



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TESIS
MODELADO DEL PROCESO DE DIFUSIÓN-REACCIÓN CON
DESACTIVACIÓN POR FORMACIÓN DE COQUE EN
PARTÍCULAS CATALÍTICAS**

**Para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

MARITZA ELIZABETH CERVANTES GAXIOLA

Asesor:

Dr. RAFAEL MAYA YESCAS

Morelia, Mich.

Marzo de 2009

CONTENIDO

Resumen

Lista de Tablas

Lista de Figuras

Nomenclatura

Capítulo I. Introducción

I.1. Difusión y reacción química en catalizadores porosos	1
I.2. Desactivación catalítica	3
I.3. Desactivación catalítica por formación de coque	5
I.4. Funciones de desactivación	9
I.5. Objetivos	11
I.6. Justificación	12
I.7. Hipótesis	12

Capítulo II. Marco Teórico

II.1. Revisión de estudios sobre el Modelado del proceso de desactivación por formación de coque	13
II.1.1. Antecedentes del Método Analítico Aproximado	16
II.2. Descripción del problema	25
II.2.1. Ecuaciones del Modelo en forma dimensional	26
II.2.2. Definición de variables y parámetros adimensionales	32
II.2.3. Ecuaciones del Modelo en forma adimensional	33
II.2.3.1. Partícula catalítica esférica	33
II.2.3.2. Partícula catalítica rectangular	33
II.3. Otros tipos de cinéticas	34

Capítulo III. Metodología

III.1. Descripción del Método aproximado de Solución	36
III.2. Desarrollo de la Solución Analítica Aproximada	37
III.2.1. Partícula catalítica esférica	37
III.2.1.1. Perfiles de concentración y Factor de Efectividad	38
III.2.2. Partícula catalítica rectangular	39
III.2.2.1. Perfiles de concentración y Factor de Efectividad	40
III.3. Otros tipos de cinéticas	40

Capítulo IV. Resultados y Discusión	
IV.1. Partícula catalítica esférica	42
IV.1.1. Perfiles de concentración	42
IV.1.1.1. Resistencias difusionales grandes	42
IV.1.1.2. Resistencias difusionales intermedias	50
IV.1.1.3. Resistencias difusionales pequeñas	55
IV.1.2. Factor de efectividad	61
IV.2. Partícula catalítica rectangular	64
IV.2.1. Perfiles de concentración	64
IV.2.1.1. Resistencias difusionales grandes	64
IV.2.1.2. Resistencias difusionales intermedias	70
IV.2.1.3. Resistencias difusionales pequeñas	74
IV.2.2. Factor de efectividad	80
IV.3. Alcances del Método Analítico Aproximado	82
Conclusiones	84
Perspectivas	85
Apéndice A	87
Bibliografía	90

RESUMEN**MODELADO DEL PROCESO DE DIFUSIÓN-REACCIÓN CON DESACTIVACIÓN POR FORMACIÓN DE COQUE EN PARTÍCULAS CATALÍTICAS**

Tesis presentada por:

Ingeniero Químico Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola

Marzo 2009

Dirigida por: Dr. Rafael Maya Yescas

Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera

En este proyecto se presenta el desarrollo de una solución analítica aproximada para el proceso de difusión y reacción con desactivación por formación de coque en una partícula catalítica isotérmica. El método analítico aproximado se basa en la linealización del término cinético de las ecuaciones de conservación mediante una expansión en series de Taylor de primer orden evaluadas a las condiciones presentes en la superficie del catalizador (Marroquín de la Rosa, 1998; Morales-Cabrera y col., 2005), la cual produce expresiones analíticas para evaluar los perfiles de concentración de reactivos, productos y el coque dentro de la partícula catalítica, así como el factor de efectividad. Se analizó el modelo propuesto por Dumez y Froment (1976) para el proceso de deshidrogenación de buteno a butadieno, en el cual las cinéticas son de tipo Langmuir-Hinshelwood tanto para la reacción principal como para la reacción de formación de coque; en este proceso el coque es formado por el reactivo (desactivación en paralelo) y por el producto (desactivación en serie) de la reacción principal y las funciones de desactivación son de tipo exponencial negativa teniendo como argumento la concentración de coque.

Las expresiones obtenidas en este trabajo son similares a las obtenidas por Morales-Cabrera y col. (2005), y fueron utilizadas para predecir los perfiles de concentración y el factor de efectividad para diferentes valores del Módulo de Thiele a lo largo del tiempo. Algunas de las predicciones se compararon con los resultados reportados por Dumez y Froment (1976) y con los resultados de la solución numérica también desarrollada en este trabajo. De acuerdo a los resultados obtenidos para los perfiles de la concentración, se puede decir que la solución aproximada ofrece resultados satisfactorios para casos en que haya resistencias difusionales intermedias y pequeñas (Módulos de Thiele intermedios y

pequeños). Cuando las resistencias difusionales aumentan (Módulo de Thiele grande) el error en las predicciones se incrementa debido a que estas condiciones la reacción es más importante que el proceso de difusión, y el método aproximado linealiza precisamente el término de reacción, que originalmente era no lineal. Sin embargo, los resultados cuantitativos obtenidos para el factor de efectividad muestran que el valor de las predicciones puede ser considerado aceptable para distintos valores del Módulo de Thiele.

Se corroboró que el método aproximado de solución del modelo propuesto es útil para predecir propiedades globales (Morales-Cabrera, 2005), y se pudo comprobar que la solución aproximada puede ser fácilmente ampliada para analizar casos más complejos. Sin embargo, la solución aproximada no es recomendable para predecir propiedades puntuales, tales como perfiles de concentración, debido a que la linealización que se lleva a cabo no es capaz de predecir la discontinuidad que se genera en los perfiles a consecuencia de las resistencias difusionales a la transferencia de masa.

LISTA DE TABLAS

Tabla II.2.1-1. Coeficientes cinéticos y constantes de adsorción para la Deshidrogenación de Buteno (Dumez y Froment, 1976)(30)

Tabla II.2.1-2. Parámetros cinéticos para la reacción de formación de coque (Dumez y Froment, 1976).....(31)

Tabla II.2.1.3. Otros parámetros.....(31)

Tabla IV.1.2-1. Predicciones del factor de efectividad en ausencia de coque ($\tau = 0$).....(49)

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1-1 Diagrama esquemático de gradientes de concentración externo e interno de un reactivo *A* y un producto *B* debido a la resistencia difusional intrapartícula.....(2)

Figura I.2-1. Mecanismos de desactivación: A) Formación de coque, B) Envenenamiento, C) y D) Sinterizado.....(4)

Figura I.3-1. Sección transversal de un catalizador de alumina-boria después de 10 minutos de reacción de desproporción de tolueno (Murakami y col., 1968).....(7)

Figura I.3-2. Sección transversal de un catalizador empleado en la hidrogenación de alcoholes primarios (Murakami y col., 1968).....(8)

Figura II.1.1-1. Factor de Efectividad isotérmico en función del módulo de Thiele obtenidos con la solución numérica (curva I: -) y con el método aproximado (curva II: --) para el ejemplo 2 (Marroquín de la Rosa y col., 1998).....(17)

Figura II.1.1-2. Factor de efectividad no isotérmico en función del módulo de Thiele. Solución numérica (-) Solución aproximada (---) (Sales-Cruz y Ochoa-Tapia, 2003).....(18)

Figura II.1.1-3 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de *A* en la frontera de baja concentración. • Solución numérica (Kutchai y col., 1970); - Solución aproximada (Morales-Cabrera, 2004).....(19)

Figura II.1.1-4. Perfiles de concentración en la membrana líquida para $\Phi^2=100000$, para el primer sistema - Solución numérica; ---- Solución aproximada (Morales-Cabrera, 2004)...(20)

- Figura II.1.1-5** Perfiles de concentración de A y B considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, para $\tau=0$ y 2 , $\Phi_0=5$. - Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Morales-Cabrera y col., 2005).....(23)
- Figura II.1.1-6** Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, - Solución numérica; --- Solución aproximada (Morales-Cabrera y col., 2005).....(24)
- Figura IV.1.1.1-1.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=0$ y $\Phi_0=8.2$).....(43)
- Figura IV.1.1.1-2.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).....(44)
- Figura IV.1.1.1-3.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).....(45)
- Figura IV.1.1.1-4.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica para los diferentes mecanismos de desactivación (serie y paralelo), para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).....(46)
- Figura IV.1.1.1-5.** Desactivación en paralelo. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).....(47)
- Figura IV.1.1.1-6.** Desactivación en serie. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).....(48)
- Figura IV.1.1.1-7.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0.5$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=4.62$ y $\Phi_0=8.2$).....(49)
- Figura IV.1.1.1-8.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $t=0.5$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=4.62$ y $\Phi_0=8.2$).....(50)
- Figura IV.1.1.2-1.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=0$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).....(51)
-

Figura IV.1.1.2-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=2.31$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).....(52)

Figura IV.1.1.2-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=2.31$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).....(53)

Figura IV.1.1.2-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, $\tau=4.62$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).....(54)

Figura IV.1.1.2-5. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).....(55)

Figura IV.1.1.3-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=0$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).....(56)

Figura IV.1.1.3-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=2.31$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).....(57)

Figura IV.1.1.3-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=2.31$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).....(58)

Figura IV.1.1.3-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).....(59)

Figura IV.1.1.3-5. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).....(60)

Figura IV.1.2-1. Factores de Efectividad en función del tiempo adimensional (τ) y del Módulo de Thiele (Φ_0).....(62)

Figura IV.1.2-2. Factores de Efectividad en función del Módulo de Thiele (Φ_0) para $\tau=4.32$(63)

Figura IV.2.1.1-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=0$ y $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$).....(65)

Figura IV.2.1.1-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=2.31$ y $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$)....(66)

Figura IV.2.1.1-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=2.31$ y $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$).....(67)

Figura IV.2.1.1-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=872.15$ K (y $\Phi_0=8.2$)..(68)

- Figura IV.2.1.1-5.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 4.62$ y $T = 872.15$ K ($\Phi_0 = 8.2$).....(69)
- Figura IV.2.1.2-1.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 0$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).....(70)
- Figura IV.2.1.2-2.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).....(71)
- Figura IV.2.1.2-3.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).....(72)
- Figura IV.2.1.2-4.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, $\tau = 4.62$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).....(73)
- Figura IV.2.1.2-5.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 4.62$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).....(74)
- Figura IV.2.1.3-1.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 0$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).....(75)
- Figura IV.2.1.3-2.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).....(76)
- Figura IV.2.1.3-3.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).....(77)
- Figura IV.2.1.3-4.** Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 4.62$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).....(78)
- Figura IV.2.1.3-5.** Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 4.62$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).....(79)
- Figura IV.2.2-1.** Factores de Efectividad en función del tiempo y del Módulo de Thiele..(80)
- Figura IV.2.2-2.** Factores de Efectividad en función del Módulo de Thiele para $\tau = 4.62$...(81)
-

NOMENCLATURA

A_H^0	Factor de frecuencia para deshidrogenación, kmol/kg-catalizador hr
A_{Ci}^0	Factor de frecuencia para la formación de coque de $i=B$ y D , kg/kg-catalizador hr
C_B^y	Concentración en el seno del fluido, kg-mol/m ³
C_C	Concentración de coque en el interior de la partícula catalítica, kg-coque/g-catalizador
C_i	Concentración de las especies i ($i = B, D$ y H) en la partícula catalítica, kg-mol/m ³
C_{iS}	Concentración de las especies i ($i = B, D$ y H) en $r = r_p$, kg-mol/m ³
D_i	Difusividad efectiva de las especies i , m ² /hr
$D_{i,m}$	Difusividad molecular del componente i , m ² /hr
$D_{i,k}$	Difusividad de Knudsen del componente i , m ² /hr
E_H	Energía de activación para deshidrogenación, kcal/kmol
E_{Ci}	Energía de activación para la formación de coque de $i=B$ y D , kcal/kmol
K	Constante de equilibrio para deshidrogenación, atm
k_{CB}^0	Constante inicial de velocidad para el coquizado del componente B , kg/kg-catalizador hr
k_{CD}^0	Constante inicial de velocidad para el coquizado del componente D , kg/kg-catalizador hr
k_H^0	Constante de velocidad inicial para deshidrogenación, kmol/kg-catalizador hr
K_i	Constante de adsorción equilibrio para $i=H, B$ y D
M_{AB}	$2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$
M_I	Peso molecular del componente I , kg/kmol
p_i	Presión parcial del componente i ($i = B, D$ y H), atm
r	Distancia medida desde el centro de la partícula, m
r_H	Velocidad de reacción para deshidrogenación, kmol/kg-catalizador hr
r_C	Velocidad de reacción para la formación de coque, kg/kg-catalizador hr
r_p	Radio de la partícula catalítica, m
R	Constante de los gases ideales, kcal/kmol K
R_C	Velocidad de reacción de formación de coque sobre la partícula catalítica

R	Velocidad de reacción a cualquier tiempo, adimensional
R_0	Velocidad de reacción a $\tau=0$, adimensional
t	Tiempo de proceso, hr
T	Temperatura, K
T_m	Temperatura promedio, K
U_i	Concentración de las especies i ($i = B, D$ y H) en el interior de la partícula catalítica,
$U_i = C_i / C_{is}$	adimensional
U_{is}	Concentración de las especies i ($i = B, D$ y H) en la superficie de la partícula catalítica, U_i
U_C	Concentración de coque en la partícula catalítica, adimensional
U_k	Concentración del componente clave en la partícula catalítica, adimensional
U_B^γ	Concentración de B en el reactor, adimensional
x_B	Conversión en el reactor
z	Coordenada del reactor, m
Z	Coordenada adimensional del reactor

Letras griegas

ε_p	Fracción vacía en la partícula catalítica
ε_b	Fracción vacía en el reactor
ζ	Posición adimensional dentro de la partícula catalítica
Φ_0	Modulo de Thiele
θ_i	Proporción adimensional de los coeficientes de difusión D_i / D_B
ρ_p	Densidad de la partícula catalítica, kg-catalizador/m ³
ρ_b	Densidad del material inerte, kg-catalizador/m ³
α	Constante de desactivación, kg-catalizador/kg-coque
τ_p	Tortuosidad en los poros
ϕ_C	Función de desactivación para la formación de coque
ϕ_H	Función de desactivación para deshidrogenación

- η Factor de efectividad
- ν Coeficiente estequimétrico
- v_z Velocidad a través de la sección del tubo del reactor, m/hr

Subíndice

- C* Relativo al coque, sustancia depositado sobre la superficie catalítica
- H* Relativo al Hidrógeno en fase gas
- B* Relativo al Buteno en fase gas
- D* Relativo al Butadieno en fase gas

Superíndices

- n_{CB} Orden de reacción de coquizado con respecto a buteno
- n_{CD} Orden de reacción de coquizado con respecto a butadieno
- nc Número de especies participantes en el sistema reaccionante
-

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

La interacción entre Fenómenos de Transporte y Reacciones Químicas ha sido un campo de gran interés para la Ingeniería Química, ya que la rapidez global de las reacciones químicas catalíticas se determina por factores físicos y químicos que suceden simultáneamente. El conocimiento de estos factores ayuda a diseñar, operar y optimizar procesos con reacción química o procesos de separación y reacción química; sin embargo su estudio no es una tarea fácil, ya que la representación de estos factores conduce rápidamente a expresiones matemáticas complejas. En la solución de problemas de transporte y reacción, comúnmente, se emplean métodos numéricos, debido a que estos son capaces de manejar modelos no lineales asociados a geometrías complejas y sistemas de ecuaciones acopladas que son necesarios para el modelado de muchos sistemas físicos y químicos.

