacio velocidad y relación molar hidrógeno/HC), sobre el rendimiento de p-xileno (en % peso), y como una medida de la selectividad se utilizará la pérdida de xilenos (mientras menor sea la pérdida de xilenos, la selectividad será mayor).

5.2 Análisis estadístico para el proceso de isomerización de xilenos.

El análisis estadístico para el proceso de isomerización de xilenos, se realizará sobre los datos experimentales reportados en la referencia [6]. En este trabajo se consideraron cuatro variables independientes o factores: temperatura (T), presión (P), espacio velocidad (WHSV) y relación molar hidrógeno/hidrocarburo (R). Los niveles de estudio para estas variables fueron los siguientes:

Temperatura (K): 663, 683, 703, 723, 743 y 763
 Presión (kg/cm²): 5 y 10
 WHSV (hr⁻¹): 3, 4, 5, 6, 7 y 8
 R (mol H₂/mol HC): 4 y 7

Como se explica en la referencia [6], considerando estos niveles de operación se elaboró un diseño factorial y posteriormente se realizaron los experimentos en un reactor catalítico de lecho fijo. El número de experimentos realizados fue: $N_{exp} = 2 \times 2 \times 6 \times 6 = 144$ experimentos.

Haciendo uso de estos datos se llevó a cabo un análisis estadístico para dos variables respuesta: rendimiento de p-xileno (Y_{PX}) y pérdida de xilenos (L_X).

El modelo que se propone para ajustar estos datos es un modelo cuadrático, con el cual se pueden incorporar los posibles efectos de curvatura para las variables temperatura y espacio velocidad. Los términos cuadráticos sólo pueden incluirse para estas dos variables, ya que el sistema se exploró en niveles intermedios de estos factores y no únicamente en las fronteras, como fue el caso para la presión y para la relación molar H₂/HC. El modelo cuadrático general para este tipo de diseños se puede escribir de la siguiente forma:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{i < j=2}^k a_{ij} X_i X_j \quad (5.1)$$

Para ajustar los datos experimentales se propuso el modelo representado por la ecuación (5.1), incorporando los efectos cuadráticos para los factores temperatura y espacio velocidad. La estimación de parámetros se realizó por medio de un análisis de regresión múltiple sobre los 144 resultados experimentales, empleando un paquete estadístico [7].

5.3 Resultados del análisis estadístico.

A continuación se presentan los modelos que se obtuvieron a partir del análisis de regresión. Los modelos estadísticos fueron ajustados a los factores codificados (los cuales toman valores de -1 a 1), y se calcularon con las siguientes expresiones:

$$X_T = (T - 713)/50 \quad (5.2a)$$

$$X_P = (P - 7.5)/2.5 \quad (5.2b)$$

$$X_{WHSV} = (WHSV - 5.5)/2.5 \quad (5.2c)$$

$$X_R = (R - 5.5)/1.5 \quad (5.2d)$$

donde:

X_T , X_P , X_{WHSV} y X_R se refieren a los valores codificados de las variables T, P, WHSV y R respectivamente. La codificación para cualquier factor i se puede expresar de la siguiente manera:

$$X_i = (\text{valor del factor} - \text{valor del centro}) / (\text{valor superior} - \text{valor del centro}) \quad (5.3)$$

$$\text{centro} = (\text{nivel superior del factor} - \text{nivel inferior del factor})/2$$

Para las respuestas rendimiento (Y_{PX}) y pérdida de xilenos (L_X), se obtuvieron los siguientes modelos:

$$\begin{aligned} Y_{PX} = & 14.2857 + 0.8859 X_T - 0.9859 X_P + 0.6904 X_{WHSV} - 0.3023 X_R - 0.0983 X_T X_P + 0.200 \\ & X_T X_{WHSV} - 0.1337 X_T X_R + 0.7962 X_P X_{WHSV} + 0.0014 X_P X_R - 0.2968 X_{WHSV} X_R - \\ & 0.0687 (X_T)^2 - 0.8688 (X_{WHSV})^2 \end{aligned} \quad (r = 0.95) \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} L_X = & 18.0821 - 3.4375 X_T + 7.8563 X_P - 6.8778 X_{WHSV} + 0.9083 X_R + 0.9774 X_T X_P - 1.5067 \\ & X_T X_{WHSV} + 0.2804 X_T X_R - 2.4621 X_P X_{WHSV} + 0.0246 X_P X_R + 0.1937 X_{WHSV} X_R + \\ & 0.3034 (X_T)^2 + 4.1118 (X_{WHSV})^2 \end{aligned} \quad (r = 0.94) \quad (5.5)$$

Se realizó un análisis gráfico de los residuos para estos modelos, sin que se detectaran tendencias, como se puede apreciar en las Figuras 5.1a y 5.1b.

En la Figura 5.2a se puede observar que el modelo no lineal representado por la ecuación (5.4), predice en forma adecuada los resultados experimentales para el rendimiento de p-xileno. Para la pérdida de xilenos se obtuvieron resultados similares; esto se puede apreciar en la Figura 5.2b.

Las ecuaciones (5.4) y (5.5) se pueden representar por medio de gráficas tridimensionales, si se mantienen constantes las variables P y R. En las Figuras 5.3 a-d, se presentan las superficies de respuesta para el rendimiento de p-xileno. Observando las Figuras 5.3a y 5.3b, se puede detectar la existencia de un efecto de curvatura significativo para esta respuesta a presiones bajas. Este comportamiento da lugar a que exista un máximo en el rendimiento (a temperatura constante), para los niveles intermedios del factor espacio velocidad. Este es un comportamiento típico de las reacciones consecutivas, en las cuales, a medida que se incrementa el tiempo de contacto, se favorecen las reacciones que dan origen a los productos no deseados. A presiones altas el efecto de curvatura es menos pronunciado, y la tendencia que se observa es de un incremento en el rendimiento a medida que se aumenta el espacio velocidad. En base a lo anterior podemos concluir que a presiones altas resulta conveniente trabajar con tiempos de contacto bajos. Estos resultados pueden obtenerse a partir de un análisis de las Figuras 5.3c y 5.3d.

Continuando con el análisis de las Figuras 5.3 a-d, se puede ver que no existe un efecto de curvatura significativo con el factor temperatura. Se aprecia la tendencia general de un incremento en el rendimiento de p-xileno a temperaturas altas.

Comparando las gráficas anteriores podemos concluir que la relación molar H_2/HC afecta en un menor grado a esta respuesta.

En las Figuras 5.4 a-d se presentan las superficies de respuesta para la pérdida de xilenos (a medida que aumenta la pérdida de xilenos, la selectividad disminuye). En el caso de esta respuesta se observa que para un valor fijo en la temperatura, existe un mínimo en la pérdida de xilenos a tiempos de contacto intermedios; este resultado se presenta sobre todo a presiones bajas. Para esta misma respuesta se observa la tendencia general de disminuir la pérdida de xilenos a medida que se incrementa la temperatura. Este resultado es contrario al que se reporta en la referencia [5] pero coincide con los resultados de la referencia [8]. Una explicación probable de este comportamiento radica en el hecho de que este catalizador se desactiva rápidamente y esta pérdida de actividad es más pronunciada a temperaturas altas. Esto es consistente con otros estudios con catalizadores similares [8]. Por lo tanto, durante la realización de los experimentos y a medida que se incrementaba la temperatura, la actividad del catalizador decrecía y de acuerdo con Giannetto et al. [9], la desactivación por formación de coque afecta más a las reacciones que requieren de sitios ácidos fuertes. Las reacciones de dismutación de xilenos se favorecen por este tipo de sitios activos (sitios ácidos fuertes de la zeolita), según lo reportado por Martens et al. [10].

La presión tiene un efecto considerable sobre la pérdida de xilenos. Al duplicar la presión de 5 a 10 (kg/cm), la pérdida de xilenos se incrementa notablemente, sobre todo a tiempos de contacto altos; esto coincide con un incremento en productos pesados y tolueno a presiones altas.

Otra forma de visualizar los resultados es a través de gráficas de contorno. Este tipo de gráficas se presentan en la Figura 5.5 para la respuesta rendimiento de p-xileno. Las curvas representan % peso constante y se grafican con respecto a las variables codificadas X_{WHISV} y X_T . En estas figuras se puede apreciar con claridad la zona donde se presenta el máximo rendimiento de p-xileno. Por ejemplo, a presiones bajas se observa que es favorable trabajar a temperaturas altas y tiempos de contacto bajos o intermedios, donde se obtiene un rendimiento mayor al 16 % en peso; mientras que a presiones altas resulta conveniente evitar los tiempos de contacto altos, y las temperaturas altas favorecen a esta respuesta. Sin embargo, en la elección de las condiciones óptimas se deben considerar también otros factores como la desactivación del catalizador, y en general, la elección final dependerá de un análisis económico del proceso.

5.4 Discusión de resultados.

En este capítulo se ha podido verificar la utilidad de los modelos estadísticos por medio de un ejemplo interesante a nivel industrial.

En base al estudio realizado se comprobó que la relación molar H_2/HC tiene un efecto poco importante en las respuestas estudiadas; no obstante, es recomendable trabajar con relaciones H_2/HC altas, ya que esta variable tiene un efecto determinante en la vida útil del catalizador.

Las presiones altas disminuyen la selectividad, sin embargo, al incrementar la presión total también se aumenta la presión parcial de hidrógeno, lo cual disminuye el efecto de desactivación del catalizador.

A medida que se incrementa la temperatura, se hace más pronunciado el bloqueo de los sitios activos donde preferentemente se llevan a cabo las reacciones laterales, esto da como resultado una mejora en la selectividad del proceso.

El espacio velocidad también resultó ser una variable importante en el proceso, y se encontró conveniente trabajar con tiempos de contacto bajos o intermedios.

Es necesario aclarar que para obtener las conclusiones anteriores en base a un modelo de este tipo, no necesariamente se requiere de un trabajo experimental tan extenso. Generalmente es mejor adoptar un diseño secuencial de experimentos, como el que se presenta en la Figura 5.6. En la primera etapa se utiliza un diseño factorial sencillo a dos niveles, el cual para el ejemplo tratado en este capítulo consistiría de 4 factores; por lo tanto se tendrían que realizar 16 experimentos en esta primera etapa. Con el análisis estadístico de estos resultados se pueden detectar cuales son las variables que más influyen en el proceso y también se pueden eliminar aquellas que no son muy importantes.

Si el trabajo experimental se hubiese realizado de la forma descrita anteriormente, se habría detectado la poca influencia del factor R en el proceso y con ello asignarle un valor fijo a esta variable. De esta forma el trabajo experimental se reduciría a la mitad sin perder mucha información. Con el objeto de comprobar esto, se tomaron los datos que corresponden al diseño factorial 2^4 y se analizaron estadísticamente; estos resultados se presentan en las Tablas 5.1a y 5.1b.

En la Tabla 5.1a se presenta la matriz para este diseño y los resultados experimentales (tomados del grupo de 144 datos).

En la Tabla 5.1b se presentan los resultados del análisis estadístico para estos datos. Con el fin de probar la significancia de los factores y sus interacciones se utilizó el método de Daniel [1,3]. De acuerdo con estos resultados, los factores principales que más influyen sobre ambas respuestas son: la temperatura, la presión y el espacio velocidad; mientras que la relación molar H_2/HC influye en un menor grado.

Una vez que se detectaron las variables más significativas para este proceso, el siguiente paso consistiría en elaborar un nuevo diseño experimental, que permitiera incluir los posibles efectos de curvatura en el modelo; y con esto obtener un modelo equivalente al que se aplicó en la referencia [6], pero con un considerable ahorro de trabajo experimental.

Referencias

1. Box, G. E. P.; Hunter, J.; Hunter, J. *Statistics for Experimenters*, John Wiley & Sons, New York, 1978.
2. Lawson, J.; Madrigal, J. L.; Erjavec, J. *Estrategias experimentales para el mejoramiento de la calidad en la industria*, Grupo Editorial Iberoamericana S.A.; 1992.
3. Box, G. E. P.; Draper, N. R. *Empirical Model Building and Response surfaces*, John Wiley and Sons, New York, 1987.
4. Coleron, A.; Sanchez, N.; Martínez, M.; Aracil, J. *Can. J. Chem. Eng.*, 1993, vol. 71, 485-488.
5. Prieto, O.; Prieto, G.; Gay, C. R. *Chem. Eng. Comm.*, 1992, vol. 115, 117-125.
6. Rodríguez, B. A. *Tesis de Maestría*, en proceso de redacción, Fac. de Química, UNAM.
7. *Statgraphics*, Manual del usuario, 1985.
8. Gendy, T. S.; Pratt, K. C. *Chem. Eng. Sci.*, 1982, vol. 37, No. 1, 37-43.
9. Giannetto, G.; Alvarez, F.; Montes, A.; Guisnet, M. *Proc. VIth. Int. Symp. Heterogeneous Catalysis*, Sofia, parte 2, 182-186, 1987.
10. Martens, J. A.; Perez-Pariente, J.; Sastre, E.; Corma, A.; Jacobs, P. A. *Appl. Catal.*, 1988, 45, 85-101.
11. Daniel, C. *Technometrics*, 1959, 1, 311.
12. Nayak, V. S.; Choudhary, V. R. *Appl. Catal.* 1982, 4, 333.

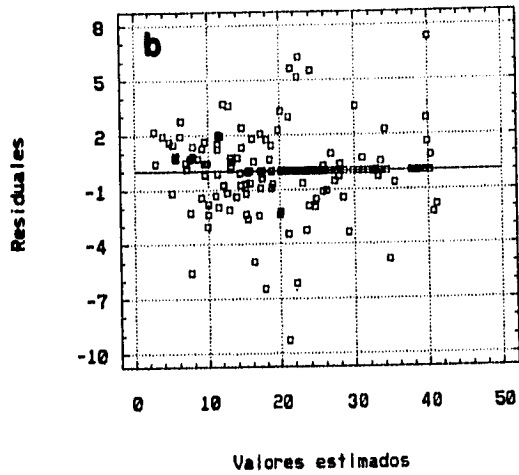
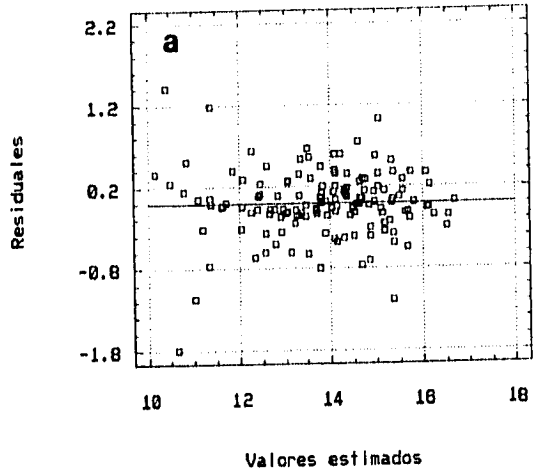


Figura 5.1 Gráficas de residuales para las respuestas: (a) rendimiento de p-xileno, y (b) pérdida de xilenos.

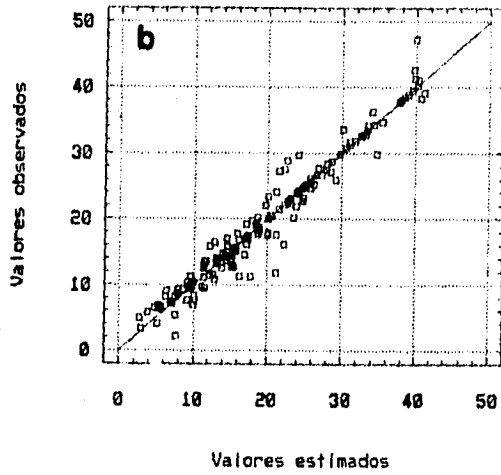
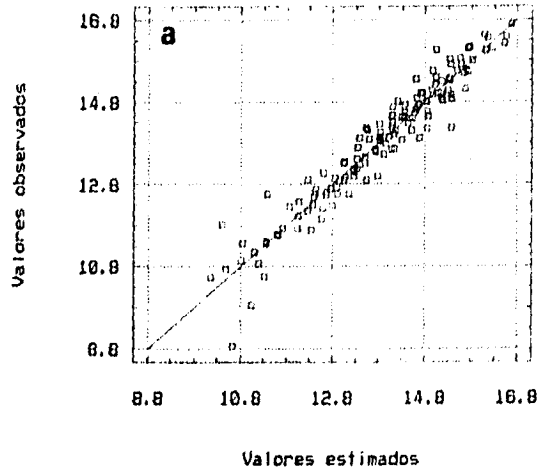
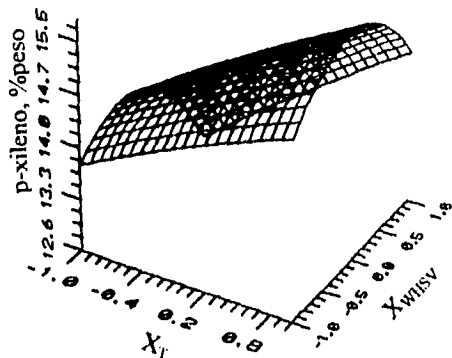
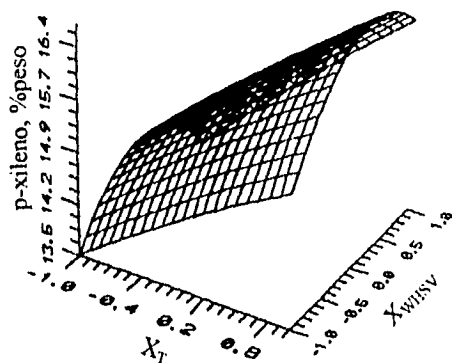


Figura 5.2 Gráficas de valores experimentales vs. valores estimados para las respuestas: (a) rendimiento de p-xileno, y (b) pérdida de xilenos.