Por otro lado, la industria química emplea ampliamente los catalizadores sólidos para llevar a cabo transformaciones químicas bajo condiciones de presión y temperatura moderadas o con mayor selectividad que en los sistemas no catalizados. Sin embargo, la actividad de los catalizadores puede cambiar durante el período de operación, fenómeno llamado desactivación; el estudio presentado en este trabajo analiza el cambio del factor de efectividad a consecuencia de la desactivación por acumulación de coque en un catalizador sólido.

I.1. Difusión y reacción química en catalizadores porosos

En un reactor catalítico, los reactivos son transportados desde la fase fluida a la superficie externa del catalizador, éstos se difunden dentro de los poros y los productos de la reacción son transportados de regreso a la fase fluida. Dentro de los poros de las partículas catalíticas se producen gradientes de concentración de reactivos y productos, como se describe en la Figura. I.1-1. La disminución en la concentración del reactivo dentro del catalizador es causada por los efectos combinados de difusión y reacción. La limitación de difusión intrapartícula en catalizadores porosos con presencia de reacción química es un fenómeno que fue reconocido por primera vez por Thiele (1939). Dependiendo de las magnitudes relativas de la velocidad de difusión y de la velocidad de reacción química, una molécula de reactivo podrá penetrar hasta el centro de la partícula antes de reaccionar o podrá reaccionar cerca de la superficie externa del catalizador. En el primer caso, el perfil de

concentración será relativamente plano comparado con el último caso, donde en situaciones extremas la concentración del reactivo puede caer a cero en un punto muy cercano a la superficie externa del catalizador.

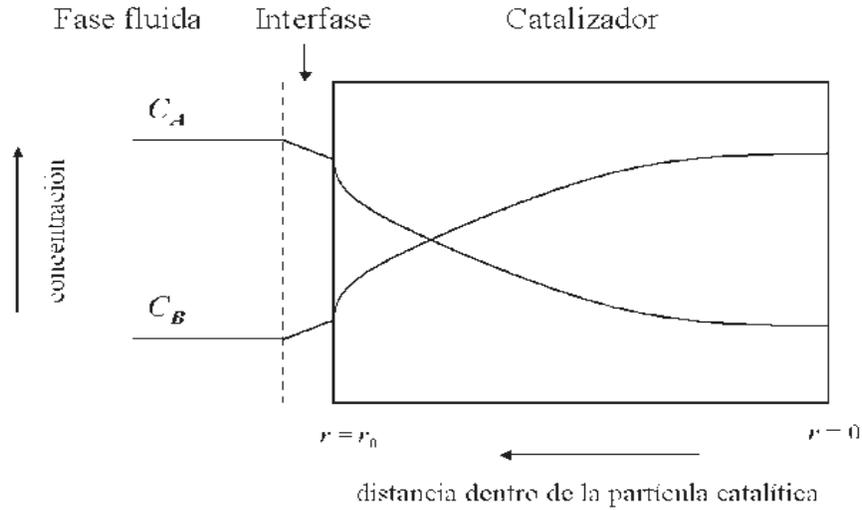


Figura I.1-1. Diagrama esquemático de gradientes de concentración externo e interno de un reactivo *A* y un producto *B* debido a la resistencia difusional intrapartícula (Smith, 1997).

El balance de masa que describe el fenómeno de difusión y reacción en una partícula catalítica isotérmica y en estado estacionario, se representa como:

$$\frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^m D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R(C_i) = 0, \quad (\text{I.1-1})$$

Aquí, *m* es un parámetro que determina la geometría de la partícula catalítica (0= coordenadas cartesianas, 1= cilíndricas ó 2= esféricas), *D_i* es el coeficiente de difusividad efectiva y *R(C_i)* es la velocidad de reacción expresada en términos generales como función de la concentración a determinada temperatura.

La ecuación (I.1-1) permite determinar la velocidad de reacción global en la partícula catalítica mediante los perfiles de concentración. Esto conduce al concepto de factor de efectividad, *η*, que se define como (Smith, 1997):

$$\eta = \frac{\text{Velocidad de reacción observada en la partícula catalítica}}{\text{Velocidad de reacción si toda la superficie de la partícula catalítica correspondiera a las condiciones de la fase fluida}}. \quad (\text{I.1-2})$$

La ventaja de emplear este concepto es que las velocidades de reacción observadas pueden ser evaluadas en la forma:

$$R(C_i) = R(C_{is})\eta, \quad (\text{I.1-3})$$

Aquí C_{is} se refiere a las concentraciones de la fase fluida.

Como se puede notar, si el factor de efectividad es conocido se logra una simplificación considerable en el diseño de reactores catalíticos, debido a que incluye las limitaciones difusionales y, por lo tanto, evita resolver las ecuaciones diferenciales de transporte de masa para cada partícula catalítica dentro del reactor.

I.2. Desactivación catalítica

La desactivación catalítica es un problema que ha generado gran interés en la práctica de los procesos catalíticos industriales, debido a que los costos por reposición de catalizador y pérdida de eficiencia en procesos suman billones de dólares por año (Calvin, 2001). Se llama desactivación a cualquier proceso, físico, químico o físico-químico, que disminuya la actividad intrínseca del catalizador; entre las causas de la desactivación de catalizadores sólidos están (Levenspiel, 1972):

- **Envenenamiento.** Pérdida de actividad causada por la adsorción irreversible de alguna sustancia, contenida en la alimentación; sobre los sitios activos del catalizador (ver Figura I.2-1.B).
- **Sinterizado.** Es un proceso físico asociado a la disminución de la superficie activa del catalizador cuando es expuesto a temperaturas elevadas o atmósferas reactivas que pueden causar modificaciones en la estructura porosa del catalizador y/o en la estructura cristalina (ver Figuras I.2-1.C y D).
- **Ensuciado.** Disminución de la actividad del catalizador como resultado del depósito de materiales producidos por reacciones secundarias de los reactivos y/o productos de la

reacción principal sobre la superficie activa. La forma más común es la formación de coque. Se distinguen dos formas límite de desactivación por ensuciamiento (ver Figura I.2-1.A):

1. Disminución homogénea de sitios. Ocurre cuando los materiales están adsorbidos sobre los sitios activos que promueven la reacción principal. En estos casos, la desactivación es debida a la disminución real del número de sitios activos disponibles.
2. Oclusión de la boca de los poros. Ocurre cuando los depósitos de material se localizan en la entrada de los poros, lo cual hace que los sitios activos localizados dentro del poro resulten inaccesibles a los reactivos, por lo que pequeñas cantidades de material depositado causan una disminución apreciable en el valor de la actividad del catalizador.

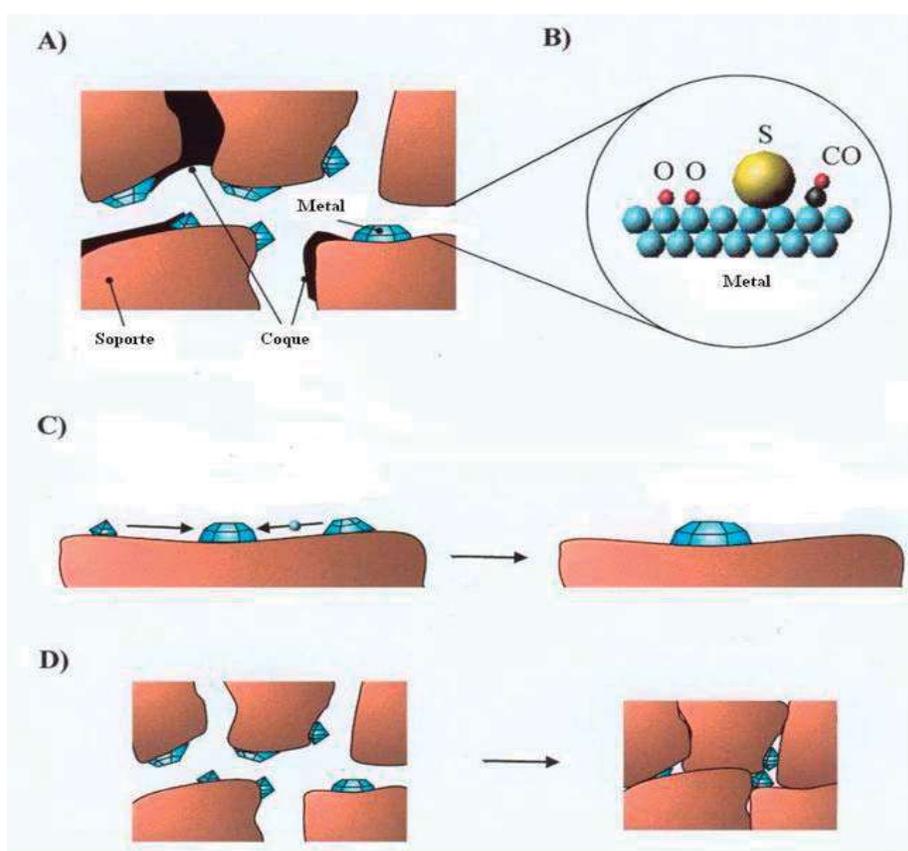


Figura I.2-1. Mecanismos de desactivación: A) Formación de coque, B) Envenenamiento, C) y D) Sinterizado (Suhonen, 2002).

El tiempo necesario para que la actividad del catalizador disminuya hasta valores no deseados depende de las condiciones de operación, del mecanismo de desactivación, de la velocidad de reacción y de las propiedades del catalizador mismo, pudiendo ser del orden de unos cuantos segundos, como en el caso de la desintegración catalítica, o mayores a un año, como en el reformado de nafta. La duración del ciclo de vida activa del catalizador influye sobre el diseño de los reactores y las políticas de operación. Cuando este tiempo es muy corto se requiere de un sistema de regeneración continuo acoplado al reactor principal; si la duración del ciclo es del orden de meses o años, puede ser preferible un reactor de lecho fijo con instalaciones que permitan la regeneración o reposición periódicas del catalizador. Como consecuencia de lo anteriormente citado, existe una considerable motivación por comprender la desactivación de los catalizadores.

I.3. Desactivación catalítica por formación de coque

La desactivación catalítica por formación de coque es consecuencia de la presencia de reacciones químicas, paralelas y/o en serie, que generan productos que al depositarse sobre la superficie del catalizador afectan intrínsecamente su actividad; esto se ve reflejada en la disminución de la conversión o por pérdida de selectividad (Froment, 2001). El término coque, de acuerdo a la literatura, incluye a aquellos materiales carbonados que son depositados en el catalizador durante y después de la reacción principal. Este no es una sola entidad química, sino un material que incluye moléculas que exhiben alta velocidad de condensación y estructura pseudografítica, está formado principalmente por carbono, cantidades significativas de hidrógeno y trazas de oxígeno, azufre y nitrógeno (Hughes, 1984) (CH_x)_n; producto de la descomposición o condensación de hidrocarburos sobre la superficie de los catalizadores.

Los mecanismos de formación de coque son complejos y, a la fecha no son conocidos completamente, ya que involucran varios procesos, por ejemplo (García-Dopico y col., 2006):

- Composición de la alimentación, especialmente las cantidades relativas y estructura de alcanos, alquenos, aromáticos, etc., así como también la presencia de impurezas.
- Propiedades del catalizador, relacionado con el número, tipo y accesibilidad de los sitios activos del catalizador, los cuales dependen en cambio de otras variables elementales, tales como composición química, preparación, estructura interna y tamaño de poro.

- Condiciones de operación, entre las cuales el flujo de alimentación, presión y temperatura son significativas.

En general, existen dos mecanismos de desactivación por formación de coque (Hughes, 1984):

1. *Desactivación en Paralelo*. La formación de coque es originada por una reacción a partir de uno o varios reactivos.

2. *Desactivación en Serie*. La formación de coque es originada por una reacción a partir de uno o varios productos.

Además, la desactivación también puede ocurrir por la combinación de los mecanismos anteriores.

Una demostración experimental explícita de los diferentes efectos de la desactivación en paralelo y en serie fue reportada por Murakami y col. (1968). Ellos consideraron dos reacciones en las que son típicos estos mecanismos de desactivación. Para la desactivación en paralelo consideraron la reacción de desproporción del tolueno, la cual se describe por el siguiente esquema:



Una reacción representativa para la desactivación en serie es la hidrogenación de alcoholes primarios. En este tipo de reacciones, el producto aldehído puede ser hidrogenado y condensado sobre los sitios activos del catalizador y así convertirse finalmente en coque. Este mecanismo se puede describir con el siguiente esquema:



Para la desproporción del tolueno, Murakami y col. (1968) emplearon un catalizador de alúmina conteniendo 10% de boria. Los resultados fueron obtenidos a dos temperaturas, los cortes de sección transversal de los catalizadores se muestran en la Figura.

I.3-1. En un proceso que exhibe desactivación en paralelo, el reactivo A tiene la concentración más alta en la región cercana a la superficie externa del catalizador. En el caso en que módulo de Thiele sea muy grande ($T \approx 530^\circ \text{C}$), cuando las resistencias difusionales son importantes, se puede observar claramente una capa de coque cerca de la superficie del catalizador conservándose el centro de la partícula sin depósitos de coque. Mientras que para un módulo de Thiele pequeño ($T \approx 440^\circ \text{C}$), cuando las resistencias difusionales son despreciables, el depósito de coque es uniforme en todo el catalizador. En estos casos la dirección de la formación de coque va desde la superficie externa hacia el interior del catalizador.

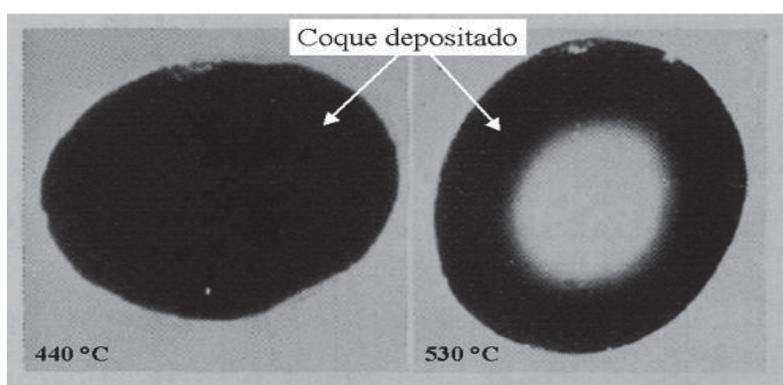


Figura I.3-1. Sección transversal de un catalizador de alumina-boria después de 10 minutos de reacción de desproporción de tolueno. Murakami y col. (1968).

Para el caso de desactivación en serie, donde el coque es formado a partir del producto, se encontró que para módulos de Thiele moderados la concentración de B es más grande en el centro del catalizador y, por lo tanto, la formación de coque debe empezar en esa región y propagarse hacia la superficie externa del catalizador. Sin embargo, a módulos de Thiele muy grandes las restricciones difusionales impiden que los reactivos lleguen hasta el centro del catalizador y los productos se concentran en una región cercana a la superficie externa. A $T \approx 400^\circ \text{C}$ el valor del módulo de Thiele es pequeño y claramente se puede distinguir en la Figura. I.3-2 una región con coque depositado en el centro del catalizador, pero a $T \approx 480^\circ \text{C}$ cuando las resistencias difusionales son el proceso controlante la formación de coque sólo se observa en las regiones cercanas a la superficie externa del catalizador.

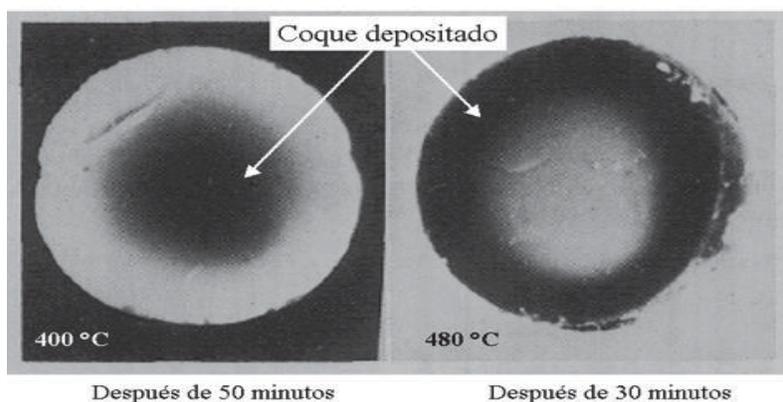


Figura I.3-2. Sección transversal de un catalizador empleado en la hidrogenación de alcoholes primarios. Murakami y col. (1968).

Los ejemplos de reacciones que producen depósitos carbonaceos son extremadamente numerosos, prácticamente cualquier molécula que tenga átomos de carbón en su estructura, bajo condiciones apropiadas puede dar a origen a depósitos de coque. Adicionalmente, moléculas con alto peso molecular y/o con anillos aromáticos tienden a producir depósitos de coque más fácilmente (Hughes, 1984).

Las especies que actúan como precursores de coque han sido materia de continua investigación y especulación. Investigaciones como la de Blue e Ingle (1951) sugieren que las olefinas son ampliamente responsables de la formación de coque a bajas conversiones, sin embargo los aromáticos contribuyen significativamente a altas conversiones. Algunas reacciones de importancia industrial en la cual la formación de coque es importante son (a) *reformado catalítico de naftas* para producir gasolinas con número alto de octano, (b) *hidrogenación de acetileno*. Afortunadamente, la mayoría de los catalizadores pueden ser regenerados, esto significa restaurar su actividad por combustión del coque mediante una ligera corriente de gas de oxígeno, esto compensa uno de las consecuencias de la desactivación por depósito de coque. No obstante, procedimientos muy cuidadosos tienen que ser adoptados en esta operación exotérmica a fin de evitar dañar el catalizador (Hughes, 1984).

I.4. Funciones de desactivación

La actividad de un catalizador se define, comúnmente, como el cociente entre la velocidad de reacción que el catalizador exhibe a cualquier tiempo y la velocidad de reacción con el catalizador fresco ($t=0$), es decir en su punto de actividad máxima, ambas medidas bajo las mismas condiciones de temperatura y composición (García-Dopico y col., 2006).

$$\phi = \frac{R}{R_0} \quad (\text{I.3-1})$$

Así, los valores límite de la función de desactivación son: $0 \leq \phi \leq 1$. Esta también puede ser medida como una función del número de sitios activos cubiertos por coque, dividida por el número total de sitios activos (García-Dopico y col., 2006).

El concepto de desactivación por formación de coque ha sido abordado desde dos perspectivas. Por un lado se encuentran trabajos donde la actividad es relacionada únicamente al *tiempo* de proceso (Voorhies, 1945; Szépe y Levenspiel, 1968; Khang y Levenspiel, 1973; Krishnaswamy y Kritell, 1981; Krishna y Kritell, 1990) y por otro lado, trabajos donde se considera al *contenido de coque* como la variable causante de la desactivación (Froment y Bischoff, 1961; Massamune y Smith, 1966; Ozawa y Bischoff, 1968; De Pauw y Froment, 1975; Gottifredi y Froment, 1997; Morales Cabrera y col., 2005; Jiménez-García y col., 2009).

La ventaja de trabajar con funciones de desactivación en función del contenido de coque, contrario a las funciones que dependen del tiempo, es que el modelo es más intuitivo ya que la desactivación tiene lugar debido a obstrucción y bloqueo de sitios activos por el coque y no como resultado del paso del tiempo. En el presente trabajo se considerara que la desactivación del catalizador depende del contenido de coque.

Algunas de las ecuaciones empíricas que se encuentran en la literatura para la función de desactivación en función del contenido de coque son:

- Gianetto y col. (1994), Weekman y Nace (1970)

$$\phi = \exp(-\alpha Cc) \quad (\text{I.3-2})$$

- Froment y Bischoff (1962)

$$\phi = \frac{1}{1 + \alpha Cc^n} \quad (\text{I.3-3})$$

- Martin y col. (1992)

$$\phi = \frac{B + 1}{B + \exp(ACc)} \quad (\text{I.3-4})$$

Cabe mencionar que las funciones de desactivación para las reacciones principal y de formación de coque son generalmente diferentes (Froment, 2001). En el caso presentado por Dumez y col. (1976) encontraron que los parámetros de desactivación de las reacciones principal y de formación de coque, son constantes e iguales. Se cree que lo anterior ocurre solamente cuando ambas reacciones compiten por el mismo tipo de sitios activos (Froment, 2001).

En este trabajo se analizará el modelo propuesto por Dumez y Froment (1976) para el proceso de deshidrogenación de buteno a butadieno, el cual exhibe cinéticas de tipo Lagmuir-Hinshelwood tanto para la reacción principal como para la reacción de formación de coque y las funciones de desactivación para ambas reacciones son de tipo exponencial con dependencia del contenido de coque, todo lo anterior origina que las ecuaciones de conservación para el proceso de difusión y reacción sean ecuaciones diferenciales parciales no lineales. Por tal motivo en este trabajo, se implementará un método analítico aproximado en la resolución de tales ecuaciones, la aproximación estará basada en la linealización del término no lineal de la ecuación de conservación, mediante una expansión en series de Taylor de primer orden, evaluadas a las condiciones de concentración en la superficie del catalizador.

I.5. OBJETIVOS

General

Implementar y evaluar un método aproximado para el estudio del problema de difusión y reacción química con desactivación por formación de coque en partículas catalíticas, donde ocurren reacciones que se modelan con cinéticas no lineales a condiciones isotérmicas.

Particulares

- Obtener las expresiones analíticas aproximadas de los perfiles de concentración de reactivos, productos y coque, considerando cinéticas no lineales, funciones de desactivación exponenciales y geometrías esférica y rectangular.
- Obtener la expresión analítica para el factor de efectividad.
- Obtener y validar los resultados de la solución aproximada con los resultados de la solución numérica, y los reportados por Dumez y Froment (1976), considerando diferentes valores para el Módulo de Thiele y para el tiempo.
- Determinar bajo qué condiciones los resultados aproximados son adecuados.

I.6. JUSTIFICACIÓN

En la práctica, relativamente pocas veces se consideran enfoques analíticos a los problemas de transporte y reacción debido a la complejidad de los sistemas a resolver. Las soluciones analíticas, en su mayoría, son empleadas para interpretar situaciones sencillas o simplificadas donde se consideran esquemas de reacción con cinéticas lineales. Sin embargo, las soluciones analíticas son deseables porque proporcionan relaciones explícitas entre varios parámetros que pueden ayudar al entendimiento de la física del problema, o bien pueden usarse para propósitos de optimización de los sistemas. Además, las soluciones analíticas son también preferidas por el ahorro en tiempo de cómputo que requieren para su evaluación respecto a las soluciones numéricas, y porque las soluciones analíticas difícilmente presentan problemas de convergencia, situación que es muy frecuente cuando se emplean los métodos numéricos.

Es por ello que en este proyecto se implementará y evaluará un método aproximado continuando con el trabajo de Morales-Cabrera y col. (2005) en el proceso de difusión y reacción en una partícula catalítica, considerando cinéticas no lineales y condiciones isotérmicas. Mediante la implementación y evaluación de este método se pretende obtener una solución analítica aproximada para los perfiles de concentración de reactivos, productos y coque, así como para el factor de efectividad.

I.7. HIPÓTESIS

La predicción rápida y precisa del factor de efectividad en partículas catalíticas que exhiben desactivación por depósito de coque puede lograrse obteniendo una solución analítica aproximada del problema difusión-reacción, mediante la linealización del término de reacción no lineal. Dicha solución aproximada será capaz de predecir, además, los perfiles de concentración de productos y reactivos dentro de la partícula catalítica, tanto en estado estacionario como en función del tiempo de reacción.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1. Modelado del proceso de desactivación por depósito de coque

El modelado de procesos de desactivación catalítica por depósitos de coque provee información valiosa sobre el funcionamiento de sistemas catalíticos, y debido a ello, ha sido materia de continuo interés durante décadas (Froment 2001). Voorhies (1945) fue el primero que reportó un estudio acerca de la desactivación de catalizadores causada por la formación de coque, la cual observó en procesos de desintegración catalítica. El trabajo de Froment y Bischoff (1961) representa uno de los primeros intentos por resolver el problema de difusión y reacción con desactivación por formación de coque en un reactor de lecho fijo, considerando mecanismos de desactivación en serie y en paralelo. La disminución de la actividad en el catalizador fue relacionada al contenido de coque mediante funciones de desactivación exponenciales e hiperbólicas.

Masamune y Smith (1966) fueron los primeros que reportaron un modelo de difusión y reacción con desactivación por depósito de coque en una partícula catalítica, bajo condiciones isotérmicas. Ellos consideraron que la reacción de formación de coque ocurría en forma lenta comparada con la reacción principal, por lo cual las ecuaciones de continuidad obtenidas de la reacción principal se supusieron en estado quasi-estacionario. También consideraron mecanismos de desactivación en serie, en paralelo e independiente. Emplearon un método de diferencias finitas para obtener predicciones de los perfiles de concentración y del factor de efectividad, desarrollaron también una solución aproximada en la cual emplearon el modelo de núcleo decreciente para describir la propagación del coque en el catalizador. Esta solución aproximada fue empleada para calcular el factor de efectividad y encontraron que sólo fue adecuada para el mecanismo de desactivación en paralelo. El método numérico (diferencias finitas) empleado por estos autores ha sido aplicado en otros casos isotérmicos pero considerando reacciones con cinéticas de tipo Langmuir-Hinshelwood (Chu, 1968; Kam y col., 1979), y a casos no isotérmicos (Sagara y col., 1967).

Dumez y Froment (1976) propusieron un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood para el proceso de deshidrogenación de 1-Buteno a Butadieno con desactivación por formación de coque, el cual se producía a partir de los reactivos y productos de la reacción principal. Las funciones de desactivación consideradas en este trabajo fueron del tipo

exponencial tanto para la reacción de deshidrogenación como para la de formación de coque; su modelo fue resuelto por integración numérica empleando el método Runge-Kutta-Gill.

Do y Welland (1981) desarrollaron una solución aproximada que permitió obtener expresiones analíticas sencillas para el factor de efectividad de una partícula catalítica isotérmica. Sin embargo, la solución aproximada sólo fue adecuada para Módulos de Thiele muy grandes, es decir, cuando las resistencias difusionales intrapartícula son importantes.

Hatcher (1985) utilizó las cinéticas desarrolladas para la desintegración catalítica de cumeno para simular la desintegración y coquizado en un reactor de lecho fijo. Las cinéticas de desintegración de cumeno y coquizado fueron representadas por la combinación de reacciones en serie y paralelo, además empleo una función exponencial para la desactivación. El conjunto de ecuaciones diferenciales fueron resueltas numéricamente por un método de Runge-Kutta de cuarto orden, así como por el método de diferencias finitas.

Muhammand y col. (1996) desarrollaron un modelo matemático para explicar el deterioro del catalizador por coquizado en el proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado. El modelo está basado en la interacción de las geometrías de los depósitos de coque y la estructura del poro. Las ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes del balance de masa fueron resueltas analíticamente para simular la conversión, el contenido de coque y el área de superficie. Ellos evaluaron diferentes mecanismos de desactivación tales como: paralelo y serie. Encontraron que el mecanismo de desactivación en serie se ajustaba mejor a los datos experimentales.