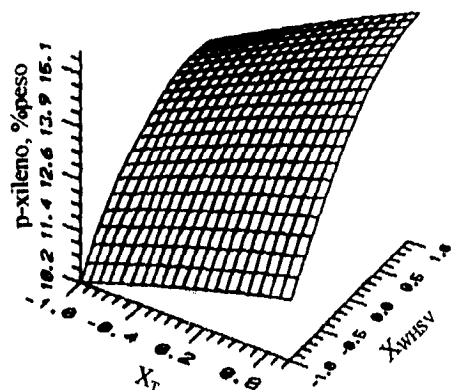
b) $X_p = -1$, $X_R = +1$



a) $X_p = -1$, $X_R = -1$



c) $X_p = +1$, $X_R = -1$



d) $X_p = +1$, $X_R = +1$

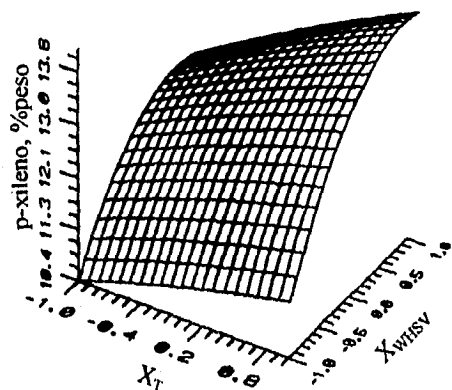
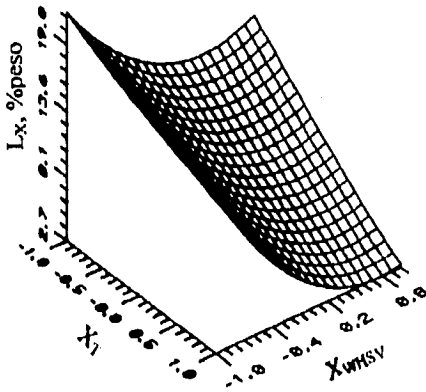
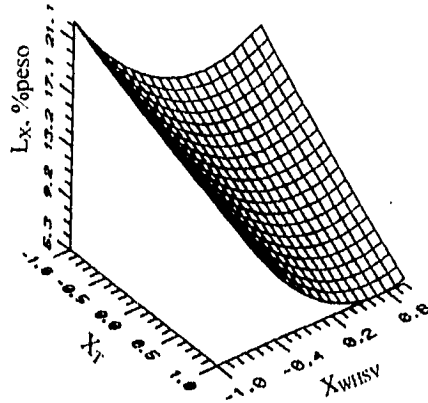


Figura 5.3 Superficies de respuesta para el rendimiento de p-xileno a distintos niveles de los factores codificados: presión (X_p), temperatura (X_T), relación molar H_2/HC (X_R) y espacio velocidad (X_{WHSV}).

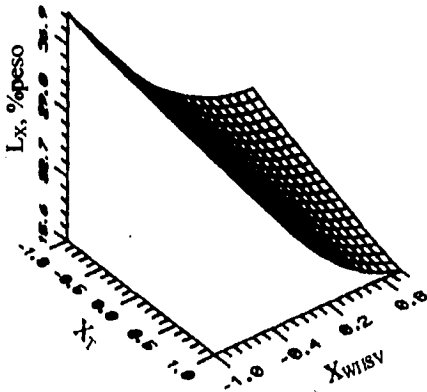
a) $X_p = -1$, $X_R = -1$



b) $X_p = -1$, $X_R = +1$



c) $X_p = +1$, $X_R = -1$



d) $X_p = +1$, $X_R = +1$

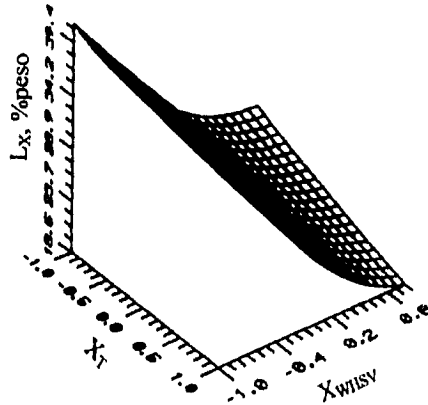


Figura 5.4 Superficies de respuesta para la pérdida de xilenos a distintos niveles de los factores codificados: presión (X_p), temperatura (X_T), relación molar H_2/HC (X_R) y espacio velocidad (X_{WISV}).

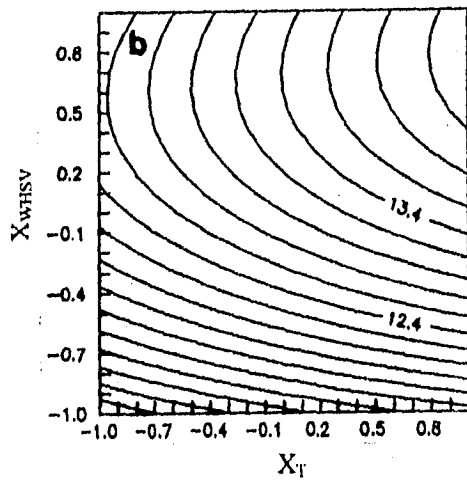
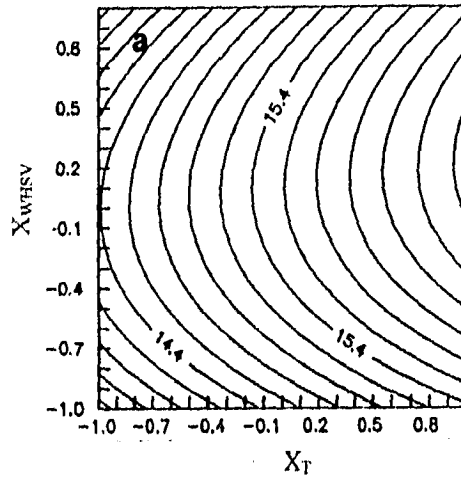


Figura 5.5 Gráficas de contorno para el rendimiento de p-xileno en los niveles, (a) bajo y (b) alto, de los factores codificados: presión (X_P) y relación molar H_2/HC (X_R).

Figura 5.6 Diagrama de flujo para el diseño secuencial de experimentos

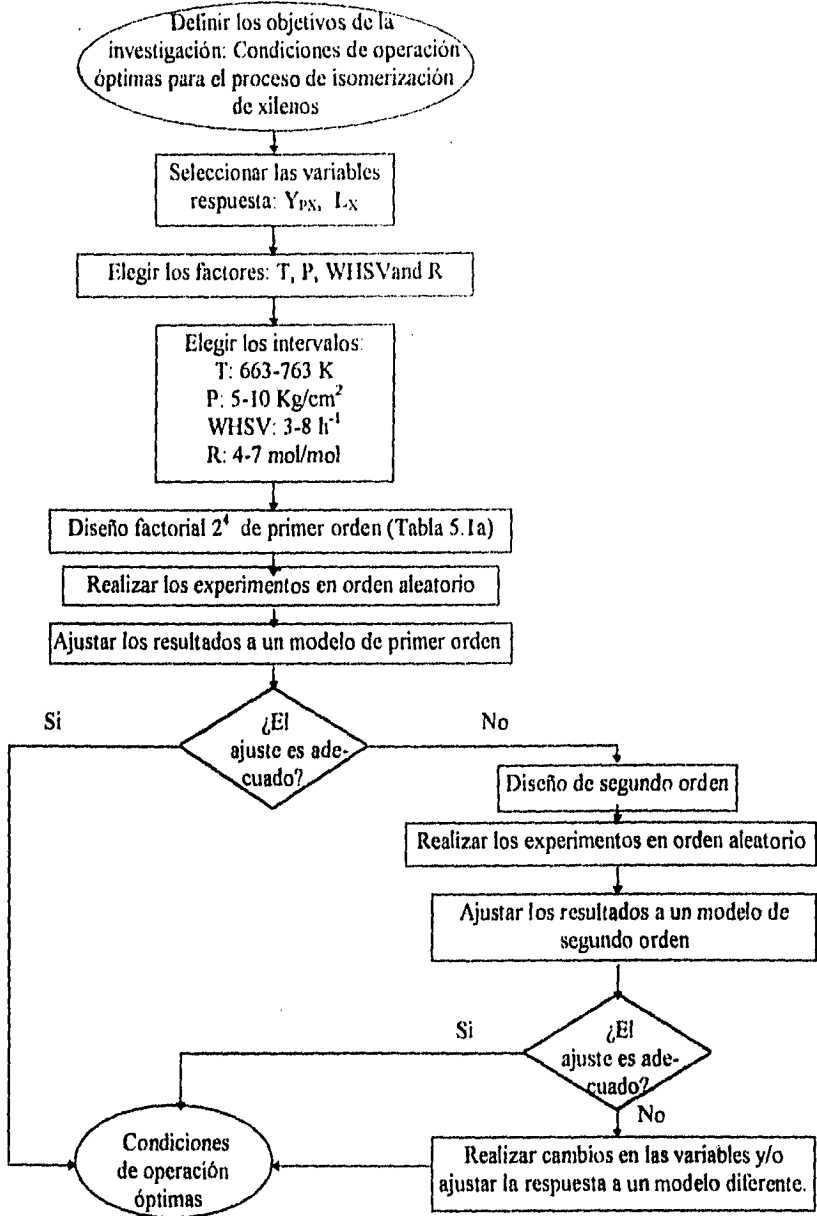


Tabla 5.1a Matriz para el diseño factorial 2^4 y resultados experimentales para las respuestas.

No.	T (K)	P (kg/cm ²)	WHSV (h ⁻¹)	R	X _T	X _P	X _{WHSV}	X _R	Y _{PK0} (%)	L _{X0} (%)
1	663	5	3	4	-1	-1	-1	-1	12.90	27.18
2	763	5	3	4	+1	-1	-1	-1	14.88	12.78
3	663	10	3	4	-1	+1	-1	-1	10.52	40.19
4	763	10	3	4	+1	+1	-1	-1	11.56	37.71
5	663	5	8	4	-1	-1	+1	-1	14.18	12.71
6	763	5	8	4	+1	-1	+1	-1	16.37	3.37
7	663	10	8	4	-1	+1	+1	-1	13.42	24.14
8	763	10	8	4	+1	+1	+1	-1	15.72	15.63
9	663	5	3	7	-1	-1	-1	+1	12.99	27.51
10	763	5	3	7	+1	-1	-1	+1	15.01	16.19
11	663	10	3	7	-1	+1	-1	+1	10.83	39.26
12	763	10	3	7	+1	+1	-1	+1	11.56	42.61
13	663	5	8	7	-1	-1	+1	+1	12.21	14.54
14	763	5	8	7	+1	-1	+1	+1	13.92	6.35
15	663	10	8	7	-1	+1	+1	+1	12.49	26.12
16	763	10	8	7	+1	+1	+1	+1	14.47	19.11

Tabla 5.1b Análisis estadístico para los resultados del diseño factorial 2^4 .

Respuesta	Y _{PK}	L _X
No. experimentos	16	16
Grados de libertad	15	15
Y (media)	13.314	22.837
Efectos principales e interacciones:		
T	1.744	-7.238
P	-1.486	15.518
T*P	-0.231	3.575
WHSV	1.566	-15.183
T*WHSV	0.301	-1.025
P*WHSV	1.341	-3.510
T*P*WHSV	0.326	-3.073
R	-0.759	2.248
T*R	-0.134	1.445
P*R	0.291	0.110
T*P*R	-0.024	0.388
R*WHSV	-0.891	0.320
T*WHSV*R	-0.066	-0.783
P*WHSV*R	0.269	0.053
T*P*WHSV*R	0.064	-0.300
Prueba de significancia:	Método de Daniel	Método de Daniel
Efectos principales e interacciones significativos:	T(+), P(-), WHSV(+), R(-), P*WHSV(+), WHSV*R(-)	T(-), P(+), WHSV(-), R(+), T*P(+), P*WHSV(-), T*R(+), T*P*WHSV(-)
Ecuaciones para las respuestas:	$Y_{PK} = a_0 + a_1X_T - a_2X_P + a_3X_{WHSV} - a_4X_R + a_{23}X_PX_{WHSV} - a_{34}X_{WHSV}X_R$	$L_X = a_0 - a_1X_T + a_2X_P - a_3X_{WHSV} + a_4X_R + a_{12}X_TX_P - a_{23}X_PX_{WHSV} + a_{14}X_TX_R - a_{123}X_TX_PX_{WHSV}$

CONCLUSIONES

Las conclusiones con respecto a la implementación y solución numérica de los modelos considerados en esta tesis, son las siguientes:

La solución de los modelos pseudo-homogéneos para el reactor catalítico gas-sólido, tanto unidimensional como bidimensional, requiere de un tiempo de cálculo moderado (del orden de minutos), aunque esto dependerá del tamaño del problema (número de componentes) y del tipo de solución que se obtenga (perfiles de concentración y/o temperatura que pueden o no cambiar bruscamente). Los métodos implícitos de Adams y Gear requieren menor tiempo de cálculo que los métodos explícitos de Runge-Kutta para sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias que son difíciles de resolver.

El número de cálculos requeridos para la integración del modelo bidimensional pseudo-homogéneo es mayor que para el unidimensional, ya que al discretizar la coordenada radial del reactor se tiene que integrar un sistema de $NPDE \cdot NC$ ($NPDE$ = número de ecuaciones diferenciales parciales, NC = número de puntos de colocación) ecuaciones diferenciales ordinarias, y el tamaño de este sistema dependerá en gran medida del número de puntos de colocación que se requieran para obtener la precisión deseada. Para el ejemplo considerado con este modelo, se encontró que 5 puntos de colocación eran suficientes para la integración de la coordenada radial (al duplicar NC no se obtuvieron cambios apreciables en la solución).

Para construir los modelos pseudo-heterogéneos resultó necesario incorporar los efectos de transferencia de masa y calor, tanto interfase como intrafase, al modelo del reactor. Esto se aplicó únicamente para el modelo unidimensional, ya que para el caso del modelo bidimensional la solución requería de un tiempo de cómputo excesivo. El problema numérico fundamental al tratar de incorporar estos efectos, se refiere a la solución del sistema de ecuaciones diferenciales que describen los perfiles de concentración y temperatura dentro del catalizador. La solución de este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores de frontera utilizando el método de colocación ortogonal, requiere de gran capacidad de memoria y tiempo de cómputo.

Para la solución del modelo del reactor gas-líquido-sólido, el principal problema matemático se observó en la convergencia del método de Newton-Raphson para el cálculo del equilibrio líquido-vapor. Durante la integración del modelo del reactor paralelamente se realizan cálculos sucesivos del equilibrio L-V, y por lo tanto el tiempo requerido dependerá del tamaño de paso de la integración.

Adicional al problema matemático está la disponibilidad de un modelo cinético suficientemente completo para el problema a tratar, la estimación de los parámetros de transporte (algunas correlaciones y referencias se presentan en el apéndice A), y la estimación de propiedades termodinámicas de los componentes del sistema en estudio (en caso de no disponer de datos experimentales se recomienda utilizar los métodos de contribución de grupos).

Con respecto a los ejemplos presentados en este trabajo para la aplicación de los modelos, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

I. Para el proceso de *isomerización de xilenos* (capítulo 3), las conclusiones más importantes son las siguientes:

En este primer ejemplo se analizó el reactor para el proceso de isomerización de xilenos empleando el modelo unidimensional pseudo-heterogéneo y la cinética para el catalizador a base de $Pt/SiO_2-Al_2O_3$. Al comparar los resultados de las simulaciones contra datos de planta, se observó que el modelo predice con una desviación menor del 20% las composiciones de los principales componentes (orto, meta y para xilenos). La temperatura de salida del reactor se predice con una diferencia menor de 3 K. Para otros subproductos como el tolueno, etilbenceno y metano, las diferencias fueron mayores que para los isómeros.