Gottifredi y Froment (1997) desarrollaron una solución semi-analítica del modelo matemático estudiado por Masamune y Smith (1966), pero considerando funciones de desactivación con dependencia lineal y exponencial del contenido de coque. Para derivar una expresión semi-analítica del factor de efectividad, primero tuvieron que obtener soluciones asintóticas para los casos límite del módulo de Thiele, esto es, los casos correspondientes a la ausencia y presencia de limitaciones difusionales intrapartícula. La evaluación de la solución semi-analítica requirió un tiempo de cómputo menor, comparado con la solución numérica reportada por Masamune y Smith (1966). Sin embargo, su método de solución presenta varios inconvenientes, tales como realizar un desarrollo matemático específico para cada tipo de función de desactivación. Esto demuestra que la solución aproximada no es fácilmente extensible para analizar otros tipos de expresiones cinéticas o funciones de desactivación.

Lie y col. (2000) desarrollaron varios modelos para la desactivación catalítica considerando dos principios para describir la desactivación del catalizador, a) basado en el mecanismo de desactivación y b) basado en la actividad y la distribución de la edad (envejecimiento) del catalizador. Ellos emplearon el método de Transformada de Laplace para la solución de las ecuaciones de conservación de materia.

Dahai Tang y col. (2004) estudiaron la influencia de la velocidad de reacción, de la difusión y de la estructura del poro en la regeneración de un catalizador de alúmina que presentaba desactivación por formación de coque. Las predicciones de su modelo reproducen los datos experimentales, sin embargo este modelo fue resuelto numéricamente.

Morales-Cabrera y col. (2005) desarrollaron una solución aproximada del modelo estudiado por Masamune y Smith (1966), linealizando el término cinético de las ecuaciones del modelo mediante el empleo de Series de Taylor de primer orden evaluadas a las condiciones de concentración en la superficie del catalizador. La ventaja de la solución aproximada obtenida por Morales-Cabrera y col. es que las expresiones analíticas de los perfiles de concentración y del factor de efectividad pueden ser empleadas para evaluar cualquier tipo de funciones de desactivación. Sin embargo, en este trabajo únicamente se abordaron cinéticas de primer orden tanto para la reacción principal como para las reacciones de formación de coque (desactivación en serie y paralelo), además consideraron funciones de desactivación de tipo lineal y exponencial con dependencia del contenido de coque.

García-Dopico y col. (2006) describieron un modelo para la desactivación catalítica por formación de coque. Su modelo es flexible e intuitivo ya que puede simular situaciones especiales, tales como cuando el catalizador es parcialmente regenerado. El modelo fue resuelto analíticamente mediante la integración de la ecuación diferencial ordinaria de la función de desactivación.

Sandelin y col. (2006) emplearon el método numérico de líneas para la obtención de un modelo dinámico de desactivación catalítica por formación de coque en reactores isotérmicos de lecho fluidizado (isomerización de 1-pentano sobre catalizador de ferrita). Ellos consideraron varios mecanismos y diferentes órdenes de desactivación. Sin embargo su modelo fue resuelto numéricamente.

El problema de desactivación de catalizadores por formación de coque ha sido un tema ampliamente estudiado hasta hoy en día, como pudo corroborarse previamente. Es por

lo anterior que en este proyecto se pretende desarrollar una solución analítica aproximada por la linealización de los términos relativos a las cinéticas no lineales, para las reacciones tanto principal como la de formación de coque. El método está basado en las mismas consideraciones que el método empleado por Morales-Cabrera y col. (2005).

II.1.1. Antecedentes del Método Analítico Aproximado

Este método fue implementado por primera vez por Marroquín de la Rosa y col. (1998) para resolver el problema de difusión y reacción en una partícula catalítica isotérmica, lo que permitió obtener las expresiones para evaluar los perfiles de concentración de reactivos y productos, así como el factor de efectividad para diferentes geometrías (rectangular, cilíndrica y esférica), considerando diferentes tipos de reacciones con cinéticas no lineales, como por ejemplo:

1. Cinética de primer orden irreversible, $r = kC_A - k'C_B$ (II.1.1-1)

2. Cinética de segundo orden, $r = kC_A C_B$ (II.1.1-2)

3. Cinética de tipo LHHW, $r = \frac{k_1 C_A C_B}{1 + k_2 C_A}$ (II.1.1-3)

La solución analítica aproximada obtenida con este método fue utilizada en el cálculo del factor de efectividad en un margen amplio del módulo de Thiele, debido a que el método no impone restricciones ni simplificaciones a parámetros de operación del sistema, obteniéndose predicciones con un margen de error aceptable respecto a los resultados de la solución numérica del problema. En la figura II.1.1-1 se presenta la comparación de las predicciones del factor del Efectividad isotérmicos obtenidas con las soluciones numérica y analítica aproximada en función del módulo de Thiele considerando una cinética de segundo orden (ejemplo 2) y geometría rectangular reportada por Marroquín de la Rosa y col. (1998).

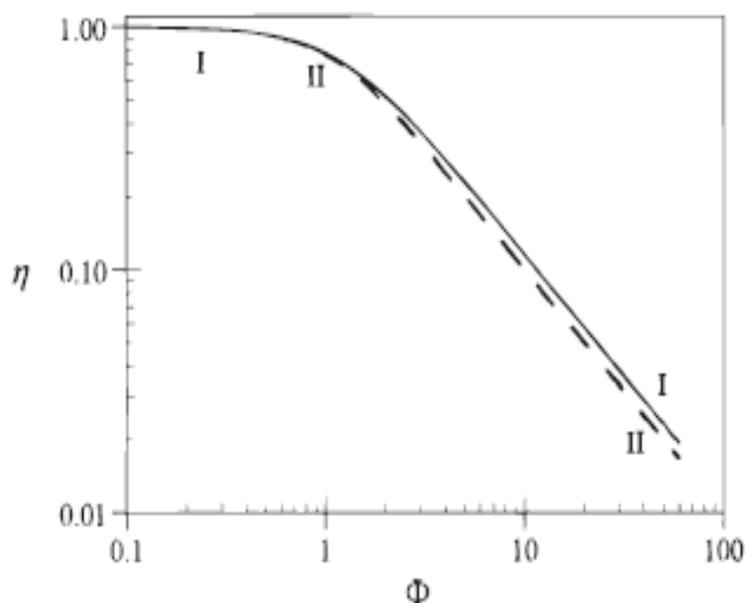


Figura II.1.1-1. Factor de Efectividad isotérmico en función del módulo de Thiele obtenidos con la solución numérica (curva I: -) y con el método aproximado (curva II: --) para el ejemplo 2 (Marroquín de la Rosa y col., 1998).

Los ejemplos mostraron que el error en la estimación del factor de efectividad crece al aumentar el módulo de Thiele. En todos los casos, después de cierto valor de este parámetro, el error permanece constante; este valor límite es particular, ya que depende de la cinética y las condiciones de operación a las que se hace la evaluación. Sin embargo, el valor cuantitativo de las predicciones se consideró aceptable aún en su región de error más alto.

El método aproximado también ha sido empleado para la estimación de factores de efectividad no isotérmicos considerando una cinética de reacción de tipo ley de potencia (ecuación. II.1.1-4) (Cordero-Sánchez, 2002; Sales-Cruz y Ochoa-Tapia, 2003). En este caso, el método también funcionó aceptablemente aunque produjo errores mayores que en el caso isotérmico.

$$r = kC_A^m \quad (\text{II.1.1-4})$$

La figura II.1.1-2 muestra una comparación entre resultados de la solución numérica del problema y resultados de las predicciones que se obtuvieron resolviendo el problema con el método aproximado. Como puede apreciarse, las predicciones aproximadas son satisfactorias sólo para módulos de Thiele pequeños; y únicamente para $\beta=0$, que representa el caso isotérmico, las predicciones son muy buenas en todo el dominio de módulos de Thiele.

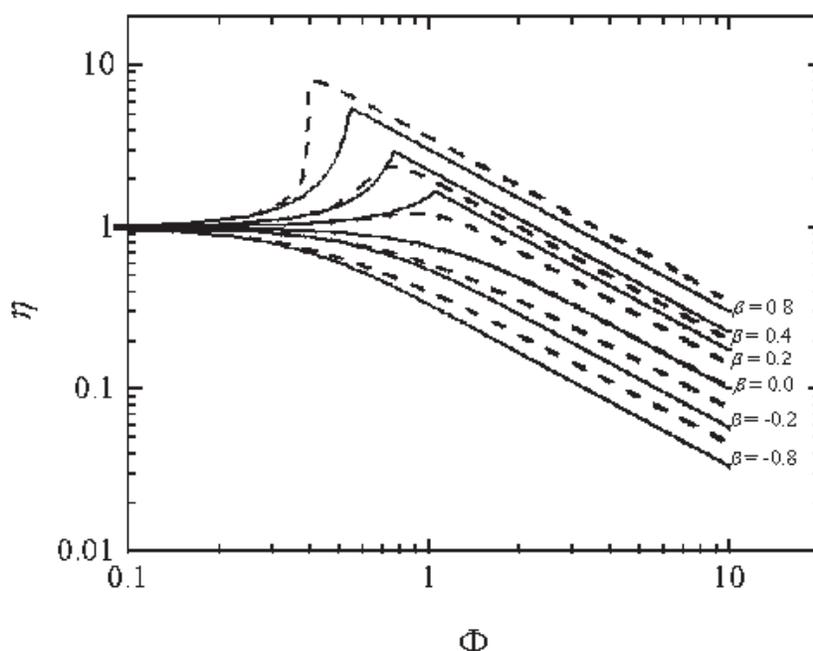


Figura II.1.1-2. Factor de efectividad no isotérmico en función del módulo de Thiele. Solución numérica (-) Solución aproximada (---) (Sales-Cruz y Ochoa-Tapia, 2003).

Morales-Cabrera (2000 y 2004) implementó este método a la solución de varios problemas de transporte y reacción, por ejemplo el problema de transporte aumentado por reacción química reversible en membranas líquidas en el cual se presentan una o varias reacciones químicas reversibles; en estos trabajos se estudiaron dos sistemas, el primero de ellos es un sistema donde ocurre una reacción química con cinética de la forma:

$$r = kC_A C_B - k' C_P \quad (\text{II.1.1-5})$$

Y el segundo es un sistema de transporte del dióxido de carbono a través de soluciones de bicarbonato de sodio soportadas en un lecho polimérico impermeable a condiciones isotérmicas, donde cuatro reacciones químicas reversibles ocurren simultáneamente en la fase membrana, con cinéticas de reacción de la forma:

$$r = k \left(C_A - \frac{1}{K} C_B C_H \right) \quad (\text{II.1.1-6})$$

En ambos sistemas, el método aproximado permitió obtener expresiones analíticas de los perfiles de concentración y, como consecuencia, también permitió obtener una expresión analítica del factor de aumento de la especie permeante, el cual está definido como la relación del flux de la especie permeante con presencia de reacción química y el flux de la especie permeante puramente difusivo. El factor de aumento se evaluó en función del número de Damköhler, que es un parámetro que relaciona la rapidez de la reacción química respecto a las resistencias difusionales. En la figura II.1.1-3 se muestran las predicciones aproximadas para el primer sistema que fueron comparadas con resultados numéricos, con resultados de otras soluciones aproximadas y con datos experimentales reportados en la literatura. Se puede apreciar que la solución aproximada reproduce satisfactoriamente los resultados de la solución numérica en todo el dominio de números de Damköhler.

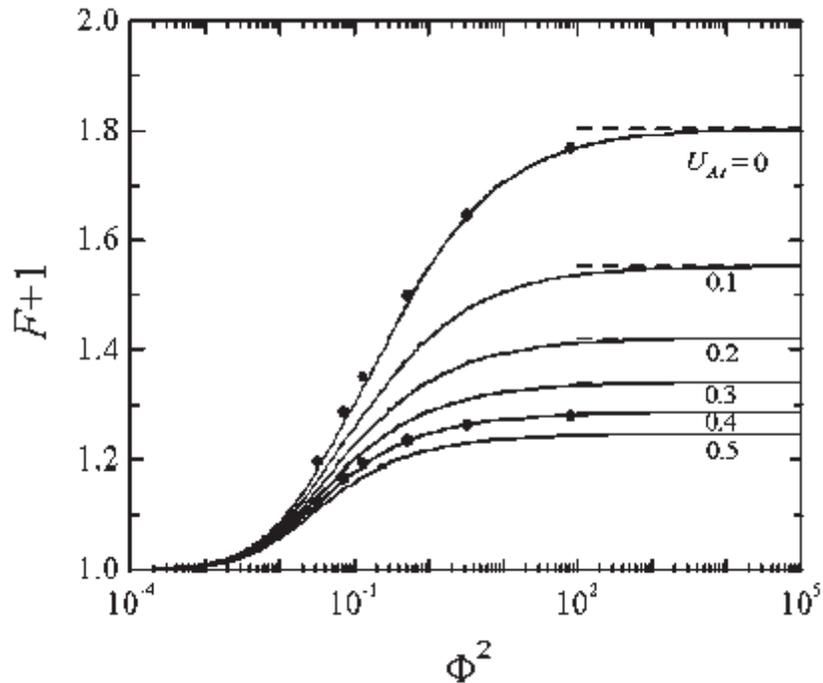


Figura II.1.1-3 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de A en la frontera de baja concentración. • Solución numérica (Kutchai y col., 1970); - Solución aproximada (Morales-Cabrera, 2004).

La figura II.1.1-4 muestra los perfiles de concentración obtenidos con la solución aproximada, para un número de Damköhler $\Phi^2=10^5$. Aquí, se observa que la solución aproximada no reproduce satisfactoriamente los resultados exactos, excepto en las regiones cercanas a las fronteras de la membrana.