Se observaron factores de eficiencia menores de 0.6 para las reacciones de isomerización y para algunas reacciones laterales (principalmente para la conversión del etilbenceno). Como consecuencia de estas resistencias, los resultados que predice el modelo pseudo-heterogéneo difieren de los calculados con el modelo pseudo-homogéneo. En general, las resistencias internas originan un decrecimiento en la conversión del isómero meta, y una menor producción de p-xileno y o-xileno. Estas diferencias se presentan sobre todo a tiempos de contacto intermedios, mientras que a la salida del reactor ambos modelos predicen prácticamente la misma composición de los tres isómeros. Para el etilbenceno estas diferencias son más notables, lo cual se debe a que las reacciones donde participa son más rápidas.

Con el objeto de poder determinar las variables de mayor influencia en la respuesta del modelo, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso. La masa velocidad del fluido, la temperatura de entrada y la presión de operación del reactor, son los parámetros de operación que afectan de manera importante el comportamiento del reactor.

Un incremento de la masa velocidad del fluido favorece la producción de p-xileno y disminuye la pérdida de xilenos. Por ejemplo, un incremento en 20% de esta variable origina una reducción mayor de 3% en la pérdida de xilenos, y paralelamente se incrementa la capacidad de producción de para-xileno en aproximadamente 4 kgmol/hr.

La temperatura y presión de operación tienen un efecto similar sobre el comportamiento del reactor en cuanto a que, al incrementar estas variables paralelamente se aumenta la pérdida de xilenos (10% para un incremento de 20 K y 20% al incrementar la presión de 15 a 20 atm). Con respecto a la producción de p-xileno, se nota que es favorable trabajar con temperaturas relativamente bajas (630-660 K), lo cual es consecuencia del equilibrio termodinámico. A una presión de 9 atm se observa un máximo en la producción de p-xileno, mientras que a presiones mayores de 11 atm la descomposición de este producto comienza a ser importante. En resumen, se puede concluir que para trabajar a temperaturas o presiones altas, es necesario reducir el tiempo de contacto del fluido, para lograr una producción razonable de p-xileno y reducir la pérdida de xilenos.

La desactivación del catalizador (simulada considerando que sólo se envenenan los sitios activos para las reacciones laterales), favorece la producción de p-xileno y decrece la pérdida de xilenos. Un estudio experimental sobre la cinética de desactivación para este proceso, resulta fundamental para simular los ciclos de operación del reactor.

Una variación de 50 % en los parámetros de transporte intrafase analizados (factor de tortuosidad, conductividad térmica efectiva del sólido, y radio de poro) no tienen una influencia importante sobre el comportamiento global del reactor.

Para este proceso en particular, los resultados obtenidos indican que las resistencias a la transferencia de masa y calor en la interfase gas-sólido, no influyen de manera importante en el proceso. Adicionalmente, los gradientes de temperatura en el interior de la partícula de catalizador fueron muy pequeños. Estos resultados permiten concluir que el modelo puede simplificarse de tal forma que no se tengan que considerar los fenómenos de poco impacto en el proceso, lo cual permitirá formular un modelo más simple sin que este pierda su validez.

Utilizando modelos estadísticos para este mismo proceso (capítulo 5), se obtuvieron conclusiones similares a las derivadas con el modelo fenomenológico, sin embargo, el comportamiento del sistema con respecto a la temperatura difiere para el rendimiento de p-xileno y para la pérdida de xilenos. Este resultado se debe a diferencias en el comportamiento de los catalizadores utilizados en cada estudio.

II. Las conclusiones obtenidas para el proceso de *producción de anhídrido maléico a partir de n-butano* (capítulo 3) son las siguientes:

Se realizó la simulación del reactor con el modelo bidimensional pseudo-homogéneo y el modelo cinético para un catalizador PVO (óxido de vanadio-fósforo), para diferentes condiciones de operación, y los resultados se compararon contra datos de planta piloto reportados en la literatura. El modelo predice la conversión de n-butano con una diferencia menor del 6%. En cuanto a la selectividad, las diferencias en algunas simulaciones fueron cercanas al 10%, este resultado se encuentra asociado con la incertidumbre en la energía de activación para la reacción de descomposición de anhídrido maléico (que se reporta con una incertidumbre de $\pm 20\%$), lo cual fue confirmado por el análisis de sensibilidad realizado posteriormente. Con respecto a la temperatura máxima en el reactor, se encontró que el valor experimental reportado se ubica dentro del rango de temperatura calculado con el modelo bidimensional. El mayor gradiente radial de temperatura fue de 32 K (702.2-734.5 K) y corresponde a la operación del reactor con la mayor temperatura de enfriamiento (673 K).

La dispersión radial de masa para todas las condiciones de operación estudiadas fueron insignificantes.

Se realizó un análisis de sensibilidad paramétrico para este proceso, y los resultados de este indicaron que la temperatura de la pared, la presión de operación y la concentración de n-butano en la alimentación, son las condiciones de operación que tienen mayor influencia sobre el proceso. Un incremento en cualquiera de estos parámetros, puede llegar a originar un aumento súbito en la temperatura del fluido, en alguna posición del reactor.

La incertidumbre asociada con algunos parámetros cinéticos (principalmente para la energía de activación de la reacción de descomposición de anhídrido maléico) tiene una influencia importante en la respuesta del modelo. Una variación de $\pm 5\%$ o menor en estos parámetros origina cambios importantes en la conversión, selectividad y en la temperatura máxima que se alcanza en el reactor.

En cuanto a los parámetros de transporte, se observaron cambios en la respuesta del modelo al reducir la conductividad térmica efectiva radial y el coeficiente de transferencia de calor en 20%. Para la conductividad térmica efectiva radial, una reducción de tal magnitud causa un incremento en la conversión menor del 2% y de 24 K en T_{max} , mientras que la selectividad decrece en aproximadamente 1.6%. La reducción del coeficiente de transferencia de calor en la misma proporción, origina un incremento de aproximadamente 4% en la conversión, de 34 K en T_{max} , y una reducción de 3.5% en la selectividad.

La comparación entre los modelos pseudo-homogéneos (unidimensional y bidimensional) indica los siguientes resultados:

- Debido a la escasa dispersión radial de masa para este proceso, ambos modelos predicen prácticamente los mismos perfiles axiales de composición.

- Los gradientes radiales de temperatura son apreciables en la zona de alta sensibilidad del modelo, pero sólo para una sección axial del reactor cercana a T_{max} , después de esta zona los gradientes radiales de temperatura son poco importantes.

Estos resultados sugieren que el modelo bidimensional es necesario para simular el reactor sólo en la zona de alta sensibilidad del modelo, pero como en general se requiere que el reactor opere lejos de esta zona, se puede concluir que el modelo unidimensional es suficiente para simular este proceso.

La comparación entre el modelo unidimensional pseudo-heterogéneo y el pseudo-homogéneo, indica que para las condiciones más drásticas, las resistencias internas reducen la T_{max} en 16 K y la conversión en 2%, mientras que la selectividad se incrementa en 1%. Los factores de eficiencia para las tres reacciones (presentados en la Figura 3.30b) difieren de la unidad sólo en una sección cercana a donde se presenta T_{max} . Estos resultados nos llevan a concluir que las resistencias internas permiten trabajar con temperaturas de enfriamiento mayores, debido a la menor generación de calor causada por la reducción en las velocidades de reacción.

III. La reacción de *hidrodesulfuración de dibenzotiofeno* se utilizó para analizar el comportamiento del reactor catalítico gas-líquido-sólido. Las conclusiones de este estudio se resumen a continuación:

Como primer punto del análisis, se utilizó el simulador para predecir las condiciones de operación donde el catalizador trabaja totalmente mojado (con $\eta_{ac}=1$). El simulador predice los flujos de líquido y vapor, así como las composiciones de ambas fases y densidades, los cuales son datos necesarios para evaluar la eficiencia de mojado del catalizador con la ecuación (4.13). Se calculó la eficiencia de mojado para diferentes condiciones de operación y también se estudió el efecto del solvente y del diámetro de partícula sobre este parámetro. Los resultados de las simulaciones indican que la reducción del diámetro de la partícula de catalizador, el cambio a un solvente menos volátil y el incremento en el flujo de líquido, mejoran las condiciones de mojado del catalizador.

Otra aplicación que se le dio al simulador se refiere al análisis del efecto de las condiciones de operación para reactores gas-líquido-sólido, tomando como ejemplo la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno.

El tipo de solvente que se utiliza en este tipo de reacciones, modifica la distribución de reactivos en ambas fases, y su efecto estará en función de su volatilidad. Esto trae como consecuencia cambios en las velocidades de reacción y por lo tanto en el comportamiento del reactor. Por ejemplo, si el solvente es más volátil que el reactivo, la conversión se incrementa debido a una mayor concentración de reactivo en la fase líquida.

La relación H_2/HC influye principalmente sobre la fracción de líquido evaporado y por lo tanto sobre la forma de operación del reactor (con una o dos fases fluidas). Al incrementar el flujo de hidrógeno se aumenta la relación V/F (la cual es función de la composición) generando una mayor evaporación del líquido. Para el caso en que el reactivo sea más volátil que el solvente, se tendrá una menor conversión debido al decrecimiento en la concentración de reactivo.

La composición de la alimentación al reactor influye sobre la conversión y la selectividad del proceso. La influencia que un cambio en la composición de la carga puede tener sobre el proceso, dependerá principalmente de las expresiones cinéticas que definan al sistema en estudio.

La temperatura y presión de operación del reactor, afectan en primer término el equilibrio líquido-vapor del sistema; la influencia de la presión sobre la velocidad de reacción radica en el efecto de concentrar a los reactivos en la fase líquida, en tanto que la temperatura tiene un efecto predominante sobre las constantes cinéticas.

En vista de que se pretende continuar con el mejoramiento (en cuanto a su solución, implementación y presentación), ampliación (a otros tipos de reactores, modelos más completos etc.) y aplicación más provechosa de los modelos considerados en este trabajo, es oportuno mencionar las siguientes recomendaciones:

- El modelo unidimensional pseudo-heterogéneo para el reactor catalítico gas-sólido describe adecuadamente un amplio número de procesos catalíticos, y por lo tanto es recomendable utilizarlo para evitar cálculos excesivos con otros modelos más complejos.

- Resulta necesario considerar métodos matemáticos alternos que reduzcan el tiempo de cálculo para la solución (en una PC) de las ecuaciones que describen los perfiles de composición y temperatura en el catalizador sólido.

- Para el modelo del reactor gas-líquido-sólido, una mejora interesante consistiría en adicionar los métodos para el cálculo de los factores de eficiencia que tomen en cuenta las resistencias internas.

- Para cuantificar la capacidad de predicción del modelo para el reactor gas-líquido-sólido, resultaría interesante comparar los resultados calculados por el simulador contra datos experimentales.

- Para investigaciones de sistemas complejos que estén limitadas en cuanto al tiempo y trabajo experimental, es recomendable planear una serie de experimentos y analizarlos mediante modelos estadísticos.

Finalmente cabe mencionar que tanto los modelos considerados en esta tesis como sus aplicaciones, servirán como base para futuras investigaciones en temas relacionados con la Ingeniería de reactores y catálisis.

Nomenclatura

a	actividad del catalizador, (r/r_0)
a_m	área efectiva de transferencia de masa en la partícula, (m^2 / kgcat)
a_t	$ 6/d_p \rho_p $
A_b	superficie de intercambio de calor del lado del lecho, (m^2)
A_i	factor de frecuencia para la reacción i
A_m	media logarítmica entre A_b y A_u
A_t	área transversal del reactor, (m^2)
A_u	superficie de intercambio de calor del lado del medio de transferencia, (m^2)
Bi	$[Rt \alpha_w / \lambda r] =$ módulo de Biot
Bim_j	$[R_p km_i / D_c] =$ número de Biot de masa para el modelo de transporte interfase-intrafase
Bih	$[R_p h / kc] =$ número de Biot de calor para el modelo de transporte interfase-intrafase
c_{pK} o c_p	capacidad calorífica de la mezcla gaseosa, (kcal/kgmol K)
c_{pi}	capacidad calorífica para el componente j, (kcal/kgmol K)
cp_p	capacidad calorífica del sólido, (kcal/kg K)
C	concentración en el fluido, (kgmol/m^3)
C_b	concentración de reactivo en la fase fluida, (mol/cm^3)
C_{exp}	concentración experimental del reactivo, (mol/cm^3)
C_j	concentración del componente j en el fluido, (kgmol/m^3)
C_s o C_p^s	concentración en la superficie externa del catalizador, (kgmol/m^3)
C_{sj}	concentración del componente j en la superficie catalítica, (kgmol/m^3)
C_T	$= [P_T / Rg T] c_n$ (kgmol/m^3)
d	espesor de la pared, (m)
d_p	diámetro equivalente de la partícula de catalizador, (m)
d_t	diámetro interno del reactor, (m)
D_{AB}	difusividad molecular de A en B, (m^2/hr)
D_c	difusividad efectiva para el componente j en la partícula de catalizador, (m^2/hr)
D_k	difusividad de Knudsen, (m^2/hr)
D_m	difusividad molecular, (m^2/hr)
D_{poro}	diámetro de poro, (Å)
Dr	coeficiente efectivo de dispersión radial, (m^2/hr)
Dr_f	coeficiente de dispersión radial en la fase fluida, (m^2/hr)
Dz	coeficiente efectivo de dispersión axial, (m^2/hr)
Dz_f	coeficiente de dispersión axial en la fase fluida, (m^2/hr)
e	emisividad de la partícula
Ea_i	energía de activación para la reacción i, (kcal/kgmol) o (kcal/gmol)
f	factor de fricción
f_{iC}	flujo molar de hidrocarburo, (mol/hr)
f_{iH}	flujo molar de hidrógeno, (mol/hr)
f_i	flujo molar del componente j, (kgmol/hr) o (gmol/min)
f_{0i}	flujo molar del componente j a la entrada del reactor, (kgmol/hr)
f_{TOR}	flujo total alimentado al reactor industrial, (kgmol/hr)
F	flujo molar a la entrada del flash, (gmol/min)
G	masa velocidad, (kg/hr m^2)
Gal	número de Galileo para la fase líquida $= \{ \{d_p^3 \rho_L^2 g c \epsilon_n^3\} / \{ \mu_L^2 (1 - \epsilon_n)^3 \} \}$
h	coeficiente de transferencia de calor en la película, ($\text{kcal/m}^2 \text{ hr K}$)
H	altura del lecho para el reactor de laboratorio, (cm)

J_D	factor para correlacionar el coeficiente de transferencia de masa
k_e	conductividad térmica efectiva en la partícula de catalizador, (kcal/hr m K)
k_i	constante de velocidad para la reacción i
kn_i	coeficiente de transferencia de masa en la película, (m/hr)
K	constante de adsorción
K_A, K_B	constantes de adsorción
K_{eq}	constante de equilibrio
K_j	relación de equilibrio Y_j/X_j
K_{12}, K_{13}	constantes de equilibrio para las reacciones de isomerización de xilenos
L	longitud total del reactor, (m)
L	flujo molar de líquido n a la salida del flash, (gmol/min)
L_X	pérdida de xilenos, (%)
L_{X0}	valores experimentales para la pérdida de xilenos, (%)
M_A, M_B	pesos moleculares de los gases A y B
M_N	mezclador líquido-vapor
P	presión, (atm) o (kg/cm ²)
P_b	presión parcial de reactivo en el fluido, (kg/cm ²)
Pe_{hr}	$[2 \text{ us } Rt (\rho g cp) / \lambda r] =$ número de Peclet de calor
Pe_{mr}	$[2 \text{ us } Rt / \epsilon Dr] =$ número de Peclet de masa
P_M	peso molecular promedio del fluido
Pr	$[cp \mu / \lambda_g] =$ número de Prandtl
P_T	presión total, (atm)
P_{T0}	presión total a la entrada del reactor, (atm)
r	coordenada radial en el reactor, (m)
r_{exp} o r_o	velocidad de reacción experimental, (mol/hr gcat)
r_i	velocidad de reacción intrínseca, (kgmol/hr kgcatal) o (kgmol/kgcat min)
r_{Gi}	velocidad de reacción intrínseca en fase gas
r_{Li}	velocidad de reacción intrínseca en fase líquida
r_{pi}	velocidad de reacción global, (kgmol/hr kgcatal) o (kgmol/kgcat min)
rv'	velocidad de reacción por unidad de volumen, (kgmol/m ³ hr)
R	relación molar H_2/H_C
Re	$[dp G / \mu] =$ número de Reynolds
Re_G	número de Reynolds para la fase gas
Re_L	número de Reynolds para la fase líquida
R_g	constante universal de los gases, (m ³ atm/kgmol K)
R_j	$\sum v_{ij} r_{pi} =$ balance para el componente j sobre las M reacciones
R_N	segmento N del reactor
R_p	radio equivalente de la partícula de catalizador, (m)
R_{poro}	radio de poro, (cm)
R_t	radio del reactor, (m)
S_{AMAL}	selectividad hacia anhídrido maléico, definida por la ecuación (3.1)
Sc	$[\mu / \rho g D_{AB}] =$ número de Schmidt
S_N	separador líquido-vapor
Sp	área superficial de la partícula, (cm ²)
t	tiempo
T	temperatura del fluido, (K)
T_b	temperatura en la fase fluida (bulk), (K)
T_c	temperatura del medio de enfriamiento, (K)
T_{max}	temperatura máxima alcanzada respecto a la posición axial, (K)

T_0	temperatura del fluido a la entrada del reactor, (K)
T_p^s	temperatura en la superficie del sólido, (K)
T_s	temperatura en la superficie externa del catalizador, (K)
T_w	temperatura de la pared, (K)
$\langle T \rangle$	temperatura promedio respecto a la coordenada radial, (K)
u o u	velocidad superficial del gas, (m/hr)
U	coeficiente global de transferencia de calor para el modelo unidimensional, (kcal/m ² hrK)
U_0	velocidad superficial de la fase gas, (m/hr) o (cm/min)
U_L	velocidad superficial para la fase líquida, (m/hr) o (cm/min)
w_j	fracción mol en el líquido a la salida del segmento de reactor N
W	flujo molar de líquido a la salida del reactor, (gmol/min)
W_{cat}	masa del catalizador, (g)
$WHSV$	espacio velocidad, (kg/kgcat hr)
W/F_0	tiempo de contacto de la mezcla reaccionante, (hr gcat/gmol)
V	flujo molar de vapor a la salida del flash, (gmol/min)
V_p	volumen de la partícula catalítica, (m ³)
X	$[r/R_p]$ = coordenada adimensional en la partícula de catalizador
X_{EB}	conversión de etilbenceno, %
X_{DBT}	conversión de dibenzotiofeno, %
X_j	fracción mol en el líquido a la salida del flash N
X_{nB}	conversión de n-butano, %
X_p	factor codificado para la presión
X_R	factor codificado para la relación molar H ₂ /HC
X_T	factor codificado para la temperatura
X_{WHSV}	factor codificado para el espacio velocidad
Y_j	fracción mol del componente j, o fracción mol en el vapor a la salida del flash N
Y_{bj}	fracción mol del componente j en la fase fluida (bulk)
Y_{PX}	rendimiento en % peso de p-xileno, o producción de p-xileno (kgmol/hr)
Y_{PX0}	valores experimentales para el rendimiento de p-xileno
Y_{sj}	fracción mol del componente j en la superficie externa del catalizador
z	posición axial en el lecho catalítico, (cm) o (m)
Z_j	fracción mol de la alimentación al flash

Subíndices

i	reacciones
j	componentes
M	número de reacciones
NC	número de componentes

Otros símbolos

a	radio de poro, (cm)
a_1	$[2 L/R_t P_{e,r}]$
a_2	$[L \rho_p/u_s] [R_g T/P_T]$
α	V/F = fracción de la alimentación vaporizada
α_1	$[L At \rho_B]$
α_i	coeficiente de transferencia de calor del lado del lecho catalítico, (kcal/m ² hr K)
α_{ra}	coeficiente de radiación entre partículas, (kcal/m ² hr K)
α_c	coeficiente de transferencia de calor del lado del medio de enfriamiento, (kcal/m ² hr K)

α_w	coeficiente de transferencia de calor en la pared para el modelo bidimensional, (kcal/hr m ² K)
α_w^0	contribución estática a α_w , (kcal/hr m ² K)
α_{w_f}	coeficiente de transferencia de calor fluido-pared, (kcal/hr m ² K)
α_{w_p}	coeficiente de transferencia de calor sólido-pared, (kcal/hr m ² K)
b_1	[2 L/Rt P _{ch,r}]
b_2	[\rho _{fl} L/(\rho c _p) _{us}]
β_1	[L At \rho _B /\sum_j c _{pi}]
β_2	[4 L At \alpha_i/dt \sum_j c _{pi}]
γ	[\rho _p R p ² /k _c]
δ_j	[R p ² \rho _p /D _j C _T]
ΔC	gradiente de concentración en la película, (mol/cm ³)
$-\Delta H_i$	calor de reacción, (kcal/kgmol)
ϵ	fracción vacía en el lecho catalítico
ϵ_p	fracción vacía en la partícula de catalizador
λ	conductividad térmica de la pared, (kcal/m hr K)
λ_g	conductividad térmica del gas, (kcal/m hr K)
λ_{er}^0	contribución estática a la conductividad efectiva radial, (kcal/m hr K)
λ_{er}^1	contribución dinámica a la conductividad efectiva radial, (kcal/m hr K)
λ_s o λ_p	conductividad térmica del sólido, (kcal/m hr K)
λ_r	conductividad térmica efectiva radial, (kcal/hr m K)
λ_{r_f}	conductividad térmica radial en el fluido (kcal/hr m K)
λ_{r_p}	conductividad térmica radial de la fase sólida, (kcal/hr m K)
λ_z	conductividad térmica efectiva axial, (kcal/hr m K)
λ_{z_f}	conductividad térmica axial en el fluido, (kcal/hr m K)
λ_{z_p}	conductividad térmica axial de la fase sólida, (kcal/hr m K)
$\eta_{i,c}$	eficiencia de mojado del catalizador
η_i	factor de eficiencia para la reacción i
η_{oi}	factor de eficiencia para la reacción i
η_{li}	factor de eficiencia interno para la superficie cubierta por el líquido
η_{di}	factor de eficiencia interno para la superficie seca
μ	viscosidad del fluido, (kg/m hr)
ν_{ij}	coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i
τ	factor de tortuosidad
Φ	módulo de Thiele
Ω_{AB}	integral de colisión, que debe ser igual a la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas, y que es una función de $k_B T/\epsilon_{AB}$ para gases reales (k_B =constante de Boltzmann)
ρ	densidad molar del gas, (kgmol/m ³)
ρ_B	densidad del lecho catalítico, (kgcat/m ³)
ρ_g	densidad del gas, (kg/m ³)
ρ_p	densidad de la partícula de catalizador, (kgcat/m ³)
ϕ	función de desactivación
σ_{AB}, σ_{AH}	constantes de la función de Lennard-Jones de energía potencial para el par molecular AB; σ_{AB} está dada en Å
ζ	[Z/Rt] = posición axial adimensional
ξ	[r/Rt] = posición radial adimensional

ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y
PARÁMETROS DE LOS MODELOS

Para el cálculo de propiedades termodinámicas se dispone de una subrutina que utiliza la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, con la cual se lleva a cabo el cálculo de propiedades de mezclas. Adicionalmente se tiene la opción de utilizar la ecuación del gas ideal, lo cual agiliza los cálculos y el error introducido por esta suposición es menor del 2% [1]. Las propiedades de componentes puros así como las correlaciones para la estimación de estas, se obtuvieron del libro de Reid et al. [2]. Se utilizaron las siguientes reglas de mezclado para el cálculo de la densidad (ρ), viscosidad (μ), capacidad calorífica a presión constante (c_p) y conductividad térmica del gas (λ_g):

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\sum Y_j P M_j^{1/2} \mu_j}{\sum Y_j P M_j^{1/2}} & \lambda_g &= \frac{\sum Y_j P M_j^{1/3} \lambda_{gj}}{\sum Y_j P M_j^{1/3}} \\ c_{pm} &= \sum Y_j c_{pj} & \rho &= \sum Y_j \rho_j \end{aligned} \quad (A.1)$$

Ya que en los modelos formulados en esta tesis no se incluye explícitamente una ecuación que describa rigurosamente al modelo heterogéneo (ec. 2.2 cap. 2), resulta necesario utilizar parámetros efectivos para los modelos pseudo-homogéneos unidimensional y bidimensional.

Los modelos pseudo-homogéneos se distinguen por el hecho de que el sistema fluido-sólido se considera como una sola fase, a través de la cual ocurre la transferencia de masa y calor. Por lo tanto, los valores de las propiedades se asignan a esta fase "continua" en la misma forma que a una sola fase continua como gas, líquido o sólido. Ya que en realidad se encuentran involucradas dos fases, las propiedades se denominan propiedades efectivas, las cuales dependen de la naturaleza de las fases individuales. El uso de este modelo continuo da origen a un sistema de ecuaciones diferenciales con efectos de mezclado, expresados en términos de propiedades efectivas, y por lo tanto la estimación de estas propiedades resulta necesaria para el diseño del reactor. Una buena guía para la elección de correlaciones para el cálculo de estas propiedades, se puede consultar en las siguientes referencias [3-8].

Los parámetros de interés a nivel reactor serán entonces: la conductividad térmica efectiva radial (λ_r), el coeficiente efectivo de dispersión radial (D_r), el de transferencia de calor para el modelo unidimensional (α_i), y el coeficiente de transferencia de calor en la pared para el modelo bidimensional (α_w). A continuación se presentan correlaciones para la estimación de estos parámetros, y adicionalmente para el cálculo del factor de fricción, fracción vacía en el lecho, coeficientes de transferencia de masa y calor en la interfase y para los coeficientes de difusión en la interfase.

Correlaciones para el cálculo de parámetros de los modelos.

Coefficiente efectivo de dispersión radial (D_r)

Este parámetro generalmente se correlaciona en función de los números de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc), en expresiones de la forma [3,4,5]:

$$D_r = u \cdot d_p \times \left[\frac{0.7}{Re \cdot Sc} + \frac{c_1}{1 + \left(\frac{c_2}{Re \cdot Sc} \right)} \right] \quad (A.2)$$

las constantes c_1 y c_2 dependen de la geometría del empaque y del flujo del fluido a través del lecho empacado. Por ejemplo, para el caso de gases y geometría esférica del catalizador: $c_1=0.12$ y $c_2=78 \pm 20$.

Una aproximación para la evaluación de este parámetro, consiste en suponer un valor constante para el número de Peclet de masa. Para el caso de la difusión radial, se ha encontrado que a Re grandes:

$$P_{em,r} = \frac{u \cdot d_p}{D_r} \approx 8 - 10 \quad (A.3)$$

Conductividad térmica efectiva radial (λ_r o k_r)

En general, la conductividad térmica efectiva radial esta formada por dos contribuciones: conductividad estática λ^s y una contribución debida al flujo:

$$\lambda_r = \lambda^s + c \cdot \lambda_f Re Pr \quad c=0.1 \quad (A.4)$$

Una correlación de este tipo se basa en el modelo de Yagi y Kunii [referencia citada en 5] y se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{\lambda_r}{\lambda_f} = \frac{\lambda^s}{\lambda_f} + \alpha \cdot Re Pr \quad (A.5)$$

$$\lambda_r^o = \left\{ \frac{1 - \epsilon}{\frac{1}{\lambda^s} + \frac{1}{\lambda_f / \psi + d_p \cdot h_{rs}}} \right\} + \epsilon \cdot d_p \cdot h_{rv}$$

$$h_{rs} = 4 \cdot \sigma \left(\frac{e}{2-e} \right) T^3 \qquad h_{rv} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot T^3}{1 + \frac{e}{2(1-e)} \left(\frac{1-e}{e} \right)}$$

$$\ln \psi_{\text{aire}} = 1.810 \cdot \ln \epsilon - 1.714 \qquad \frac{\psi}{\psi_{\text{aire}}} = \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_{\text{aire}}} \right)^{0.36}$$

donde:

e = emisividad del sólido.

λ_s, λ_f = conductividad térmica del sólido y fluido, respectivamente.

ψ = espesor efectivo de la película de fluido en los puntos de contacto.

h_{rs}, h_{rv} = términos de radiación sólido-sólido y vacío-vacío, respectivamente.

$\alpha=0.1-0.14$

Otras correlaciones recomendadas, se pueden consultar en las referencias [3,4].

Coefficiente de transferencia de calor en la pared para el modelo bidimensional (hw o α_w)

Las correlaciones propuestas en la literatura hasta ahora, predicen coeficientes de transferencia de calor cuyos valores están muy dispersos.

Las correlaciones propuestas se dan generalmente en términos de los números de Nusselt (Nu), Prandtl (Pr) y Reynolds (Re). Al igual que para la conductividad térmica efectiva, este parámetro consta de una contribución estática y una que depende del flujo:

$$N_{uw} = N_{uw}^0 + \beta_w \text{Re Pr} \qquad (A.6)$$

$$N_{uw} = \frac{h_w \cdot d_p}{\lambda_f} \qquad N_{uw}^0 = \frac{h_w^0 \cdot d_p}{\lambda_f} \qquad \beta_w = 0.05$$

Algunas correlaciones adicionales, recomendadas para calcular este parámetro, se presentan en las referencias [3,4,10,11].

Coefficiente de transferencia de calor para el modelo unidimensional (α_i)

Para estimar este parámetro, Froment y Bischoff [3] proponen las siguientes ecuaciones, tanto para calentamiento como para enfriamiento.

$$\frac{\alpha_i d_t}{\lambda_g} = 0.813 \left\{ \frac{d_p \cdot G}{\mu} \right\}^{0.9} \exp(-6 \cdot d_p / d_t) \qquad \text{Calentamiento} \qquad (A.7)$$

$$\frac{\alpha_i \cdot d_t}{\lambda_g} = 3.50 \left\{ \frac{d_p \cdot G}{\mu} \right\}^{0.7} \exp(-4.6 \cdot d_p / d_t) \quad \text{Enfriamiento} \quad (\text{A.8})$$

Para calcular el coeficiente global de transferencia de calor, se deberán tomar en cuenta las resistencias en la pared y del lado del medio de enfriamiento.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{d}{\lambda} \frac{A_b}{A_m} + \frac{1}{\alpha_u} \frac{A_b}{A_u} \quad (\text{A.9})$$

Coefficientes de transferencia de masa y calor en la interfase gas-sólido [9]

$$k_{mj} \cdot a_m = \left(\frac{0.458 \text{Re}^{-0.407}}{\epsilon \text{Sc}^{2/3}} \right) \left(\frac{a_t G}{\rho_g} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$\text{Re} = \left(\frac{d_p G}{\mu} \right), \text{Sc} = \left(\frac{\mu}{\rho_g D_{AB}} \right), \text{at} = \left(\frac{6}{d_p \rho_p} \right)$$

$$h \cdot a_m = \left(\frac{0.458 \text{Re}^{-0.407}}{\epsilon \text{Pr}^{2/3}} \right) (c_p \cdot G \cdot a_t \cdot P_M) \quad (\text{A.11})$$

$$\text{Pr} = \left(\frac{c_p \mu}{\lambda_g} \right)$$

Coefficiente de difusión binaria [9]

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{T^{3/2} \left(1/M_A + 1/M_B \right)^{1/2}}{P_T \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \quad (\text{A.12})$$

Difusividad de Knudsen [9]

$$D_k = 9.70 \times 10^3 a \left(T/M_A \right)^{1/2} \quad (\text{A.13})$$

Factor de fricción [3]

$$f = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \left\{ a + \frac{b(1-\epsilon)}{Re} \right\} \quad \text{a} \quad \text{b} \quad \text{(A.14)}$$

1.75	150	$Re/(1-\epsilon) < 500$
1.24	368	$1000 < Re/(1-\epsilon) < 5000$
1.75	$4.2 Re^{5.6}$	

Fracción vacía en el lecho [3]

$$\epsilon = 0.38 + 0.073 \left\{ 1 + \frac{(dt/dp - 2)^2}{(dt/dp)^2} \right\} \quad \text{(A.15)}$$

Referencias

1. Bos, A.A.R.; Van de Beld, L.; Martens, H.J.; Westerterp, K.R., *Chem. Eng. Comm.* **1993**, 121, 55.
2. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Polling, B.E. *The properties of Gases and Liquids*, 4th. ed., McGraw-Hill, N.Y., **1987**.
3. Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd. ed., John Wiley and Sons, **1990**.
4. Kulkarni, B.D.; Doraiswamy, L.K. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, 22(3), 431-483.
5. Doraiswamy, L.K.; Sharma, M.M. *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design*, vol. 1, John Wiley and Sons, **1984**.
6. Dixon, A.G. *Chem. Eng. Comm.*, **1988**, 71, 217-237.
7. Dixon, A.G.; Cresswell, D.L. *AIChE J.*, **1979**, 25, No. 4, 663-676.
8. Borkink, J.G.H.; Borman, P.C.; Westerterp, K.R. *Chem. Eng. Comm.*, **1993**, 121, 135-155.
9. Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*, 3a. ed., McGraw-Hill, N.Y. **1981**.
10. Windes, L.C.; Schwedock, M.J.; Ray, W.H. *Chem. Eng. Comm.* **1989**, vol.78, pp. 1-43 y 45-71.
11. Odendaal, W.; Gobie, W.; Carberry, J.J. *Chem. Eng. Comm.* **1987**, vol. 58, pp. 37-62.