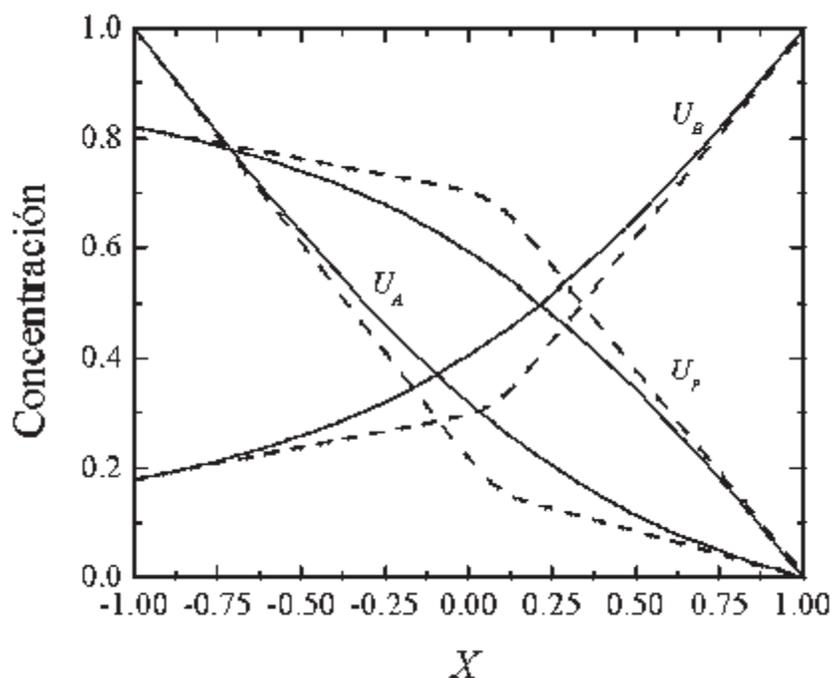


Figura II.1.1-4. Perfiles de concentración en la membrana líquida para $\Phi^2=100000$, para el primer sistema - Solución numérica; ---- Solución aproximada (Morales-Cabrera, 2004).

En este trabajo la aplicación del método aproximado en ambos sistemas sirvió para analizar la capacidad del método para resolver problemas de transporte aumentado cada vez más complejos.

Morales-Cabrera (2004) reporta que durante las simulaciones realizadas se pudo apreciar que la solución aproximada presentó varias ventajas respecto a la solución numérica. Una de ellas es la diferencia del tiempo de cómputo que se requiere para realizar los cálculos del factor de aumento, ya que el tiempo necesario para obtener un solo factor de aumento numérico fue mayor que el que requiere la solución aproximada para calcular los factores de aumento de todo un conjunto de números de Damköhler. La otra ventaja radica en la convergencia de las soluciones, causada por el establecimiento de los valores iniciales para los parámetros y constantes que no se conocen. La solución numérica tarda en converger o no lo hace.

Posteriormente, Morales-Cabrera y col. (2005) estudiaron el problema de difusión y reacción en una partícula catalítica donde se considera formación de coque en el catalizador. La cinética para la reacción principal se considero del tipo:

$$r = kC_A\phi \quad (\text{II.1.1-7})$$

Y para la desactivación por formación de coque:

paralelo: $r_C = k_{Ad}C_A\phi \quad (\text{II.1.1-8})$

serie: $r_C = k_{Bd}C_B\phi \quad (\text{II.1.1-9})$

Aqui la función de desactivación esta definida por:

$$\phi = \exp(-\alpha C_C) \quad (\text{II.1.1-10})$$

$$\phi = 1 - \alpha C_C \quad (\text{II.1.1-11})$$

En este trabajo el método aproximado también permitió obtener en forma directa expresiones analíticas de los perfiles de concentración de todas las especies reaccionantes que participan en la reacción principal y en la reacción de formación de coque. Estas expresiones se emplearon para obtener también una expresión analítica del factor de efectividad. El factor de efectividad aproximado se evaluó en función del tiempo y del módulo de Thiele. Las predicciones aproximadas se compararon con resultados de la solución numérica del problema. En las figuras II.1.1-5 y II.1.1.-6 se muestra la comparación de los algunos de los resultados exactos y aproximados reportados por Morales-Cabrera y col. (2005).

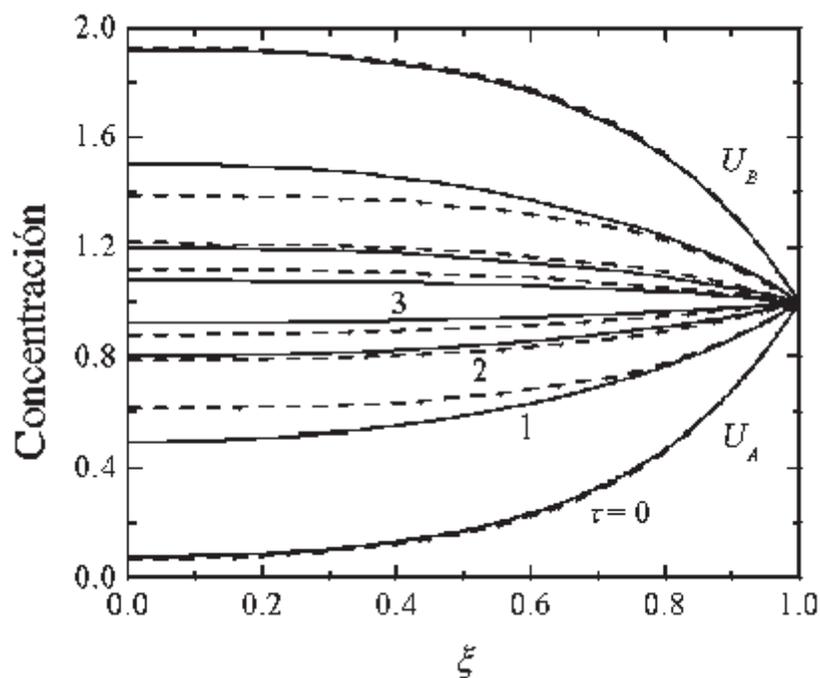


Figura II.1.1-5 Perfiles de concentración de A y B considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, para $\tau = 0$ y 2, $\Phi_0 = 5$. - Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Morales-Cabrera y col., 2005).

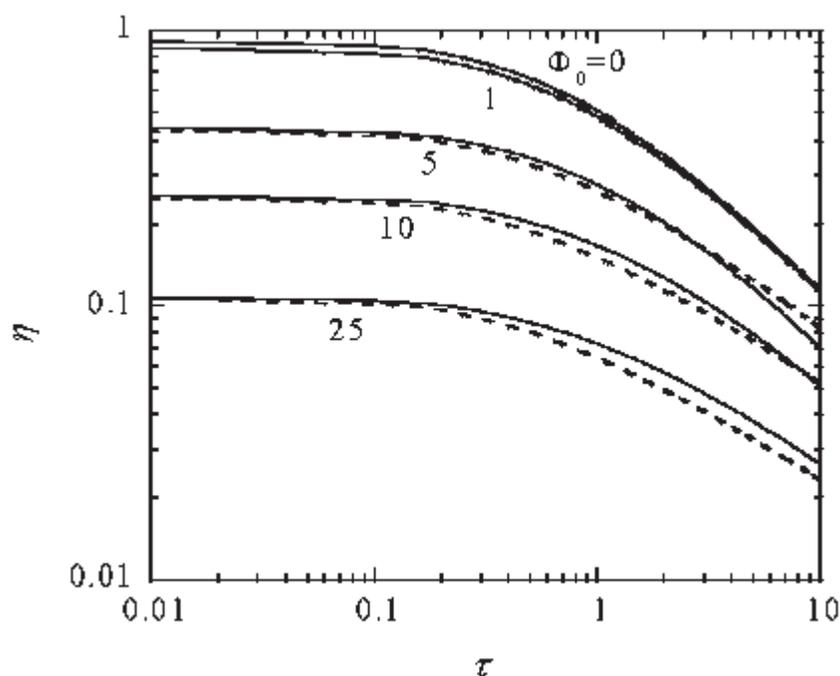


Figura II.1.1-6 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, - Solución numérica; --- Solución aproximada (Morales-Cabrera y col., 2005).

En este trabajo, al considerar funciones de desactivación lineales y exponenciales permitió evaluar la capacidad del método aproximado, ya que las funciones de desactivación al formar parte del término cinético alteran la no linealidad de la expresión del término de reacción. Además, el factor de efectividad aproximado fue empleado para la simulación de un reactor de lecho fijo isotérmico. La solución aproximada proporcionó predicciones aceptables de las conversiones y redujo drásticamente el tiempo de simulación del reactor, comparado con la simulación donde el factor de efectividad se calculó numéricamente.

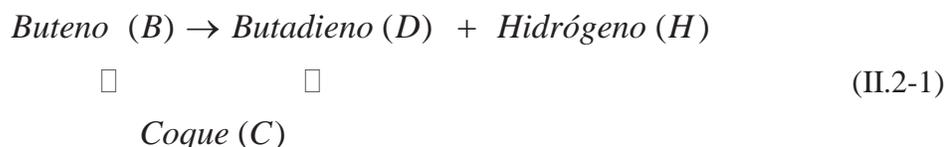
En el trabajo de Morales-Cabrera y col. (2005) se pudo apreciar que el comportamiento de las predicciones aproximadas con respecto a los resultados exactos, es similar para ambas funciones de desactivación (lineales y exponenciales). En ambos casos el error incrementa cuando se consideran módulos de Thiele intermedios; sin embargo, cuando

las resistencias difusionales intrapartícula son altas, el error disminuye ligeramente. Haber considerado funciones de desactivación lineales y exponenciales demostró que la solución aproximada puede ser fácilmente extendida a problemas más complejos, ya que las funciones de desactivación alteran la no linealidad de las expresiones de velocidad de reacción tanto de la reacción principal como de la reacción de formación de coque.

Los resultados obtenidos en los problemas resueltos con la aplicación del método aproximado han alentado a seguir explorando la capacidad de esta herramienta para la solución de problemas de transporte y reacción, pero estudiando problemas que exhiben cinéticas más complejas, sistemas con varias reacciones y casos transitorios. Como el caso de estudio en este proyecto de tesis, en cual se consideraron cinéticas de tipo Langmuir-Hinshelwood tanto para la reacción como para las reacciones de formación de coque.

II.2. Descripción del problema

Una fracción importante de la producción mundial de butadieno es obtenida por la deshidrogenación de *n*-butano o *n*-buteno. Esta reacción es acompañada por reacciones secundarias, las cuales producen depósitos carbonaceos que desactivan al catalizador rápidamente.



En el presente trabajo se analizarán las cinéticas que corresponden a un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood reportado por Dumez y Froment (1976) para el proceso de deshidrogenación de 1-Buteno a Butadieno sobre un catalizador de Cr₂O₃-Al₂O₃ conteniendo 20% en peso de Cr₂O₃.

II.2.1. Ecuaciones del Modelo en forma dimensional

Las ecuaciones de conservación de materia para el proceso de difusión y reacción con desactivación, se establecen bajo las siguientes suposiciones:

- La reacción de formación de coque es lenta en comparación con la reacción principal, es decir, que para que ocurra una pérdida de actividad significativa se requiere un tiempo “largo” (Massamune y Smith, 1966). Bajo esta consideración, la ecuación de conservación para cada una de las especies participantes de la reacción principal puede suponerse en estado quasi-estacionario, es decir que el término de acumulación puede despreciarse con respecto a los términos de difusión y de reacción.
- El coque que se forma se adhiere a la superficie interna del catalizador, por lo tanto su ecuación de conservación de materia solo contiene los términos de acumulación y de reacción.
- Las difusividades efectivas de las especies reaccionantes se consideran constantes.
- Las resistencias al transporte de masa en la superficie externa son despreciables.
- Los cambios de temperatura se suponen despreciables (condiciones isotérmicas).
- La partícula catalítica exhibe geometría esférica, sin embargo, también se analiza el caso para una partícula catalítica rectangular.

De acuerdo a las consideraciones mencionadas anteriormente, las ecuaciones de conservación pueden ser escritas de la siguiente forma:

para el *n*-Buteno (*B*):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(D_B r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) = -\rho r_{H0} \phi_H \quad (\text{II.2.1-1})$$

para el Butadieno (*D*):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(D_H r^2 \frac{dC_H}{dr} \right) = \rho r_{H0} \phi_H \quad (\text{II.2.1-2})$$

para el Hidrógeno (*H*):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(D_D r^2 \frac{dC_D}{dr} \right) = \rho r_{H0} \phi_H \quad (\text{II.2.1-3})$$

y para el coque (C):

$$\frac{dC_C}{dt} = r_{C0}\phi_C \quad (\text{II.2.1-4})$$

donde la velocidad de deshidrogenación, r_{H0} , se define:

$$r_{H0} = \frac{k_H^0 K_B \left(p_B - \frac{p_H p_D}{K} \right)}{(1 + K_B p_B + K_H p_H + K_D p_D)^2} \quad (\text{II.2.1-5})$$

Aquí, K_B , K_H y K_D son las constantes de adsorción en equilibrio, K es la constante de equilibrio para deshidrogenación, k_H^0 representa la constante de velocidad inicial, p_H , p_B y p_D son las presiones parciales de hidrógeno, buteno y butadieno respectivamente.

Las velocidades de formación de coque, r_C , se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

Desactivación en paralelo:
$$r_{C0} = \frac{k_{CB}^0 p_B^{n_{CB}}}{(1 + K_{CH} \sqrt{p_H})^2} \quad (\text{II.2.1-6})$$

Desactivación en serie:
$$r_{C0} = \frac{k_{CD}^0 p_D^{n_{CD}}}{(1 + K_{CH} \sqrt{p_H})^2} \quad (\text{II.2.1-7})$$

Aquí, k_{CB}^0 y k_{CD}^0 son los constantes de velocidad inicial para el coquizado de buteno y butadieno, n_{CB} y n_{CD} definen al orden de reacción de coquizado con respecto al buteno y butadieno respectivamente.

Las funciones de desactivación (ecuaciones II.2.1-8 y II.2.1-9), contenidas en los términos cinéticos de las ecuaciones de conservación (ecuaciones II.2.1-1 a II.2.1-4), son de tipo exponencial negativa, selectivas para cada reacción analizada (Dumez y Froment, 1976):

Para la reacción principal:
$$\phi_H = \exp(-\alpha_H C_C) \quad (\text{II.2.1-8})$$

Para la reacción de formación de coque:
$$\phi_C = \exp(-\alpha_C C_C) \quad (\text{II.2.1-9})$$

Los valores obtenidos para las constantes de desactivación (α) para cada una de las reacciones fueron muy semejantes, lo que permitió concluir que ambas reacciones ocurren en los mismos sitios activos del catalizador (Dumez y Froment, 1976).

Los coeficientes de reacción k_H^0 , k_{CB}^0 y k_{CD}^0 obedecen la dependencia de la temperatura descrita por la ecuación de Arrhenius:

$$k_H^0 = A_H^0 \exp(-E_H / RT) \quad (\text{II.2.1-10})$$

$$k_{CB}^0 = A_{CB}^0 \exp(-E_{CB} / RT) \quad (\text{II.2.1-11})$$

$$k_{CD}^0 = A_{CD}^0 \exp(-E_{CD} / RT) \quad (\text{II.2.1-12})$$

Aquí, A_H^0 , A_{CB}^0 y A_{CD}^0 son los factores de frecuencia para cada una de las reacciones; E_{CB} y E_{CD} representa las energías de activación para el coquizado de B y D ; R define la constante de los gases, T la temperatura del proceso y T_m la temperatura promedio.

Las ecuaciones II.2.1-1 a II.2.1-4 están sujetas a las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$t = 0; \quad C_C = 0 \quad (\text{II.2.1-13})$$

$$r = 0; \quad \frac{dC_B}{dr} = \frac{dC_H}{dr} = \frac{dC_D}{dr} = 0 \quad (\text{II.2.1-14})$$

$$r = R_p; \quad C_B = C_{BS}; \quad C_H = C_{HS}; \quad C_D = C_{DS} \quad (\text{II.2.1-15})$$

La ecuación II.2.1-13 es una condición en la que se establece que al inicio del proceso no existe coque formado en la partícula catalítica. La primera condición de frontera, ecuación II.2.1-14, establece que en el centro de la partícula catalítica los fluxes netos de las especies reactivas de la reacción principal valen cero; y, la segunda condición de frontera, ecuación II.2.1-15, describe que, en la superficie del catalizador, las concentraciones de esas mismas especies son conocidas y no hay resistencia externa a la transferencia de masa.

Para simplificar el problema, se parte de resolver la ecuación de conservación para el coque (ecuación II.2.1-4), lo cual permite obtener expresión del perfil de concentración de coque en la partícula catalítica (Dumez y Froment, 1976):

$$C_C = \frac{1}{\alpha_C} \ln \left\{ 1 + \alpha_C \left[\frac{k_{CB}^0 p_B^{n_{CB}} + k_{CD}^0 p_D^{n_{CD}}}{(1 + k_{CH} \sqrt{p_H})^2} \right] t \right\} \quad (\text{II.2.1-16})$$

Sustituyendo la ecuación II.2.1-16 en la función de desactivación dada por la ecuación. II.2.1-9, se obtiene:

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{(k_{CB}^0 p_B^{n_{CB}} + k_{CD}^0 p_D^{n_{CD}}) t}{(1 + k_{CH} \sqrt{p_H})^2}} \quad (\text{III.2.1-17})$$

La expresión anterior es la función de desactivación que se sustituye en el término de velocidad de reacción de deshidrogenación.

Las difusividades efectivas para buteno, hidrógeno y butadieno están representados por D_B , D_H y D_D respectivamente y están relacionadas con la difusividad molecular y de Knudsen (Dumez y Froment, 1976):

$$\frac{1}{D_i} = \frac{\tau_p}{\varepsilon_p} \left(\frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,k}} \right) \quad i = B, D y H \quad (\text{II.2.1-18})$$

Aquí, τ_p y ε_p representan la tortuosidad y la porosidad de la partícula catalítica, $D_{i,m}$ y $D_{i,k}$ representan la difusividad molecular y de Knudsen para cada componente ($i=B, D$ y H). Las difusividades moleculares son estimadas usando la fórmula de Fuller (Reid y Sherwood, 1958):

$$D_{i,m} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM^{1/2}_{AB} \left[\left(\sum v \right)_A^{1/3} + \left(\sum v \right)_B^{1/3} \right]} \quad (\text{II.2.1-19})$$

Aquí, $\sum v$ es encontrado para cada componente, sumando los volúmenes atómicos de difusión (Fuller y col., 1969). Las difusividades de Knudsen son calculadas mediante la siguiente fórmula (Smith, 1997):

$$D_{i,k} = 9.70 \times 10^3 a \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} \quad (\text{II.2.1-20})$$

Aquí, a representa el radio del poro, M_i el peso molecular y T la temperatura.

Los parámetros experimentales que se emplearán para cada una de las reacciones descritas anteriormente, se muestran en las siguientes Tablas (Dumez y Froment, 1976):

Tabla II.2.1-1. Coeficientes cinéticos y constantes de adsorción para la deshidrogenación de Buteno.

Parámetro	Valor	% Desviación estándar
$A_H^{0'} (T_m=815.36 \text{ K})$	0.2697	11.049
E_H	29236	2.503
K_B	1.727	19.803
K_D	38.028	16.211
K_H	3.593	17.84
α_H	42.12	4.345

Tabla II.2.1-2. Parámetros cinéticos para la reacción de coquizado.

Parámetro	Valor	%Desviación estándar
$A_{CB}^0(T_m=815.36\text{ K})$	0.2917	7.164
E_{CB}	32800	2.31
n_{CB}	0.743	3.903
$A_{CD}^{0'}$	1.3168	8.794
E_{CD}	21042	2.38
n_{CD}	0.853	2.696
K_{CD}	1.695	4.483
α_C	45.53	2.372

Tabla II.2.1-3. Otros parámetros

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
K	0.012642	τ_p	5
a	0.0000005	R_p	0.0023
ρ_p	400	ε_p	0.000155
C_{BS}	0.003484	R	1.98
C_{DS}	0	C_{HS}	0

II.2.2. Definición de variables y parámetros adimensionales

Se introducen las siguientes variables, parámetros y números adimensionales:

$$U_i = \frac{C_i}{C_{BS}} \quad i = B, D \text{ y } H \quad (\text{II.2.2-1})$$

$$U_C = \frac{C_C}{C_{CS}^*} \quad (\text{II.2.2-2})$$

$$R_{i0} = \frac{r_{i0}}{r_{i0}|_S} \quad i = H \text{ y } C \quad (\text{II.2.2-3})$$

$$\xi = \frac{r}{r_p} \quad (\text{II.2.2-4})$$

$$\theta_i = \frac{D_i}{D_B} \quad i = D \text{ y } H \quad (\text{II.2.2-5})$$

$$\varepsilon_i = \frac{C_{iS}}{C_{BS}} \quad i = D \text{ y } H \quad (\text{II.2.2-6})$$

$$\Phi_0 = r_p \sqrt{\frac{\rho_p r_{H0}|_S}{D_B C_{BS}}} \quad (\text{II.2.2-7})$$

$$\tau = \frac{r_{C0}|_S t}{C_{CS}^*} \quad (\text{II.2.2-8})$$

La concentración de referencia empleada para adimensionalizar la variable concentración (ecuación II.2.2-1), es el valor de la concentración en la superficie del catalizador. Sin embargo, es importante señalar que para el caso del coque (ecuación II.2.2-2), su concentración superficial es variable con el tiempo y por ello se considera su concentración superficial máxima, es decir, la correspondiente al catalizador completamente desactivado que se define como C_{CS}^* .

En la ecuación II.2.2-7, Φ_0 es el módulo de Thiele, que representa la variación entre la rapidez de la reacción química principal y la resistencia difusional intrapartícula, en ausencia de coque ($\tau = 0$).

II.2.3. Ecuaciones del Modelo en forma adimensional

II.2.3.1. Partícula catalítica esférica

Al introducir las variables adimensionales presentadas anteriormente, se obtienen las ecuaciones de conservación de forma adimensional para una partícula catalítica esférica:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_i}{\partial \xi} \right) = - \frac{v_i}{\varepsilon_i \theta_i} \Phi_0^2 R_{H0}(U_i) \phi_H(U_C) \quad i = B, D \text{ y } H \quad (\text{II.2.3.1-1})$$

$$\frac{\partial U_C}{\partial \tau} = R_{C0}(U_i) \phi_C(U_C) \quad (\text{II.2.3.1-2})$$

Sujetas a las siguiente condiciones adimensionales:

$$\tau = 0 \quad U_C = 0 \quad (\text{II.2.3.1-3})$$

$$\xi = 0 \quad \frac{\partial U_i}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{II.2.3.1-4})$$

$$\xi = 1 \quad U_i = 1 \quad i = B, D \text{ y } H \quad (\text{II.2.3.1-5})$$

Las ecuaciones anteriores representan el modelo dinámico y adimensional para el proceso de difusión y reacción (deshidrogenación de buteno) con desactivación por depósito de coque en una partícula catalítica esférica.

II.2.3.2. Partícula catalítica rectangular

Al plantear el problema para una partícula catalítica rectangular, las ecuaciones de conservación de forma adimensional toman la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial U_i}{\partial \xi} \right) = - \frac{v_i}{\varepsilon_i \theta_i} \Phi_0^2 R_{H0}(U_i) \phi_H(U_C) \quad i = B, D \text{ y } H \quad (\text{II.2.3.2-1})$$

$$\frac{\partial U_C}{\partial \tau} = R_{C0}(U_i) \phi_C(U_C) \quad (\text{II.2.3.2-2})$$

Sujetas a las condiciones de frontera dadas por las ecuaciones II.2.3.1-3, II.2.3.1-4 y II.2.3.1-5.

Ambos modelos se resolverán utilizando dos estrategias:

- a) Solución analítica aproximada, una vez linealizado el término cinético.
- b) Solución numérica del modelo original.

II.3. Otros tipos de cinéticas

En este apartado se presenta una comparación de la adimensionalización para diferentes tipos de cinéticas con desactivación por formación de coque, como por ejemplo para una cinética de primer orden estudiada por Morales-Cabrera y col. (2005), una cinética tipo ley de potencia y una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood (Dumez y Froment, 1976) presentada en el apartado anterior, la cual es estudiada en este trabajo ya que es este tipo de cinéticas de reacción son las más representativas de los procesos industriales.

- a) Cinética de primer orden (Morales-Cabrera y col., 2005):

$$r_{A0} = kC_A, \quad r_A = kC_A\phi_A \quad (\text{II.3-1})$$

haciendo uso de las variables adimensionales descritas anteriormente, obtenemos:

$$R_A = U_A\phi_A \quad \text{donde: } \phi_A = \exp(-\alpha U_C) \quad (\text{II.3-2})$$

- b) Cinética tipo Ley de potencia:

$$r_{A0} = kC_A^n, \quad r_A = kC_A^n\phi_A \quad (\text{II.3-3})$$

Adimensionalizando se obtiene:

$$R_A = U_A^n\phi_A \quad \text{donde: } \phi_A = \exp(-\alpha U_C) \quad (\text{II.3-4})$$

- c) Cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood (Dumez y Froment, 1976):

$$r_{H0} = \frac{k_H^0 K_B \left(p_B - \frac{p_H p_D}{K} \right)}{(1 + K_B p_B + K_H p_H + K_D p_D)^2}, \quad r_H = \frac{k_H^0 K_B \left(p_B - \frac{p_H p_D}{K} \right)}{(1 + K_B p_B + K_H p_H + K_D p_D)^2} \phi_H \quad (\text{II.3-5})$$

Adimensionalizando se obtiene:

$$R_H = \frac{\alpha_1 (\alpha_3 U_{BS} - \alpha_4 U_{HS} U_{DS})}{\alpha_2 (1 + \alpha_5 U_{BS} + \alpha_6 U_{HS} + \alpha_7 U_{DS})^2} \phi_H, \quad \text{donde: } \phi_H = \exp(-\alpha_c U_c) \quad (\text{II.3-6})$$

Las expresiones para α_1 , α_2 , α_3 , α_4 , α_5 , α_6 , y α_7 se encuentran reportadas en el apéndice.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

III.1. Descripción del Método Aproximado

El método analítico aproximado se basa en la linealización de la expresión de velocidad de reacción incluida en los balances de masa. Para ello, se parte de expandir el término de velocidad de reacción en series de Taylor (Marroquín de la Rosa y col., 1998):

$$R(U) = R(U)|_{U_s} + \sum_{i=1}^{nc} \left. \frac{\partial R(U)}{\partial U_i} \right|_{U_s} (U_i - U_i|_{U_s}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \left. \frac{\partial^2 R(U)}{\partial U_i \partial U_j} \right|_{U_s} (U_i - U_i|_{U_s})(U_j - U_j|_{U_s}) + \dots \quad (\text{III.1-1})$$

En la ecuación III.1-1, R es la expresión de velocidad de reacción, U es la variable concentración, nc es el número de especies participantes en el sistema reactivo, U_s es la concentración en la superficie del catalizador, todas ellas adimensionales.

La linealización del término de velocidad de reacción se obtiene truncando la expansión en series de Taylor (ecuación III.1-1), mediante la eliminación de los términos de segundo orden y superiores:

$$R(U) \approx R(U)|_{U_s} + \sum_{i=1}^{nc} \left. \frac{\partial R(U)}{\partial U_i} \right|_{U_s} (U_i - U_{is}) \quad (\text{III.1-2})$$

Los cambios de concentración de las especies i , descritos por el segundo término de la ecuación III.1-2, deben ser referenciados a una sola especie k , que Marroquín de la Rosa y col. (1998) denominaron “*componente clave*”, y esto se obtiene mediante relaciones estequiométricas. Las expresiones algebraicas (ecuación III.1-3) se obtienen al relacionar las ecuaciones de conservación de las especies participantes en la reacción principal.

$$(U_i - U_{is}) = \frac{\nu_i}{\nu_k} \frac{1}{\theta_i} (U_k - U_{is}) \quad \text{en donde} \quad \theta_i = \frac{D_i}{D_k}. \quad (\text{III.1-3})$$

Aquí, v_i y v_k representan los coeficientes estequiométricos de la especie i y del componente clave, respectivamente, y U_k la composición del componente clave. Generalmente, el componente clave es uno de los reactivos de la reacción principal del proceso, que para este caso de estudio es el buteno (B).

Sustituyendo la ecuación III.1-3 en la ecuación III.1-2 se obtiene:

$$R(U) = R(U)|_{U_s} + \frac{1}{v_k} \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{v_i}{\theta_i} \frac{\partial R(U)}{\partial U_i} \Big|_{U_s} \right) (U_k - U_{ks}) \quad (\text{III.1-4})$$

La ecuación III.1-4 es la expresión aproximada del término cinético original de velocidad de reacción, donde U_{ks} es la concentración del componente clave en la superficie del catalizador. Esta expresión es válida para cualquier cinética no lineal que se desee considerar en un problema donde ocurren difusión y reacción química, y lo único que se requiere es obtener las derivadas de la expresión de velocidad de reacción con respecto a las concentraciones de todas las especies participantes en el sistema y evaluarlas a las condiciones establecidas.