AJUSTE DE PARÁMETROS A UN MODELO DE REACCIÓN PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN DE XILENOS

En este apéndice se presentan los resultados de un ajuste de parámetros para un modelo de reacción simple, aplicado al proceso de isomerización de xilenos sobre un catalizador zeolítico.

El trabajo experimental para la isomerización de xilenos se llevó a cabo en un estudio previo [1]; para esto se utilizó un reactor continuo de lecho fijo empacado con un catalizador bifuncional Pt/H-mordenita. El reactor se operó como un reactor integral y la reacción se llevó a cabo en fase vapor. Al realizar los experimentos se fijaban tres variables: presión total, relación molar hidrógeno/ hidrocarburo y el espacio velocidad. Para estas condiciones se iniciaba la operación a la temperatura más baja, y se dejaba estabilizar el reactor (desactivar el catalizador) por un tiempo de 90 minutos; posteriormente se analizaban los productos líquidos y la temperatura se incrementaba al siguiente nivel, continuando de esta forma la experimentación hasta cubrir el rango completo de temperatura.

Se realizaron 144 experimentos, cubriendo todas las combinaciones posibles para las variables más importantes del proceso, en los siguientes rangos:

Temperatura (K):	663, 683, 703, 723, 743 y 763
Presión (kg/cm ²):	5 y 10
WHSV (hr ⁻¹):	3, 4, 5, 6, 7 y 8
Relación molar (H ₂ /HC):	4 y 7

Los detalles del procedimiento experimental, equipo utilizado y resultados obtenidos, se describen en la referencia [1].

Antes de llevar a cabo la estimación de parámetros, se verificó la posible existencia de resistencias interfase e intrafase utilizando las correlaciones presentadas en [2]. Se encontró que las resistencias interfase eran insignificantes, mientras que las resistencias intrafase no podían despreciarse. Se estimaron factores de eficiencia de aproximadamente 0.86 en las condiciones donde la velocidad de reacción fue mayor.

Estimación de parámetros.

Se dispone de una serie de datos de composición (% mol), a diferentes valores del tiempo de contacto (W/F_0), para una determinada presión y relación molar H₂/HC, en todo el rango de temperatura estudiado. Nuestro objetivo es ajustar estos datos a un sistema de reacciones, con la intención de estimar los parámetros de este modelo.

Después de proponer varios modelos, se encontró un buen ajuste considerando el grupo de reacciones presentado en la Tabla B.1.

Tabla B.1 Sistema de reacciones propuesto para ajustar los datos experimentales.

No.	Reacción	Expresión de velocidad
1	$p\text{-X} \rightarrow m\text{-X}$	$r_1 = b_1 C_T Y_o$
2	$m\text{-X} \rightarrow p\text{-X}$	$r_2 = b_1 C_T Y_m / K_{12}$
3	$o\text{-X} \rightarrow m\text{-X}$	$r_3 = b_2 C_T Y_o$
4	$m\text{-X} \rightarrow o\text{-X}$	$r_4 = b_2 C_T Y_m / K_{34}$
5	$2(o\text{-X}) \rightarrow T + \text{TMB}$	$r_5 = b_3 C_T^2 Y_o^2$
6	$2(m\text{-X}) \rightarrow T + \text{TMB}$	$r_6 = b_4 C_T^2 Y_m^2$
7	$2(p\text{-X}) \rightarrow T + \text{TMB}$	$r_7 = b_5 C_T^2 Y_p^2$

Nomenclatura:

o-X, m-X, p-X, T, TMB= o-xileno, m-xileno, p-xileno, tolueno y trimetilbenceno.

b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 = parámetros a estimar.

K_{12} y K_{34} = constantes de equilibrio: $K_{12} = \exp(0.7524 + 23.1365/T)$; $K_{34} = \exp(0.2280 + 367.732/T)$

$C_T = P_T / R_g T$

Y_j = fracción mol del componente j.

Modelo para el reactor integral.

El balance de materia para los isómeros en un reactor ideal de flujo pistón, se puede escribir de la siguiente forma:

o-xileno

$$\frac{dY_o}{d(W/F_o)} = \frac{C_T \cdot b_2 \cdot Y_m}{(R+1) \cdot K_{34}} - \frac{C_T \cdot b_2 \cdot Y_o}{(R+1)} - \frac{2 \cdot C_T^2 \cdot b_3 \cdot Y_o^2}{(R+1)^2} \quad (\text{B.1})$$

m-xileno

$$\frac{dY_m}{d(W/F_o)} = \frac{C_T \cdot b_1 \cdot Y_p}{(R+1)} - \frac{C_T \cdot b_1 \cdot Y_m}{(R+1) \cdot K_{12}} + \frac{C_T \cdot b_2 \cdot Y_o}{(R+1)} - \frac{C_T \cdot b_2 \cdot Y_m}{(R+1) \cdot K_{34}} - \frac{2 \cdot C_T^2 \cdot b_4 \cdot Y_m^2}{(R+1)^2} \quad (\text{B.2})$$

p-xileno

$$\frac{dY_p}{d(W/F_o)} = \frac{C_T \cdot b_1 \cdot Y_m}{(R+1) \cdot K_{12}} - \frac{C_T \cdot b_1 \cdot Y_p}{(R+1)} - \frac{2 \cdot C_T^2 \cdot b_5 \cdot Y_p^2}{(R+1)^2} \quad (\text{B.3})$$

donde:

$C_T = P_T / R_g T$

b_1, b_2 en (lt/hr g_{cat})

b_3, b_4, b_5 en (lt²/hr $g_{mol} g_{cat}$)

Y_j = % mol del componente j en el líquido.

R = relación molar H_2/HC .

P_T = presión total.

W/F_o = tiempo de contacto en (hr g_{cat}/g_{mol}).

Se dispone de una serie de datos de (% mol) vs. (W/F_0), en seis niveles de temperatura (663, 683, 703, 723, 743 y 763 K), para cada condición de presión total y relación molar H_2/HC . Utilizando estos datos se llevó a cabo una regresión no-lineal utilizando el método de Marquardt [3], con el objeto de encontrar los valores de los parámetros (b_i), que ajustaran los datos experimentales a las ecuaciones (B.1-B.3), y que minimizaran la suma de cuadrados de los errores.

Resultados de la estimación de parámetros.

Los valores numéricos de los parámetros estimados a diferentes condiciones, se presentan en la Tabla B.2. Como se puede observar, el parámetro b_4 no se presenta debido a que se le encontró una tendencia hacia un valor muy pequeño (cercano a cero o negativo); por lo cual esta reacción se consideró poco importante en el proceso y se eliminó del modelo.

Tabla B.2 Resultados de la estimación de parámetros.

T (K)	663	683	703	723	743	763
P=10 kg/cm², R=7 mol H₂/mol HC						
b_1	1.620	2.797	2.969	4.557	4.639	5.044
b_2	5.168	5.790	7.483	7.310	7.496	7.425
b_3	2.786	2.552	3.615	3.568	3.607	3.600
b_5	1.672	1.734	1.879	1.846	1.851	1.859
Φ	6.695	5.568	2.039	3.311	7.227	8.348
P=5 kg/cm², R=4 mol H₂/mol HC						
b_1	3.714	3.785	3.009	2.575	2.816	2.540
b_2	1.799	1.566	1.569	1.283	1.100	0.982
b_3	1.933	2.196	2.050	1.864	1.558	1.725
b_5	1.872	1.537	0.761	0.206	-----	-----
Φ	1.702	3.176	3.830	5.897	5.486	4.116

Φ es la suma de cuadrados de los errores: $\Sigma(Y-Y_c)^2$

El ajuste del modelo a los datos experimentales fue aceptable en la mayoría de los casos, esto se puede apreciar en la Figura B.1, donde se grafican los valores experimentales (% mol), y los valores calculados por el modelo para los tres isómeros, en función de la variable independiente (W/F_0).

Un análisis detallado de los resultados presentados en la Tabla B.2, hace evidente que no existe una dependencia exponencial de los parámetros con la temperatura. En algunos casos existe un comportamiento contrario a la ley de Arrhenius (los parámetros disminuyen con la temperatura), o bien, no existe una dependencia apreciable con esta variable.

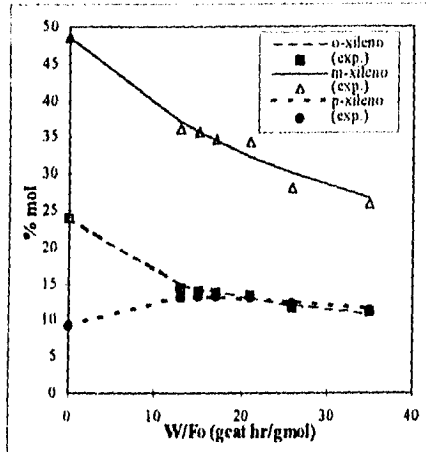


Figura B.1 Ajuste del modelo a los datos experimentales. $T=703\text{ K}$, $P=10\text{ kg/cm}^2$, $R=7\text{ mol H}_2/\text{mol HC}$.

Estos resultados indican que los parámetros estimados no representan las constantes cinéticas verdaderas. Estas constantes incluyen efectos difusionales y otros factores que deberán cuantificarse con la ayuda de trabajo experimental adicional.

Referencias

1. Rodríguez B.A. *Tesis de maestría*, en proceso de redacción, F.Q., UNAM.
2. Cappellazzo, O.; Cao, G.; Messina, G.; Morbidelli, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2280-2287.
3. Constantinides, A. *Applied Numerical Methods with Personal Computers*, McGraw-Hill, 1988.

**SECUENCIA DE CÁLCULO Y DESCRIPCIÓN DE LOS PROGRAMAS
POR COMPUTADORA DESARROLLADOS**

En este apéndice se presenta la secuencia de cálculo y estructura de los programas implementados para la solución de los modelos de los reactores catalíticos gas-sólido y gas-líquido-sólido considerados en esta tesis.

Los programas por computadora se encuentran codificados en el lenguaje de programación Fortran 77. El nombre de estos programas así como su aplicación, se describen en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Descripción de los programas desarrollados para la solución de los modelos.

Nombre del programa	Aplicación
REACU2F.FOR	Programa para la solución del modelo unidimensional del reactor catalítico gas-sólido.
REACB2F.FOR	Programa para la solución del modelo bidimensional del reactor catalítico gas-sólido.
TRICKLE.FOR	Programa para la solución del modelo del reactor gas-líquido-sólido.

En las Figuras C.1a y b se presenta la secuencia de cálculo para la solución de los modelos de los reactores gas-sólido y gas-líquido-sólido.

En las Figuras C.2, C.3 y C.4 se presenta la organización de los programas por subrutinas, de las cuales sólo se describen las más importantes.

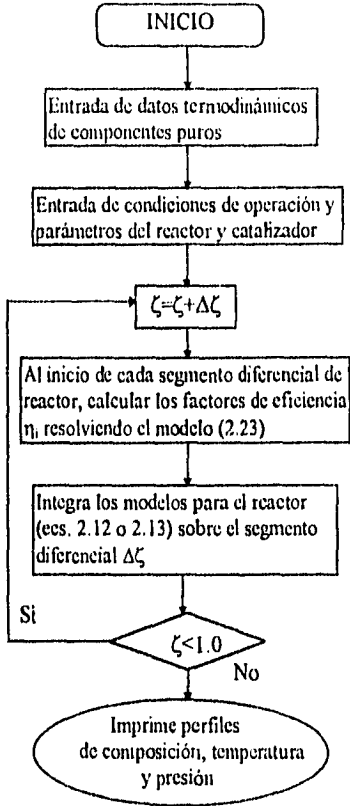


Figura C.1a Secuencia de cálculo para la solución de los modelos del reactor gas-sólido.

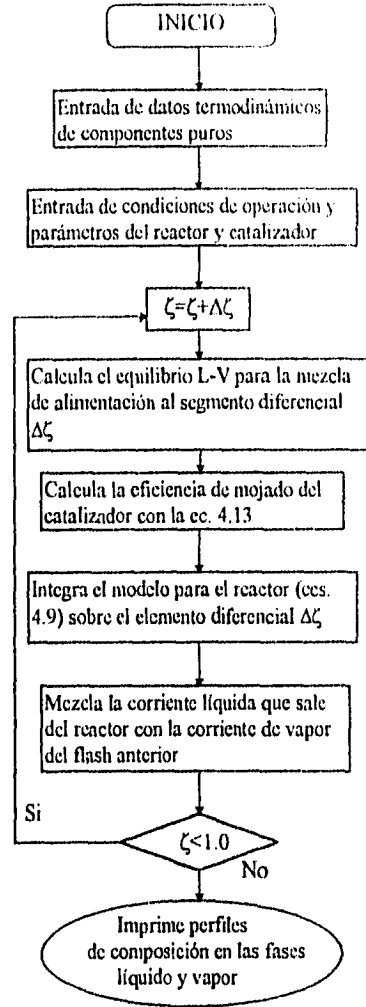


Figura C.1b Secuencia de cálculo para la solución del modelo del reactor gas-liquido-sólido.

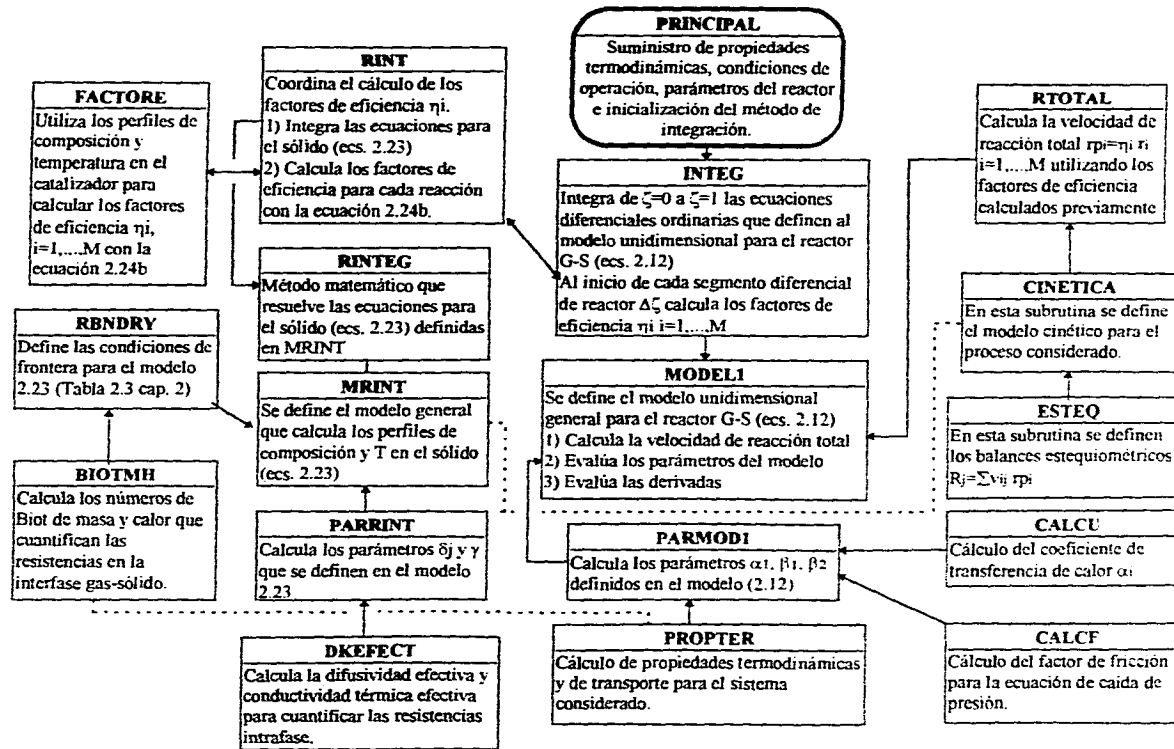


Figura C.2 Estructura del programa para el modelo unidimensional del reactor gas-sólido.