En la ecuación III.1-4 pueden identificarse claramente un término cinético de orden cero y un término cinético de primer orden. Esta expresión linealizada es la que se sustituye por el término de velocidad de reacción original en las ecuaciones de conservación, dando como resultado un sistema de ecuaciones diferenciales lineales no homogéneas debido a los términos de orden cero. El resultado que se obtenga al sustituir la ecuación III.1-4, junto con la ecuación III.1-3, en las ecuaciones de conservación del problema de difusión-reacción con desactivación se denominará “modelo aproximado” y su solución será la “solución analítica aproximada”, similarmente a lo propuesto por Morales-Cabrera y col. (2005).

III.2. Desarrollo de la Solución Analítica Aproximada

III.2.1. Partícula catalítica esférica

Una vez linealizado el término de velocidad de reacción en Series de Taylor de primer orden, se sustituye en la ecuación de conservación adimensional para el buteno (B) (ecuación

II.2.3.1-1) para la partícula catalítica esférica. Siguiendo este acercamiento, la ecuación II.2.3.1-1, toma la forma:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_B}{\partial \xi} \right) - \psi_{BB}^2 U_B = \omega_B \quad (\text{III.2.1-1})$$

La ecuación III.2.1-1 representa el modelo aproximado para el problema de difusión-reacción con desactivación por coque para una partícula catalítica esférica, y está sujeta a las condiciones de frontera dadas por las ecuaciones II.2.3.1-4 y II.2.3.1-5. Aquí ψ_{BB} representa el Módulo de Thiele modificado y la causa de que esta ecuación sea no homogénea es el término ω_B .

La definición del Módulo de Thiele modificado está dada por:

$$\psi_{BB}^2 = \Phi_0^2 \left(\frac{\partial R_H}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} - \frac{1}{\theta_D} \frac{\partial R_H}{\partial U_D} \Big|_{\xi=1} - \frac{1}{\theta_H} \frac{\partial R_H}{\partial U_H} \Big|_{\xi=1} \right) \quad (\text{III.2.1-2})$$

El término no homogéneo se describe por:

$$\omega_B = \Phi_0^2 \left(R_H \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial R_H}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} U_B \Big|_{\xi=1} + \frac{1}{\theta_D} \frac{\partial R_H}{\partial U_D} \Big|_{\xi=1} U_B \Big|_{\xi=1} + \frac{1}{\theta_H} \frac{\partial R_H}{\partial U_H} \Big|_{\xi=1} U_B \Big|_{\xi=1} \right) \quad (\text{III.2.1-3})$$

Las expresiones resultantes de cada una de las derivadas analíticas que aparecen en las ecuaciones III.2.1-2 y III.2.1-3 se encuentran reportadas en el Apéndice A.

III.2.1.1. Perfiles de concentración y factor de efectividad

Resolviendo el modelo aproximado, representado por las ecuaciones III.2.1-1, II.2.3.1-4 y II.2.3.1-5, usando el método de Transformada de Laplace (Morales-Cabrera y col., 2005), se obtiene la ecuación para el perfil de concentración del Buteno (B):

$$U_B = \frac{\sinh(\psi_{BB}\xi)(\psi_{BB}^2 + \omega_B)}{\xi \sinh(\psi_{BB})\psi_{BB}^2} - \frac{\omega_B}{\psi_{BB}^2} \quad (\text{III.2.1.1-1})$$

Los perfiles de concentración del Butadieno e Hidrógeno están dados por:

$$U_D = U_{DS} + \frac{1}{\theta_D}(1 - U_B) \quad (\text{III.2.1.1-2}) \quad U_H = U_{HS} + \frac{1}{\theta_H}(1 - U_B) \quad (\text{III.2.1.1-3})$$

Obtenidas las expresiones de los perfiles de concentración, se puede obtener también una expresión analítica para el factor de efectividad, que se define como:

$$\eta(\tau) = \frac{3}{\Phi_0^2} \frac{4\pi r_p^2 D_B \left. \frac{\partial C_B}{\partial r} \right|_{r_p}}{4/3 \pi r_p^3 \rho_p R_{H0} \left|_{r_p}} = \frac{3}{\Phi_0^2} \left(\left. \frac{\partial U_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \right). \quad (\text{III.2.1.1-4})$$

Obteniéndose la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{3}{\Phi_0^2} \left(\frac{\cosh(\psi_{BB})(\psi_{BB}^2 + \omega_B)}{\sinh(\psi_{BB})\psi_{BB}} - \frac{\sinh(\psi_{BB})(\psi_{BB}^2 + \omega_B)}{\sinh(\psi_{BB})\psi_{BB}^2} \right) \quad (\text{III.2.1.1-5})$$

Las ecuaciones anteriores junto con la ecuación. II.2.1-16 representan las expresiones analíticas aproximadas para evaluar los perfiles de concentración de reactivos, productos y el coque, así, como el factor de efectividad dentro de la partícula catalítica esférica.

III.2.2. Partícula catalítica rectangular

Aplicando la metodología a las ecuaciones del modelo para la partícula catalítica rectangular, la ecuación II.2.3.2-1 toma la forma:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial U_B}{\partial \xi} \right) - \psi_{BB}^2 U_B = \omega_B \quad (\text{III.2.2-1})$$

La ecuación III.2.2-1 representa el modelo aproximado para el problema de difusión-reacción con desactivación por coque para una partícula catalítica rectangular, y está sujeta a las condiciones de frontera dadas por las ecuaciones II.2.3.1-4 y II.2.3.1-5. La definición del Módulo de Thiele modificado (ψ_{BB}) está dado por la ecuación III.2.1-2 y la del término no homogéneo (ω_B) viene dada por la ecuación III.2.1-3.

III.2.2.1 Perfiles de concentración y factor de efectividad

Resolviendo el modelo aproximado para la partícula catalítica rectangular, ecuaciones III.2.2-1, II.2.3.1-4 y II.2.3.1-5, a través del método de transformada de Laplace (Morales Cabrera y col., 2005), se obtiene la ecuación para el perfil de concentración del Buteno (B):

$$U_B = \frac{\sinh(\psi_{BB}\xi)(\psi_{BB}^2 + \omega_B)}{\psi_{BB} \cosh(\psi_{BB})} \quad (\text{III.2.1.1-1})$$

Los perfiles de concentración del Butadieno e Hidrógeno están dados por:

$$U_D = U_{DS} + \frac{1}{\theta_D}(1 - U_B) \quad (\text{III.2.2.1-2}) \quad U_H = U_{HS} + \frac{1}{\theta_H}(1 - U_B) \quad (\text{III.2.2.1-3})$$

Obtenidas las expresiones de los perfiles de concentración, se puede obtener también una expresión analítica para el factor de efectividad, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{1}{\Phi_0^2}(\psi_{BB}^2 + \omega_B) \quad (\text{III.2.2.1-4})$$

Las ecuaciones anteriores junto con la ecuación. II.2.1-16 representan las expresiones analíticas aproximadas para evaluar los perfiles de concentración de reactivos, productos y el coque, así, como el factor de efectividad dentro de la partícula catalítica rectangular.

III.3. Otros tipos de cinéticas

La ecuación empleada para linealizar los tres diferentes tipos de cinéticas presentadas (cinética de primer orden, cinética del tipo ley de potencia y cinética Langmuir-

Hinshelwood) es la misma (ecuación III.1-2), sin embargo, los valores para el módulo de Thiele modificado (ψ^2) y para el término no homogéneo (ω) serán diferentes para cada tipo de reacción evaluada, además, es más sencillo linealizar un cinética de primer orden que una de tipo Langmuir-Hinshelwood, esto por simple inspección de las expresiones para cada una de este tipo de cinéticas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La validación de la solución aproximada se llevó a cabo a través de la predicción de los perfiles de concentración y del factor de efectividad. Estas predicciones se compararon con los resultados reportados por Dumez y Froment (1976), únicamente para el caso de geometría esférica y con los resultados obtenidos de la solución numérica también desarrollada en este trabajo. Los resultados se muestran para ambas geometrías estudiadas, esférica y rectangular.

IV.1. Partícula catalítica esférica

IV.1.1. Perfiles de concentración

En las páginas siguientes se presentan los resultados obtenidos para los perfiles de concentración dentro de la partícula catalítica, estos resultados fueron evaluados considerando diferentes valores tanto para las resistencias difusionales (Módulo de Thiele, Φ_0) como para el tiempo (τ).

IV.1.1.1. Resistencias difusionales grandes

En la Figura IV.1.1.1-1 se presentan los perfiles de concentración para buteno, butadieno, e hidrógeno en la partícula catalítica, los cuales fueron obtenidos mediante la solución aproximada y la solución numérica desarrollada en este trabajo para un tiempo igual a cero ($\tau = 0$), es decir, sin presencia de coque y a temperatura de 872.15 K. En términos de los parámetros adimensionales, el valor de la temperatura conduce a un módulo de Thiele de 8.20. Al comparar estas predicciones con los resultados reportados por Dumez y Froment (1976) se puede apreciar que los resultados de la solución numérica, desarrollada en este trabajo, los reproducen satisfactoriamente. Sin embargo, las predicciones de la solución aproximada exhiben un margen de error considerable y únicamente son satisfactorias cerca de la superficie del catalizador, esto era de esperarse porque es la región donde se evalúa la expansión en series de Taylor del término de velocidad de reacción.

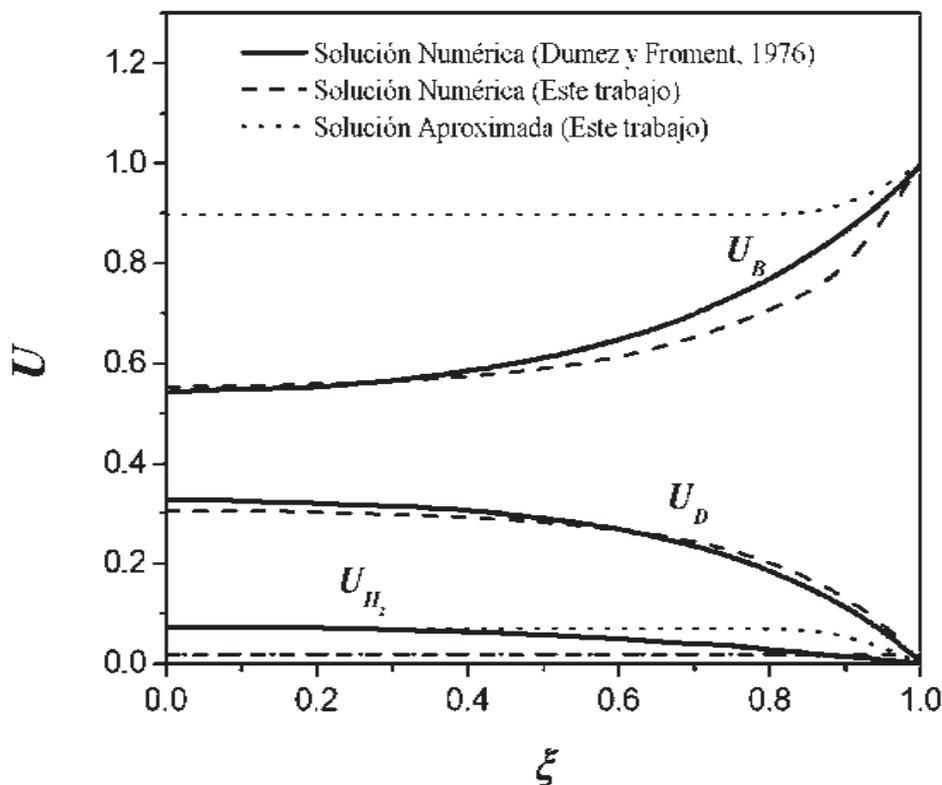


Figura IV.1.1.1-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=0$ y $\Phi_0=8.2$).

De la misma manera se ilustra una comparación de los mismos perfiles de concentración (ver Figura IV.1.1.1-2) obtenidos por la solución numérica y la solución aproximada para un tiempo de 0.25 hr ($\tau=2.31$). Al igual que para $\tau=0$, aquí se encontró que los perfiles de concentración obtenidos con nuestra solución numérica siguen reproduciendo satisfactoriamente los resultados reportados por Dumez y Froment (1976), en cuanto a los obtenidos por la solución aproximada se puede decir que solo son predecibles en las regiones cercanas a la superficie del catalizador, sin embargo puede observarse que el margen de error en las predicciones es menor que las obtenidas para $\tau=0$.

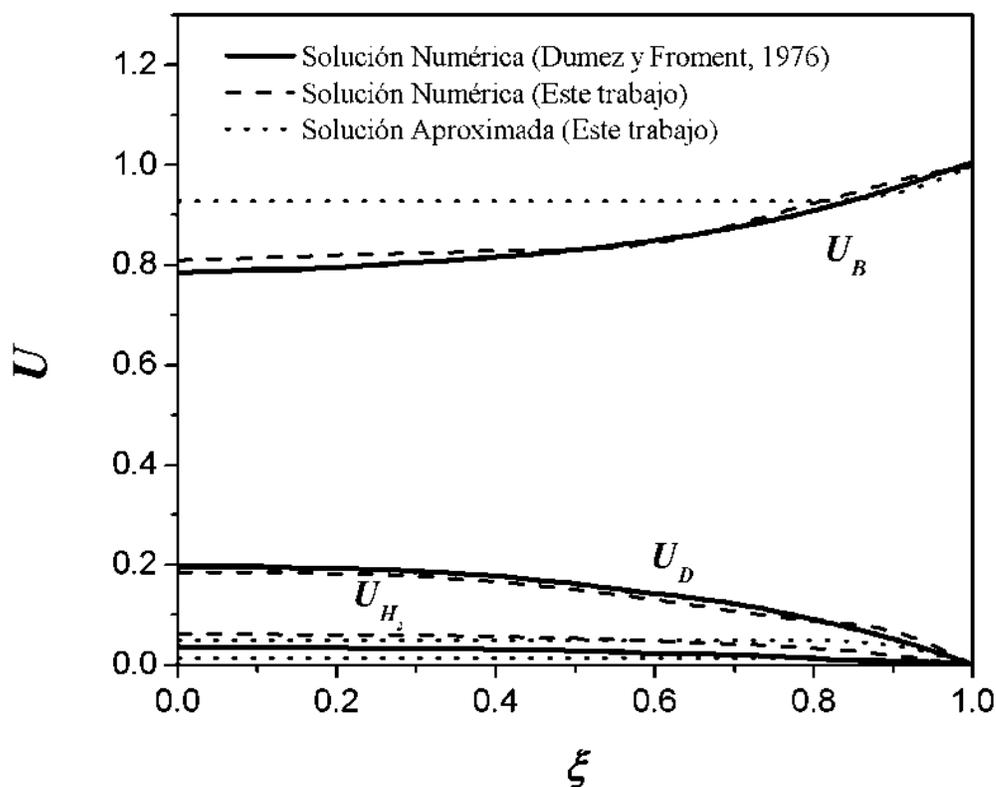


Figura IV.1.1.1-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).