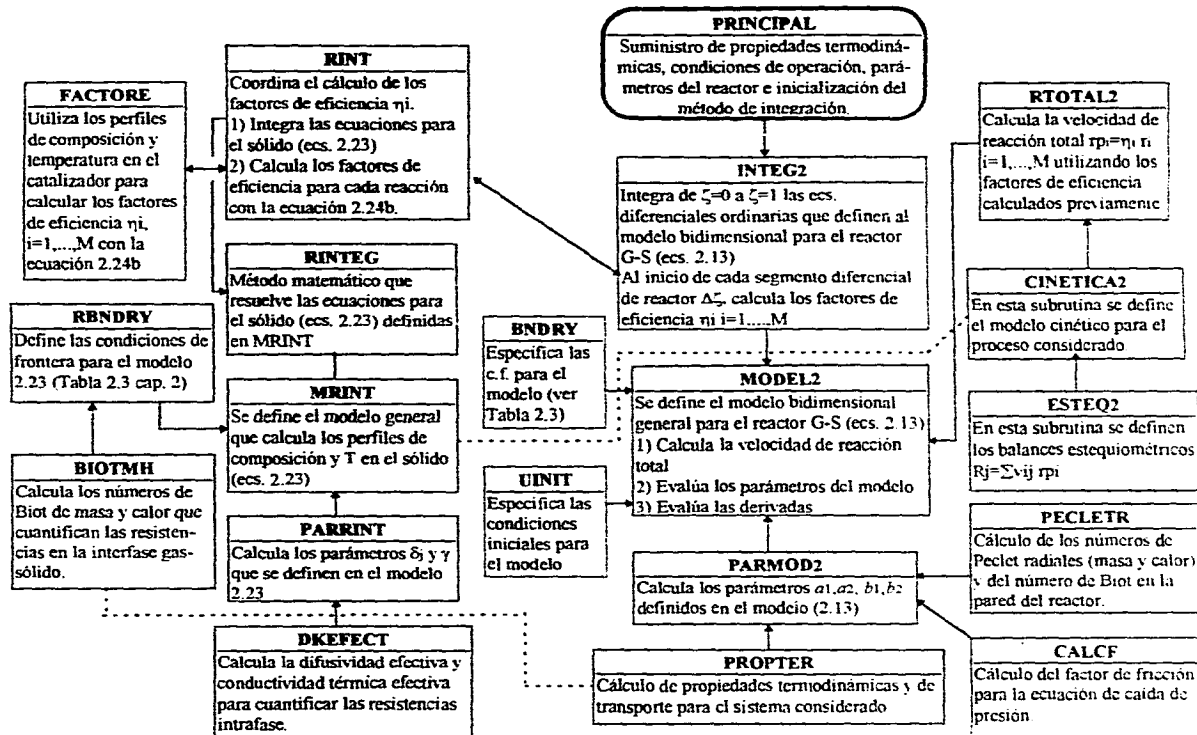


Figura C.3 Estructura del programa para el modelo bidimensional del reactor gas-sólido

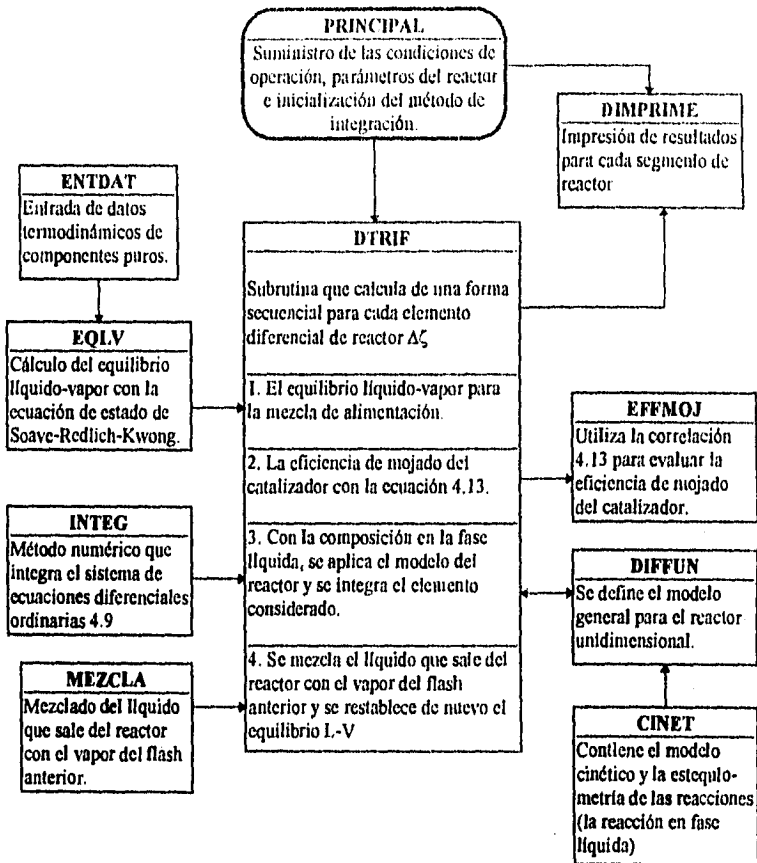


Figura C.4 Estructura del programa para la solución del modelo del reactor gas-líquido-sólido.

**DESCRIPCIÓN Y PRUEBA DE LOS MÉTODOS MATEMÁTICOS
UTILIZADOS PARA RESOLVER LOS MODELOS**

I. Método de Marquardt para la estimación de parámetros en modelos no-lineales.

Para la estimación de parámetros en modelos no-lineales generalmente se utilizan métodos de optimización, cuyo objetivo es encontrar el vector de parámetros \mathbf{b} que minimice la suma de cuadrados residuales. El método de Marquardt pertenece a esta categoría y es una modificación del método de Gauss-Newton [1].

Un modelo que consiste de ecuaciones diferenciales se puede escribir de la siguiente forma:

$$\mathbf{Y}' = \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{Y}, \mathbf{b}) \tag{I.1}$$

donde:

\mathbf{Y}' = vector de derivadas para la variable dependiente \mathbf{Y}

\mathbf{g} = vector de funciones

\mathbf{x} = variable independiente

\mathbf{b} = vector de parámetros

\mathbf{Y} = vector de variables dependientes

Si las condiciones de frontera se conocen y el vector de parámetros puede estimarse, entonces las ecuaciones (I.1) pueden integrarse numéricamente o en forma analítica para dar los resultados de la forma:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \tag{I.2}$$

Para el caso donde el modelo consiste de una sola variable dependiente, la suma de cuadrados residuales será:

$$\Phi = \epsilon^T \epsilon = (\mathbf{Y}^* - \mathbf{Y})^T (\mathbf{Y}^* - \mathbf{Y}) \tag{I.3}$$

donde:

\mathbf{Y}^* = vector de observaciones experimentales de la variable dependiente.

\mathbf{Y} = vector de valores calculados de la variable dependiente, obtenido de (I.2).

Para el caso donde existan v variables dependientes en el modelo, la suma de cuadrados residuales estará dada por:

$$\Phi = \sum_{j=1}^v \omega_j \epsilon_j^T \epsilon_j = \sum_{j=1}^v \omega_j \phi_j = \sum_{j=1}^v \omega_j (\mathbf{Y}_j^* - \mathbf{Y}_j)^T (\mathbf{Y}_j^* - \mathbf{Y}_j) \tag{I.4}$$

donde:

ω_j = factor de peso correspondiente a la variable dependiente j

ϕ_j = suma de cuadrados residuales correspondiente a la variable dependiente j

Para el caso de una sola variable donde Y sea no-lineal con respecto a los parámetros; si tomamos la derivada parcial de ϕ con respecto a \mathbf{b} e igualamos a cero, obtenemos como resultado una ecuación no-lineal difícil de resolver para \mathbf{b} . Para solucionar este problema, Gauss encontró que el ajuste de funciones no-lineales por mínimos cuadrados puede lograrse por un método iterativo, el cual involucra una serie de aproximaciones lineales. Este método, conocido como el método de Gauss-Newton, convierte el problema no-lineal en uno lineal, aproximando la función Y por series de Taylor alrededor de un valor estimado del vector de parámetros \mathbf{b}

$$Y(\mathbf{x}, \mathbf{b} + \Delta\mathbf{b}) = Y(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \partial Y / \partial \mathbf{b} \Delta\mathbf{b} \quad (1.5)$$

donde las series de Taylor han sido truncadas después del segundo término. La ecuación (1.5) es lineal en $\Delta\mathbf{b}$, por lo cual el problema de encontrar \mathbf{b} se ha transformado al de encontrar la corrección de \mathbf{b} , esto es $\Delta\mathbf{b}$; el cual debe adicionarse a un estimado de \mathbf{b} para minimizar la suma de cuadrados residuales. Para hacer esto sustituimos (1.5) en (1.3) para obtener:

$$\Phi = (\mathbf{Y}^* - \mathbf{Y} - \mathbf{A} \Delta\mathbf{b})^T (\mathbf{Y}^* - \mathbf{Y} - \mathbf{A} \Delta\mathbf{b}) \quad (1.6)$$

donde la matriz \mathbf{A} es la matriz jacobiana de derivadas parciales de Y con respecto a \mathbf{b} , evaluadas en todos los puntos donde se encuentran disponibles las observaciones experimentales.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial Y_1}{\partial b_k} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial Y_n}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial Y_n}{\partial b_k} \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

Tomando la derivada parcial de Φ con respecto a $\Delta\mathbf{b}$, igualando a cero y después resolviendo para $\Delta\mathbf{b}$, obtenemos

$$\Delta\mathbf{b} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T (\mathbf{Y}^* - \mathbf{Y}) \quad (1.8)$$

donde $\Delta\mathbf{b}$ es el vector corrección que se debe adicionar al valor estimado de \mathbf{b} , para obtener un nuevo estimado del vector de parámetros:

$$\mathbf{b}_{\text{nuevo}} = \mathbf{b}_{\text{anterior}} + \Delta\mathbf{b} \quad (1.9)$$

Este método aplica tanto al modelo con una sola variable como al caso de regresión múltiple. El algoritmo es el siguiente:

- 1.- Suponer un estimado inicial para el vector de parámetros \mathbf{b} .
- 2.- Si el modelo se encuentra en la forma de ecuaciones diferenciales, utilizar el vector \mathbf{b} y las condiciones de frontera para integrar las ecuaciones y obtener los perfiles de Y . Si el modelo consiste de ecuaciones algebraicas, entonces utilizar el vector \mathbf{b} para evaluar Y .

3.- Evaluar la matriz A a partir de las ecuaciones del modelo. Si el modelo consiste de ecuaciones algebraicas, $\partial Y/\partial b$ puede evaluarse diferenciando el modelo. Si el modelo consiste de ecuaciones diferenciales, entonces es necesario desarrollar las ecuaciones variacionales. Estas se obtienen tomando la parcial de las ecuaciones diferenciales con respecto a los parámetros.

$$\frac{\partial(\partial Y / \partial x)}{\partial b} = \frac{\partial g}{\partial b} \quad (1.10)$$

y arreglando el orden de la diferenciación tenemos:

$$\frac{\partial(\partial Y / \partial b)}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial b} \quad (1.11)$$

Las cuales son un grupo de ecuaciones diferenciales ordinarias, que deben integrarse simultáneamente con las ecuaciones del modelo. Los resultados integrados dan los perfiles de $\partial Y/\partial b$, que son necesarios para construir la matriz A .

- 4.- Utilizando la ecuación (1.8) obtener el vector corrección Δb .
- 5.- Evaluar el nuevo estimado del vector de parámetros de la ecuación (1.9).
- 6.- Repetir las etapas 2 a 5 hasta que:
 - a) Φ no cambie.
 - b) Δb sea muy pequeño.

En el método de Marquardt se adiciona la matriz diagonal (λI) a la matriz $(A^T A)$ en la ecuación (1.8).

$$\Delta b = (A^T A + \lambda I)^{-1} A^T (Y^* - Y) \quad (1.12)$$

El valor de λ se elige en cada iteración, de tal forma que el vector de parámetros corregido proporcione una menor suma de cuadrados en la siguiente iteración. Se puede ver que cuando el valor de λ es pequeño en comparación con los elementos de la matriz $(A^T A)$, el método de Marquardt se aproxima al método de Gauss-Newton.

El método descrito anteriormente se utilizó en este trabajo para la estimación de los parámetros del modelo de reacción presentado en el apéndice B, para el proceso de isomerización de xilenos. La descripción detallada del programa utilizado se presenta en la referencia [1].

II. Métodos para la integración de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales.

Se desea resolver sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de la forma:

$$dY_i/dt = f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n) \quad i=1, \dots, n \quad (II.1)$$

$$Y_i(0) = g_i \quad (II.2)$$

o en forma vectorial:

$$dY/dt = f(Y) \quad (II.3)$$

$$Y(0) = g \quad (II.4)$$

Al método de solución para este tipo de ecuaciones se le llama explícito o implícito, dependiendo de si la función f se evalúa en condiciones conocidas $Y_i(t_n)$, o en condiciones desconocidas $Y_i(t_{n+1})$.

Métodos de Runge-Kutta.

Los métodos de Runge-Kutta son métodos explícitos que utilizan varias evaluaciones de la función por cada etapa de tiempo. El método clásico de Runge-Kutta de cuarto orden se puede expresar de la siguiente forma [2]:

$$Y_{n+1} = Y_n + 1/6 (k_0 + 2 k_1 + 2 k_2 + k_3) \quad (II.5)$$

donde:

$$k_0 = h f(Y_n, t_n) \quad (II.6a)$$

$$k_1 = h f(Y_n + 1/2 k_0, t_n + h/2) \quad (II.6b)$$

$$k_2 = h f(Y_n + 1/2 k_1, t_n + 1/2) \quad (II.6c)$$

$$k_3 = h f(Y_n + k_2, t_n + h) \quad (II.6d)$$

Se puede notar que se requieren cuatro evaluaciones de la función por cada etapa de integración.

Los métodos de Runge-Kutta presentan varias ventajas, ya que son fáciles de codificar y numéricamente estables para una gran clase de problemas. Debido a que sólo se necesita un valor de Y_n para calcular Y_{n+1} , el método inicia por sí sólo, y el tamaño de paso h_n se puede cambiar en alguna etapa de los cálculos.

Un método muy popular de este tipo es el método de Runge-Kutta-Feldber, el cual es de cuarto orden pero logra una precisión de quinto orden. El paquete RKF45 se basa en este método y se puede escribir de la siguiente manera [3,4]:

$$k_1 = h f(t_n, Y_n) \quad (II.7a)$$

$$k_2 = h f(t_n + h/4, Y_n + k_1/4) \quad (II.7b)$$

$$k_3 = h f(t_n + 3/8 h, Y_n + 3/32 k_1 + 9/32 k_2) \quad (II.7c)$$

$$k_4 = h f(t_n + 12/13 h, Y_n + 1932/2197 k_1 - 7200/2197 k_2 + 7296/2197 k_3) \quad (II.7d)$$

$$k_5 = h f(t_n + h, Y_n + 439/216 k_1 - 8 k_2 + 3680/513 k_3 - 845/4104 k_4) \quad (II.7e)$$

$$k_6 = h f(t_n + h/2, Y_n - 8/27 k_1 + 2 k_2 - 3544/2565 k_3 + 1859/4104 k_4 - 11/40 k_5) \quad (II.7f)$$

$$Y_{n+1} = Y_n + 25/216 k_1 + 1408/2565 k_3 + 2197/4104 k_4 - 1/5 k_5 \quad (II.8)$$

$$Z_{n+1} = Z_n + 16/135 k_1 + 6656/12825 k_3 + 28561/56430 k_4 - 9/50 k_5 + 2/55 k_6 \quad (II.9)$$

El valor de $(Y_{n+1} - Z_{n+1})$ es un estimado del error en Y_{n+1} y se utiliza para el control del tamaño de paso de la integración.

Métodos Multietapa.

En los métodos considerados hasta aquí, el valor de Y_{n+1} se calcula por medio de una función que sólo depende de t_n , Y_n y del tamaño de paso h_n . Parece razonable pensar que se puede obtener mayor precisión utilizando información de puntos previos, por ejemplo Y_{n-1} , Y_{n-2} ,... y f_{n-1} , f_{n-2} ,... donde $f_i = f(Y_i, t_i)$. Los métodos multietapa basados en esta idea son muy efectivos. Para lograr una precisión razonable, estos requieren usualmente un menor número de cálculos que los métodos de una sola etapa, y además se puede obtener un estimado del error de discretización.

Los métodos multietapa lineales se pueden considerar como casos especiales de la fórmula:

$$Y_{n+1} = \sum_{i=1}^k \alpha_i \cdot Y_{n+1-i} + h \sum_{i=0}^k \beta_i \cdot f_{n+1-i} \quad (II.10)$$

donde k es un entero fijo y α_k o β_k son diferentes de cero. Esta fórmula define el método general lineal de k etapas. El método se llama lineal debido a que cada f_i entra linealmente y f puede ser una función lineal o no lineal en sus argumentos.

Después de que el método es inicializado, cada etapa requiere del cálculo de Y_{n+1} a partir de los valores conocidos: Y_n , Y_{n-1} ,..., Y_{n-k+1} , f_n , f_{n-1} ,..., f_{n-k+1} . Si $\beta=0$, el método es explícito y los cálculos son relativamente simples. Cuando $\beta \neq 0$, el método es implícito, debido a que es necesario f_{n+1} para conocer Y_{n+1} .

Usualmente se utilizan dos métodos multietapa juntos para calcular cada etapa de una integración. Un método explícito llamado "predictor" precede a un método implícito llamado "corrector", de aquí el nombre "predictor-corrector". Un ejemplo de un buen método predictor-corrector es el método de Adams de cuarto orden [3]:

predictor:

$$Y_{n+1} = Y_n + h/24 (55 f_n - 59 f_{n-1} + 37 f_{n-2} - 9 f_{n-3}) \quad (II.11)$$

corrector:

$$Y_{n+1} = Y_n + h/24 (9 f_{n+1} + 19 f_n - 5 f_{n-1} + f_{n-2}) \quad (II.12)$$

Para resolver los sistemas de ecuaciones resultantes del modelo unidimensional, en este trabajo se utilizaron los métodos de Runge-Kutta así como los de Adams, los cuales se incluyen en el paquete de subrutinas descrito en la referencia [4].

III. Cuadratura gaussiana.

La evaluación de una integral definida,

$$I(f) = \int_a^b f(x) \cdot dx \quad (III.1)$$

de una función continua en $[a, b]$ por métodos analíticos es a menudo difícil o imposible de hacer, aún cuando $f(x)$ sea de una forma relativamente sencilla. Aún cuando (III.1) se pueda resolver

analíticamente, la solución puede resultar tan complicada que es muy difícil de evaluarla. Para estos, y para el problema de integración más general, es necesario emplear técnicas numéricas para obtener una aproximación del valor de la integral. Para evitar confusiones con la integración numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias, se usará el término cuadratura para aproximar numéricamente integrales definidas.

Todos los métodos están basados en dividir el intervalo $[a, b]$ en n subintervalos, $a=x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_{n-1} < x_n=b$, en donde $h_i = x_{i+1} - x_i$ es la longitud de cada intervalo; entonces $I(f)$ se puede expresar como una suma de integrales sobre cada subintervalo. Es decir,

$$I(f) = \sum_{i=1}^n I_i \quad (III.2)$$

donde

$$I_i = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) \cdot dx \quad (III.3)$$

Gauss determinó que era factible obtener fórmulas de integración de gran precisión con un número de puntos fijos, si tanto las abscisas como los coeficientes en la fórmula de cuadratura no estuvieran restringidos. Se propuso una fórmula de integración del siguiente tipo [2].

$$\int_a^b f(x) \cdot dx = a_0 \cdot f(x_0) + a_1 \cdot f(x_1) + \dots + a_n \cdot f(x_n) \quad (III.4)$$

donde ahora los pesos a_i ($i=0, \dots, n$) y los argumentos x_i ($i=0, \dots, n$) deben determinarse de tal forma que se obtenga la mejor precisión posible.

Ya que existen $2n+2$ parámetros arbitrarios, podemos obtener una fórmula que sea exacta para todos los polinomios, hasta e incluyendo el de grado $2n+1$. Como primera etapa en la deducción de tales fórmulas, transformamos el intervalo $[a, b]$ en el $[-1, 1]$. Esto lo podemos hacer con la siguiente sustitución:

$$x = 1/2 (b-a) t + 1/2 (a+b) \quad (III.5)$$

por lo tanto

$$\int_a^b f(x) \cdot dx = \frac{b-a}{2} \cdot \int_{-1}^1 F(t) \cdot dt \quad (III.6)$$

El problema ahora consiste en determinar los pesos A_i ($i=0, 1, \dots, n$) y las abscisas t_i ($i=0, 1, \dots, n$) en el intervalo $[-1, 1]$ para la fórmula:

$$\int_{-1}^1 F(t) \cdot dt = A_0 \cdot F(t_0) + A_1 \cdot F(t_1) + \dots + A_n \cdot F(t_n) \quad (III.7)$$

de tal forma que esta fórmula sea exacta para todos los polinomios de grado menor que o igual a $2n+1$.

Para el caso más sencillo con $n=1$, se deben determinar A_0, A_1, t_0 y t_1 , tal que la fórmula

$$\int_{-1}^1 F(t) \cdot dt = A_0 \cdot F(t_0) + A_1 \cdot F(t_1) \quad (III.8)$$

sea exacta para todos los polinomios de grado menor que o igual a 3. Debido a que la integración es una operación lineal, una posible elección para $F(t)$ son los polinomios t^k ($k=0, 1, 2, 3$). Entonces la sustitución de $F(t)=t^k$ en (III.8), da como resultado el siguiente sistema de ecuaciones para determinar A_0, A_1, t_0 y t_1 :

$$\begin{array}{ll} k=0 & 2 = A_0 + A_1 \\ k=1 & 0 = A_0 t_0 + A_1 t_1 \\ k=2 & 2/3 = A_0 t_0^2 + A_1 t_1^2 \\ k=3 & 0 = A_0 t_0^3 + A_1 t_1^3 \end{array} \quad (III.9)$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos:

$$\begin{array}{l} A_1 = A_0 = 1 \\ t_0 = 1/3 \\ t_1 = -t_0 \end{array}$$

Sustituyendo estos valores en (III.8) obtenemos la fórmula gaussiana para $n=1$.

$$\int_{-1}^1 F(t) \cdot dt = F\left(\frac{-1}{\sqrt{3}}\right) + F\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (III.10)$$

Este mismo procedimiento puede utilizarse para deducir la fórmula general (III.7). Tomando los polinomios t^k ($k=0, 1, \dots, 2n+1$) para $f(t)$ observamos lo siguiente:

$$\int_{-1}^1 t^k dt = \begin{cases} 0 \cdot \text{si } k \cdot \text{es impar} \\ 2/(k+1) \cdot \text{si } k \cdot \text{es par} \end{cases}$$

De esta forma obtenemos el siguiente sistema de $2n+2$ ecuaciones:

$$\begin{array}{l} A_0 + A_1 + \dots + A_n = 2 \\ A_0 t_0 + A_1 t_1 + \dots + A_n t_n = 0 \\ A_0 t_0^2 + A_1 t_1^2 + \dots + A_n t_n^2 = 2/3 \\ \vdots \\ A_0 t_0^{2n+1} + A_1 t_1^{2n+1} + \dots + A_n t_n^{2n+1} = 0 \end{array} \quad (III.11)$$

Entonces se obtiene un sistema de $2n+2$ ecuaciones no-lineales con $2n+2$ incógnitas A_k ($k=0, 1, \dots, n$) y t_k ($k=0, 1, \dots, n$). La solución de este sistema es complicado, sin embargo, se puede demostrar que estas ecuaciones poseen solución única, y que las t_k son los ceros de un grupo de polinomios conocidos como los polinomios de Legendre [2]. Los pesos gaussianos A_k se determinan resolviendo el sistema (III.11). Existen tablas que proporcionan tanto los pesos A_k como los argumentos t_k , y con los cuales se puede aplicar directamente la ecuación (III.7) para evaluar las integrales [5].

Las fórmulas de cuadratura gaussiana se utilizaron en esta tesis para la evaluación de los factores de eficiencia en la partícula de catalizador (ecuación 2.24b, capítulo 2). Debido a que se disponía de valores discretos para calcular $F(t)$, se construyeron polinomios interpoladores para evaluar las funciones en las raíces t_k de los polinomios de Legendre, lo cual es necesario para calcular las integrales.

IV. Método de colocación ortogonal para la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias (valores de frontera) y ecuaciones diferenciales parciales.

Los métodos de colocación se basan en el concepto de interpolación de puntos espaciados en forma no uniforme. Se elige una función (usualmente un polinomio) que aproxime la solución de una ecuación diferencial en el rango de integración $a \leq x \leq b$, y se determinan los coeficientes de tal función a partir de un grupo de puntos base.

Considere el siguiente problema de valores de frontera de segundo orden:

$$Y'' = f(x, Y, Y') \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (IV.1)$$

con las condiciones de frontera:

$$Y(0) = 0, \quad Y(1) = 1 \quad (IV.2)$$

Suponga que existe un polinomio

$$P_n(x) = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + \dots + C_n x^n \quad (IV.3)$$

el cual es una buena aproximación de la ecuación (IV.1) a la solución $Y(x)$. Si llamamos a esta "función prueba" e igualamos:

$$Y(x) = P_n(x) \quad (IV.4)$$

Tomando la derivada en ambos lados de la ecuación anterior y sustituyendo en (IV.1):

$$P_n''(x) \approx f(x, P_n(x), P_n'(x)) \quad (IV.5)$$

Enseguida se forma el residual

$$R(x) = P_n''(x) - f(x, P_n(x), P_n'(x)) \quad (IV.6)$$

El objetivo es determinar los coeficientes $\{C_i | i=0, 1, \dots, n\}$ del polinomio $P_n(x)$, de tal forma que el residual sea pequeño en el rango de integración de la ecuación diferencial. Esto se logra igualando a cero la siguiente integral:

$$\int_0^1 W_k \cdot R(x) \cdot dx = 0 \quad (IV.7)$$

donde W_k son funciones peso. Esta técnica se conoce como el método de residuos pesados [1, 7]. El método de colocación elige como función peso la delta de Dirac.

$$W_k = \delta(x - x_k) \quad (IV.8)$$

la cual tiene la siguiente propiedad

$$\int_0^1 a(x) \cdot \delta(x - x_k) \cdot dx = a(x_k) \quad (IV.9)$$

De esta forma la integral (IV.7) se transforma en

$$\int_0^1 W_k \cdot R(x) \cdot dx = R(x_k) = 0 \quad (IV.10)$$

Combinando las ecuaciones (IV.6) y (IV.10) obtenemos

$$P''_n(x_k) - f(x_k, P_n(x_k), P'_n(x_k)) = 0 \quad (IV.11)$$

Esto implica que en un número dado de puntos de colocación $\{x_k \mid k=0,1,\dots,n\}$ los coeficientes del polinomio (IV.3) se eligen de tal forma que la ecuación (IV.11) se satisface i.e., el polinomio es una solución exacta de la ecuación diferencial en esos puntos de colocación. Entre mayor sea el número de puntos, la función prueba se aproximará mejor a la solución verdadera $Y(x)$, de la ecuación diferencial.

La ecuación (IV.11) contiene $n+1$ coeficientes del polinomio $\{C_i \mid i=0,1,\dots,n\}$, los cuales pueden calcularse seleccionando $n+1$ puntos de colocación. Debido a que es necesario satisfacer las condiciones de frontera del problema, dos puntos estarán fijos en el caso de problemas de segundo orden:

$$\text{a } x=0 \quad Y(0) = 0 = C_0 \quad (IV.12)$$

$$\text{a } x=1 \quad Y(1) = 1 = C_0 + C_1 + \dots + C_n = \sum C_i \quad (IV.13)$$

Entonces tenemos la libertad de elegir los $n-1$ puntos de colocación restantes $\{x_k \mid k=1,2,\dots,n-1\}$ y escribir la ecuación (IV.11) para cada punto:

$$P''_n(x_1) - f(x_1, P_n(x_1), P'_n(x_1)) = 0 \quad (IV.14)$$

$$P''_n(x_{n-1}) - f(x_{n-1}, P_n(x_{n-1}), P'_n(x_{n-1})) = 0$$

Las ecuaciones (IV.12)-(IV.14) constituyen un grupo de $n+1$ ecuaciones algebraicas no-lineales con $n+1$ incógnitas. La solución de este problema requiere la aplicación del método de Newton-Raphson.

Los puntos de colocación no necesariamente deberán elegirse a intervalos equidistantes, de hecho es más ventajoso ubicar los puntos de colocación en las raíces de polinomios ortogonales, como se muestra en la siguiente discusión.

El método de colocación ortogonal, el cual es una extensión del método descrito anteriormente, proporciona un mecanismo para elegir en forma automática los puntos de colocación haciendo uso de polinomios ortogonales [5,6]. La función prueba utilizada por este método es una combinación lineal del siguiente tipo

$$Y(x) = \sum_{i=1}^{N+2} a_i \cdot P_{i-1}(x) \quad (IV.15)$$

de una serie de polinomios ortogonales $P_m(x)$:

$$\begin{aligned}
P_0(x) &= C_{0,0} \\
P_1(x) &= C_{1,0} + C_{1,1} x \\
P_2(x) &= C_{2,0} + C_{2,1} x + C_{2,2} x^2 \\
&\vdots \\
P_m(x) &= C_{m,0} + C_{m,1} x + C_{m,2} x^2 + \dots + C_{m,m} x^m
\end{aligned}
\tag{IV.16}$$

Este grupo de polinomios puede escribirse en forma condensada:

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m C_{mj} \cdot x^j \quad m=0,1,\dots,N+1 \tag{IV.17}$$

Los coeficientes C_{mj} son seleccionados de tal forma que los polinomios obedecen la condición de ortogonalidad:

$$\int_a^b W(x) \cdot P_k(x) \cdot P_m(x) \cdot dx = 0 \quad k=0,1,2,\dots,m-1 \tag{IV.18}$$

Cuando se toma a $P_m(x)$ como los polinomios de Legendre, el peso $W(x)$ es 1. El intervalo estándar de integración para los polinomios de Legendre es $[-1,1]$; transformando este al intervalo $[0,1]$ da como resultado:

$$\begin{aligned}
P_0 &= 1 \\
P_1 &= -1 + 2x \\
P_2 &= 1 - 6x + 6x^2 \\
P_3 &= -1 + 12x - 30x^2 + 20x^3
\end{aligned}
\tag{IV.19}$$

El problema de segundo orden con valores de frontera representado por las ecuaciones (IV.1) y (IV.2), tiene $N+2$ puntos de colocación incluyendo las dos condiciones de frontera conocidas. La localización de los N puntos internos de colocación se determina a partir de las raíces de los polinomios $P_N(x)=0$. Los coeficientes a_j de la ecuación (IV.15) deben determinarse de tal forma que satisfagan las condiciones de frontera. La ecuación (IV.15) puede escribirse para los $N+2$ puntos de la siguiente forma:

$$Y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i \cdot x_j^{i-1} \tag{IV.20}$$

donde los términos de los polinomios han sido reagrupados. Las derivadas de Y serán:

$$\frac{dY(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} d_i \cdot (i-1) \cdot x_j^{i-2} \tag{IV.21}$$

$$\frac{d^2Y(x_j)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+2} d_i \cdot (i-1)(i-2) \cdot x_j^{i-3} \tag{IV.22}$$

Estas ecuaciones se pueden escribir en forma matricial como sigue:

$$\frac{dY}{dx} = C \cdot Q^{-1} Y = A \cdot Y \tag{IV.23}$$

$$\frac{d^2Y}{dx^2} = D \cdot Q^{-1} Y = B \cdot Y \tag{IV.24}$$

donde:

$$Q_{ji} = x_j^{i-1} \quad (\text{IV.25a})$$

$$C_{ji} = (i-1) x_j^{i-2} \quad (\text{IV.25b})$$

$$D_{ji} = (i-1)(i-2) x_j^{i-3} \quad (\text{IV.25c})$$

Las matrices **A** y **B** de los polinomios de Legendre transformados pueden calcularse utilizando varios algoritmos [7].

El problema de valores de frontera (IV.1) se puede expresar ahora en términos del método de colocación ortogonal como:

$$\mathbf{B} \mathbf{Y} = f(x, \mathbf{Y}, \mathbf{A} \mathbf{Y}) \quad (\text{IV.26})$$

o bien

$$\sum_{j=1}^{N+2} B_{ij} Y_j = f \left(x_j, Y_j, \sum_{j=1}^{N+2} A_{ij} Y_j \right) \quad (\text{IV.27})$$

con las condiciones de frontera:

$$Y_1 = 0, \quad Y_{N+2} = 1 \quad (\text{IV.28})$$

El método de colocación ortogonal se ha utilizado para resolver problemas de difusión y reacción en sólidos porosos [5,6]. En estos casos se puede probar que la solución es una función simétrica de x (una función de potencias pares en x , excluyendo todas las impares) por lo cual resulta conveniente incluir tal información en la elección de funciones prueba. Para hacer esto se construyen polinomios ortogonales que sean funciones de x . Una posible elección es:

$$Y(x^2) = Y(1) + (1-x^2) \cdot \sum_{i=1}^N a_i \cdot P_{i-1}(x^2) \quad (\text{IV.29})$$

y elecciones equivalentes son:

$$Y(x^2) = \sum_{i=1}^N b_i \cdot P_{i-1}(x^2) \quad (\text{IV.30})$$

$$Y(x^2) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i \cdot x^{2i-2} \quad (\text{IV.31})$$

Los polinomios ortogonales se definen con la siguiente condición:

$$\int_0^1 W(x^2) \cdot P_k(x^2) \cdot P_m(x^2) \cdot x^{\alpha-1} \cdot dx = 0 \quad k \leq m-1 \quad (\text{IV.32})$$

donde se utiliza $\alpha = 1, 2, 3$ para geometrías planar, cilíndrica o esférica, respectivamente.

Tomando el primer coeficiente del polinomio como uno, de tal forma que la elección de la función peso $W(x^2)$ determine completamente el polinomio, y por lo tanto la función prueba y los puntos de colocación.

Si definimos el laplaciano de la siguiente forma,

$$\nabla^2 Y = \frac{1}{x^{\alpha-1}} \frac{d}{dx} \left(x^{\alpha-1} \frac{dY}{dx} \right) \quad (IV.33)$$

después se toma la diferencial de la ecuación (IV.31) y se aplica la ecuación anterior,

$$\frac{dY}{dx} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i \cdot (2i-2) \cdot x^{2i-3} \quad (IV.34)$$

$$\nabla^2 Y = \sum_{i=1}^{N+1} d_i \cdot (2i-2)((2i-3) + \alpha - 1) \cdot x^{2i-4} \quad (IV.35)$$

Ahora los puntos de colocación son N puntos interiores $0 < x_j < 1$ y un punto de frontera $x_{N+1} = 1$. El punto $x = 0$ no se incluye debido a que la condición de simetría requiere que la primera derivada sea cero en $x = 0$, y tal condición se incluye en la función prueba. Las derivadas se evalúan en los puntos de colocación para obtener:

$$Y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} x_j^{2i-2} \cdot d_i \quad (IV.36)$$

$$\frac{dY(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+1} x_j^{2i-3} \cdot (2i-2) \cdot d_i \quad (IV.37)$$

$$\nabla^2 Y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} \nabla^2 \left(x^{2i-2} \right) \Big|_{x_j} \cdot d_i \quad (IV.38)$$

y en notación matricial tenemos:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{d} \quad \frac{d\mathbf{Y}}{dx} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{d} \quad \nabla^2 \mathbf{Y} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{d} \quad (IV.39)$$

$$Q_{ji} = x_j^{2i-2} \quad C_{ij} = (2i-2) \cdot x_j^{2i-3} \quad D_{ji} = \nabla^2 (x^{2i-2}) \Big|_{x_j} \quad (IV.40)$$

resolviendo para \mathbf{d} como antes,

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dx} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{Y} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{Y} \quad (IV.41a)$$

$$\nabla^2 \mathbf{Y} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{Y}$$

(IV.41b)

Para la solución de las ecuaciones de balance de materia y energía dentro de la partícula de catalizador (ecs. 2.23 capítulo 2), en esta tesis se utilizó el método de colocación ortogonal [7]. El paquete COLSYS [8] se empleó en la solución de algunos problemas (los cálculos se llevaron a cabo en una PC 486), y resultó efectivo para resolver sistemas de ecuaciones de este tipo, sin embargo, para sistemas con un número de componentes grande (mayor de 10) se tuvieron problemas debido a la capacidad de memoria de la computadora.

Ecuaciones diferenciales parciales del tipo parabólico.

El método de líneas es una técnica muy utilizada para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales parciales no-lineales del tipo parabólico. En el caso de las ecuaciones para el modelo bidimensional del reactor de lecho fijo gas-sólido (ecs. 2.13 capítulo 2), la coordenada radial se divide en varias zonas, lo cual puede realizarse de varias formas: (1) eligiendo una malla finamente dividida en diferencias finitas, (2) estableciendo puntos de colocación, o (3) dividiendo el dominio radial en un número pequeño de elementos llamados elementos finitos. El resultado de esta discretización del dominio radial es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales acopladas, las cuales pueden integrarse con respecto a la coordenada axial [9].

El paquete PDECOL [10] utiliza el método del elemento finito para resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales parciales del tipo parabólico. El dominio radial se divide en NE intervalos, los extremos de los cuales son llamados nodos o puntos de rompimiento. El primero y último nodos son el eje del tubo y la pared respectivamente. En cada elemento las soluciones se aproximan por polinomios de orden k (k es igual al grado del polinomio más uno). Este software, programado en el lenguaje Fortran 77, utiliza la base B-spline para este espacio y consiste de NCP funciones polinomiales. El n-ésimo elemento solución $U_n(z,y)$ es expandido en términos de esas funciones base $Y_j(y)$:

$$U_n(z,y) = \sum_{m=1}^{NCP} c_{m,n}(z) \cdot Y_m(y) \quad n=1,2,\dots, NPDE \quad (IV.42)$$

donde:

y= coordenada radial del reactor.

z= coordenada axial del reactor.

NPDE= número de ecuaciones diferenciales parciales.

Los coeficientes desconocidos ($c_{m,n}$) dependen sólo de la posición axial, y las funciones base conocidas Y_m dependen de la posición radial. Las ecuaciones semidiscretas (ecuaciones diferenciales ordinarias) que determinan estos coeficientes ($c_{m,n}$) para $m=1,2,\dots,NCP$ y $n=1,2,\dots, NPDE$ se obtienen colocando, i.e. requiriendo que la aproximación $U_n(z,y)$ en (IV.42) satisfaga las ecuaciones diferenciales parciales y las condiciones de frontera en los NCP puntos de colocación.

La primera etapa en la solución de los sistemas de ecuaciones diferenciales parciales, consiste en sustituir la ecuación anterior (IV.42) en las ecuaciones del modelo (capítulo 2), y en la derivada con respecto a z de las ecuaciones que representan las condiciones de frontera para el modelo. Las ecuaciones resultantes son forzadas a que su residual se haga cero en un número específico de puntos de colocación $0 = y_1 < y_2 < \dots < y_{NCP} = 1$. Finalmente se obtienen NPDE*NCP ecuaciones diferenciales no-lineales simultáneas de la forma:

$$A \frac{dc}{dz} = g(z, c) \quad (IV.43)$$

donde las incógnitas son los coeficientes de las funciones base c , y no los valores aproximados de la solución. Sin embargo con el conocimiento de esos coeficientes se pueden evaluar fácilmente los valores de la solución aproximada. Este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelve utilizando un método general que se incluye en el programa. La descripción detallada del método se puede consultar en la referencia [10].

V. Prueba de los métodos numéricos empleados

Una etapa importante en el desarrollo de los simuladores, consiste en verificar la confiabilidad de las subrutinas que se utilizan para la solución numérica de los modelos considerados.

En vista de que se emplearon métodos numéricos generales para resolver los modelos, los algoritmos ya implementados se adecuaron para ser utilizados en una PC y se adicionaron a la estructura global de los programas por computadora desarrollados (ver el apéndice C).

En forma independiente se llevaron a cabo ejemplos de prueba para la solución de los siguientes casos: i) sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales, ii) sistemas de ecuaciones diferenciales parciales del tipo parabólico y iii) sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores de frontera. Adicionalmente se verificó el funcionamiento de una subrutina generada en este trabajo, para el cálculo de integrales definidas utilizando cuadratura gaussiana.

Los ejemplos realizados para verificar que los programas funcionaban adecuadamente en una PC (utilizando doble precisión), fueron de dos tipos:

a) Ejemplos puramente matemáticos de diferente grado de complejidad, proporcionados en las subrutinas, y que para algunos casos se compara la solución numérica contra la solución analítica. A continuación se presenta un ejemplo para la solución de un sistema de dos ecuaciones diferenciales parciales del tipo parabólico, con el programa PDECOL [10], el cual se llevó a cabo en una PC utilizando doble precisión. Los resultados se comparan contra los datos obtenidos en una computadora de mayor capacidad y precisión (CDC-7600).

El sistema de ecuaciones es el siguiente:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2v \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} - uv - u^2 + 10 \quad (V.1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + 2u \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + uv - v^2$$

con las condiciones de frontera:

$$x=0, \quad u = 1/2, \quad v = \pi$$

$$x=1, \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \text{sen}(uv) = 1/2 \quad \frac{\partial v}{\partial x} - \text{cos}(uv) = 1 \quad (V.2)$$

$$t=0, \quad u = 1/2(x+1) \quad v = \pi$$

Algunos de los resultados se presentan en la Tabla D.1, y se comparan hasta la cuarta cifra decimal, y como se puede apreciar, ambos valores coinciden en el rango de precisión reportado.

Tabla D.1 Comparación de la solución numérica para el sistema de ecuaciones (V.1).

t		x=1/31		x=30/31	
		u	v	u	v
1x10 ⁻³	R	5.1915x10 ⁻¹	3.1335	9.9026x10 ⁻¹	3.1349
	C	5.191487x10 ⁻¹	3.133480	9.902561x10 ⁻¹	3.134938
1x10 ⁻¹	R	5.4709x10 ⁻¹	3.0064	1.6566	3.5933
	C	5.47094x10 ⁻¹	3.006412	1.65657	3.593262
1x10 ¹	R	5.4699x10 ⁻¹	3.0030	1.6271	3.6778
	C	5.469934x10 ⁻¹	3.003003	1.627133	3.677817

R=valor reportado [10]

C=valor calculado

b) Adicionalmente se resolvieron problemas más relacionados con el trabajo desarrollado en esta tesis. Los ejemplos resueltos se encuentran reportados en la literatura, y la comparación se realizó contra estos datos reportados.

La solución de los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales, se comprobó realizando entre otros ejemplos, el propuesto por Carberry [11] para la cloración de propileno (pag. 174), en un reactor tubular. Los problemas rígidos se analizaron anteriormente con un ejemplo para la pirólisis de hidrocarburos ligeros con un modelo cinético basado en radicales libres [12].

Para la solución de los sistemas de ecuaciones diferenciales parciales del tipo parabólico, se resolvió un ejemplo para un reactor catalítico donde se lleva a cabo la oxidación de o-xileno [13]. Los perfiles axiales de conversión se comparan en la Figura D.1, mientras que los perfiles radiales de temperatura a diferentes posiciones axiales, se presentan en la Figura D.2. En ambos casos los resultados calculados (líneas) coinciden aceptablemente con los reportados (puntos), los cuales fueron leídos de gráficas.

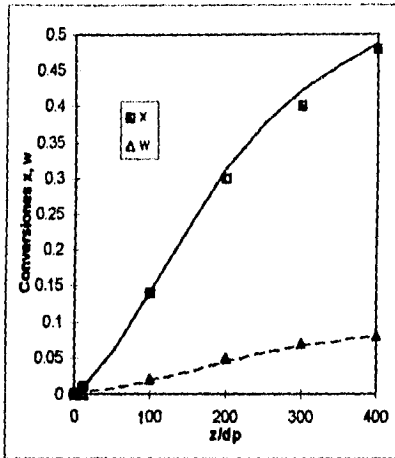


Figura D.1 Perfiles axiales de conversión x (de o-xileno a anhídrido ftálico) y w (de o-xileno a subproductos), para el proceso de oxidación de o-xileno. Comparación de la solución numérica contra datos reportados [13].

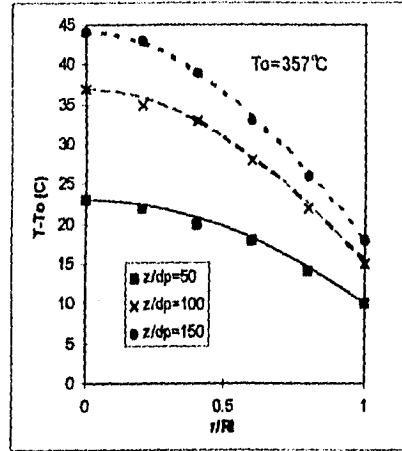


Figura D.2 Perfiles radiales de temperatura a diferentes posiciones axiales. Comparación entre datos reportados (puntos) [13], y la solución numérica obtenida con el programa PDECOL (líneas) [10].

Para comprobar el funcionamiento del método de colocación ortogonal para la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores de frontera con el programa COLSYS [8], se resolvieron ejemplos de reacción-difusión en sólidos porosos.

Se llevó a cabo un ejemplo para calcular los perfiles internos de concentración en una partícula isotérmica para la reacción de oxidación de SO_2 . Los datos referentes a este ejemplo se reportan en [14]. Los perfiles de concentración calculados a una temperatura de 453.6°C , con 0.07 (fracción mol) de SO_2 en la alimentación y $P=1$ atm, se presentan en la Figura D.3. Con estos perfiles se calculó el factor de eficiencia para esta reacción con la ecuación (2.24b), utilizando cuadratura gaussiana para evaluar la velocidad de reacción media en la partícula. El valor calculado para η es de 0.55 , mientras que el reportado [14] es de 0.53 a las mismas condiciones. Estos resultados indican que los métodos empleados funcionan adecuadamente.

Para probar los métodos que resuelven el modelo de resistencias interfase-intrafase (modelo 2.23 capítulo 2), se resolvió un ejemplo con un mayor grado de dificultad. El proceso de oxidación de o-xileno se utilizó con este propósito, empleando un modelo cinético completo (9 componentes y 10 reacciones) que se reporta en la referencia [15]. Se calcularon los perfiles internos de composición y temperatura, y se evaluaron los gradientes en la interfase, para una temperatura de 700 K y una concentración de o-xileno de 3.5692×10^{-4} (kgmol/m³) en la fase fluida. Los resultados calculados se comparan en la Figura D.4 contra los reportados. Se calculó un gradiente de 40 K en la interfase fluido-sólido, mientras que en la intrafase el gradiente de temperatura fue menor de 1 K.

Con estos ejemplos se demuestra la confiabilidad de los métodos numéricos empleados para resolver los modelos implementados en esta tesis.

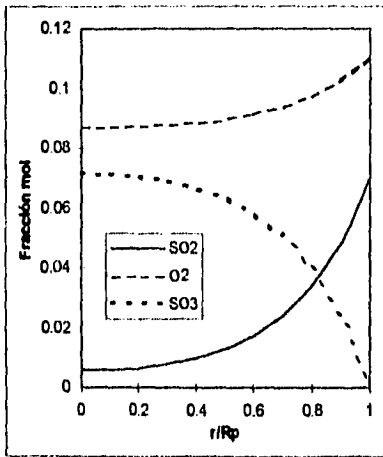


Figura D.3 Perfiles de composición en el catalizador a $T=453.6$ °C, para la reacción de oxidación de SO₂ [14].

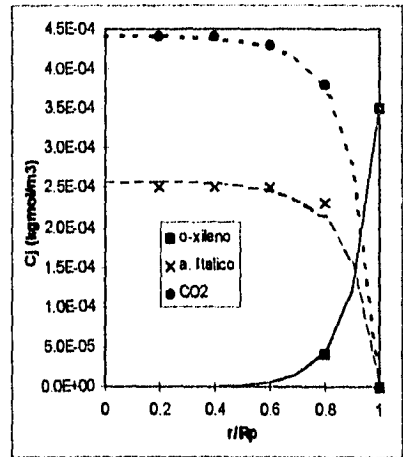


Figura D.4 Perfiles de composición en el catalizador para el proceso de oxidación de o-xileno [15]. Solución del modelo 2.23 (capítulo 2) con el programa descrito en la referencia [8].

Referencias

1. Constantinides, A. *Applied Numerical Methods with Personal Computers* McGraw-Hill, 2nd. ed., 1988.
2. Conte, S.D.; de Boor, C. *Elementary Numerical Analysis: An Algorithmic Approach* 3d. ed., McGraw-Hill, New York, 1980.
3. Forsythe, G.E.; Malcolm, M.; Moler, C.B. *Computer Methods for Mathematical Computations* Prentice-Hall, 1977.
4. Calderon, A. *BIBDAN, Subrutinas Básicas de Análisis Numérico*, Manual No.6, IIMAS, UNAM, 1992.
5. Finlayson, B.A. *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, 1980.
6. Villadsen, J.; Michelsen, M.L. *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, Prentice-Hall, 1978.
7. Audry Sánchez J. Notas del curso: *Método de colocación ortogonal aplicado a modelos de Ingeniería Química*, primera parte, F.Q., UNAM, 1993.
8. Ascher U.; Christiansen J.; Russell R.D. *ACM TOMS*, 1981, vol. 7, No.2
9. Pirkle, C.J.; Wash, E.I.; Sobel E.J. *Numerical Methods for Simulation of Fixed-Bed Reactors for complex Exothermic Reactions*. in *Foundations of Computer-Aided Process Design*, II, R.S.H. Mah and W.D. Seider (Eds.), AIChE, N.Y., 1981.
10. Madsen, N. K.; Sincovec R. F. *ACM TOMS*, 1979, vol. 5, No.3.
11. Carberry, J.J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, 1976.
12. González, R.H. Tesis de licenciatura, F.Q. UNAM, 1991.
13. Froment, G.F. *Ind. Eng. Chem.* 1967, vol. 59, No. 2, 18-27.
14. Livbjerg, H.; Villadsen, J. *Chem. Eng. Sci.* 1972, vol. 27, 21-38.
15. Wohlfahrt, K.; Hoffmann, U. *Chem. Eng. Sci.*, 1979, vol. 34, 493-501.