De las graficas anteriores se puede destacar que después de transcurrido un tiempo adimensional de $\tau=2.31$, las concentraciones de butadieno e hidrógeno disminuyen como consecuencia del coque depositado en los sitios activos del catalizador, lo que provoca que existan menos sitios activos disponibles para que el buteno pueda adherirse a ellos, y así llevar a cabo la reacción de deshidrogenación.

En la Figura IV.1.1.1-3 se muestra una comparación similar a las anteriormente reportadas pero para el perfil de concentración del coque dentro de la partícula catalítica para un tiempo de $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$), donde es claro apreciar que ambas soluciones (numérica y aproximada) reproducen satisfactoriamente el perfil reportado por Dumez y Froment (1976) en todo el dominio de la partícula, cabe destacar que dicho perfil es relativamente plano debido a que no existen cambios significativos entre las concentraciones de la superficie y el centro de la partícula catalítica. Esto debido a que la

combinación de ambos mecanismos (desactivación en serie y paralelo) y el efecto que ejerce el hidrógeno (el cual tiene su mayor concentración en el centro) en la inhibición del coque, permiten obtener este tipo de perfil plano (Dumez y Froment, 1976).

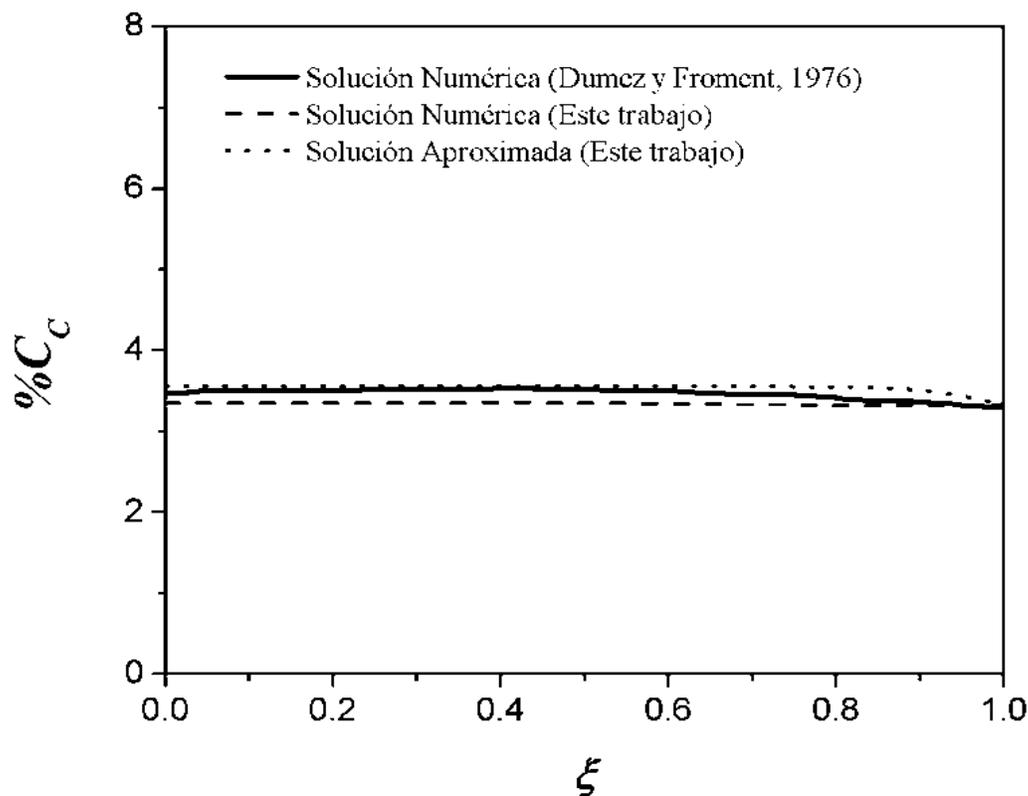


Figura IV.1.1.1-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).

Es importante señalar que si el coque solo fuera formado a partir del buteno se observaría un perfil decreciente desde la superficie hasta el centro de la partícula, sin embargo, si el coque se formara a partir del butadieno, el perfil sería ascendente en el mismo sentido, lo anterior se puede observar en la Figura IV.1.1.1-4, en la cual se muestra una comparación de los perfiles de % C_C obtenidos con la solución numérica y aproximada considerando los dos mecanismos de desactivación (serie y paralelo) para un $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).

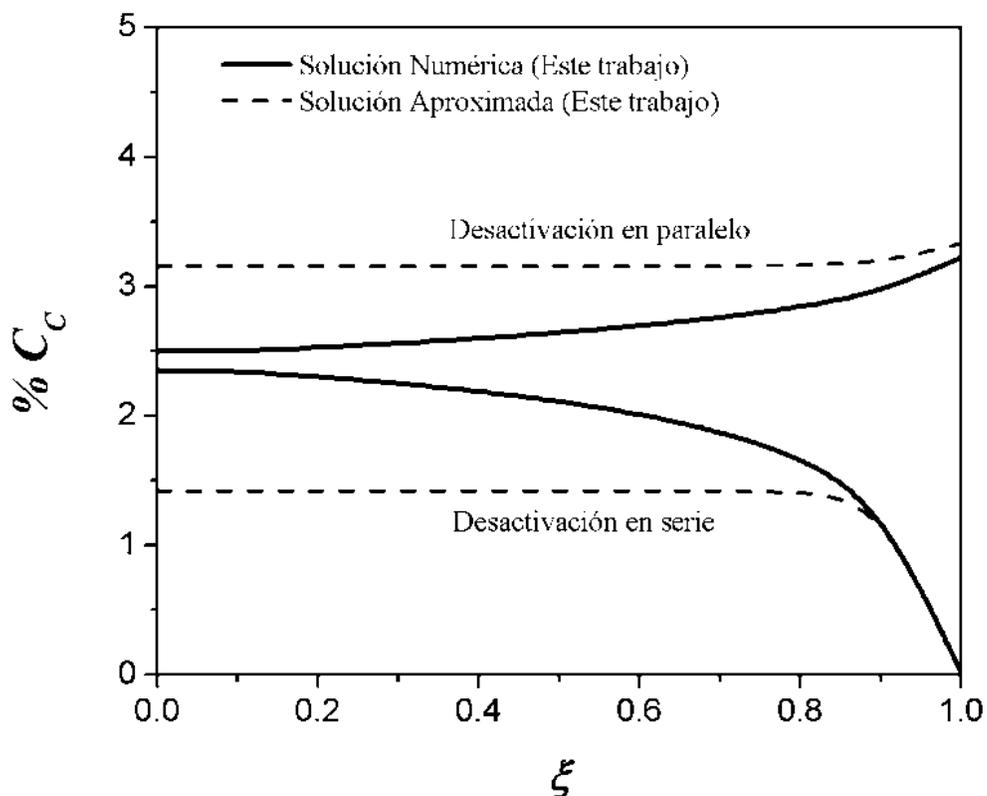


Figura IV.1.1.1-4. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica para los diferentes mecanismos de desactivación (serie y paralelo) para $t = 0.25$ hrs y $T = 872.15$ K ($\tau = 2.31$ y $\Phi_0 = 8.2$).

Las Figuras IV.1.1.1-5 y IV.1.1.1-6 muestran las comparaciones de los perfiles de concentración aproximados con los obtenidos de la solución numérica desarrollada en este trabajo para desactivación en paralelo y serie respectivamente, para $t = 0.25$ hrs y $T = 872.15$ K ($\tau = 2.31$ y $\Phi_0 = 8.2$). Para ambos casos se puede observar que los perfiles obtenidos con la solución aproximada exhiben márgenes de error considerable y solo son adecuadas en la vecindad de la superficie de la partícula; esta situación es consistente con el método de solución empleado.

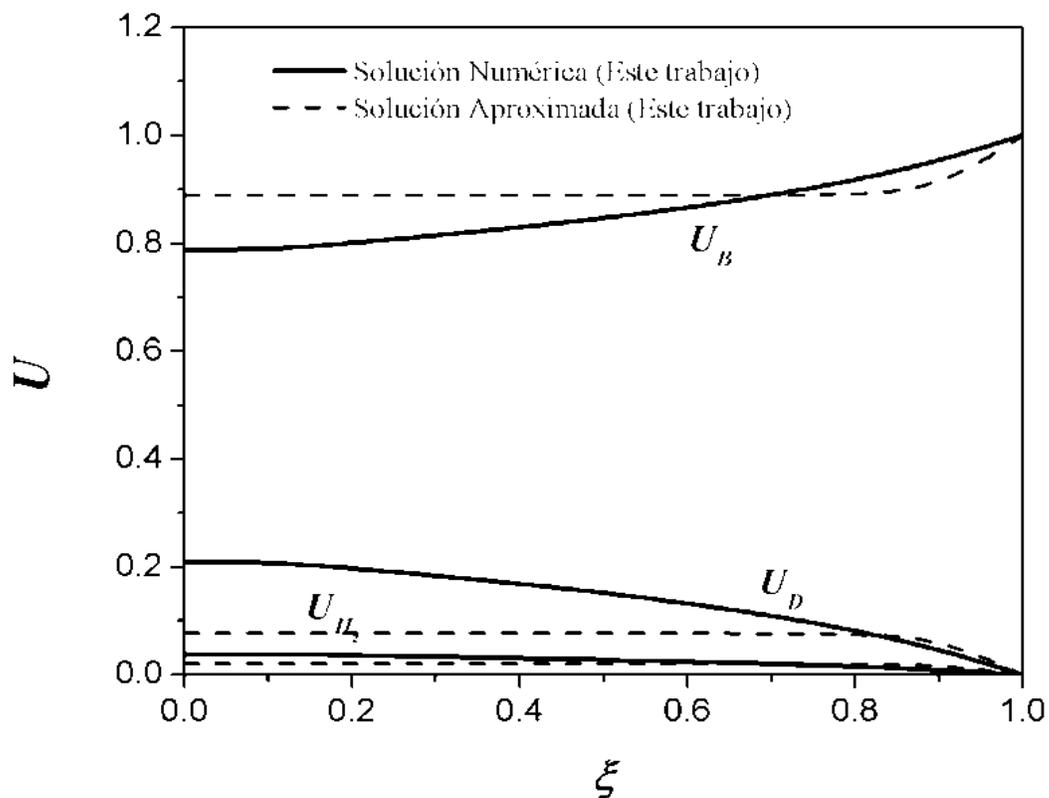


Figura IV.1.1.1-5. Desactivación en paralelo. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t = 0.25$ hrs y $T = 872.15$ K ($\tau = 2.31$ y $\Phi_0 = 8.2$).

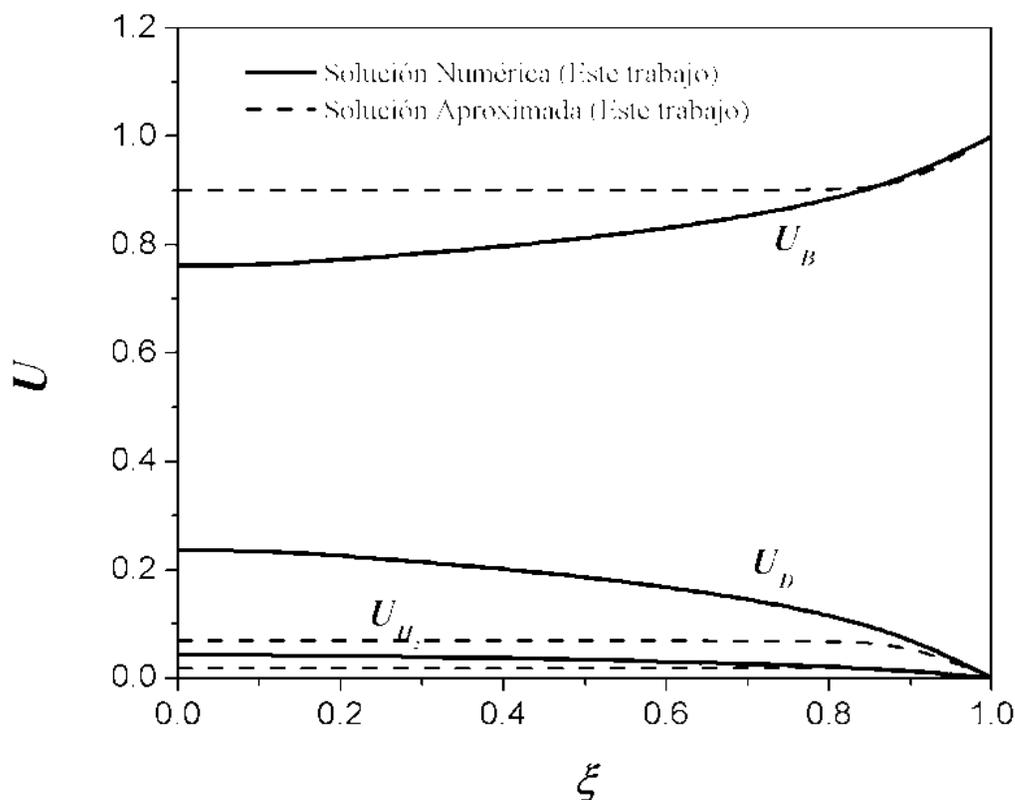


Figura IV.1.1.1-6. Desactivación en serie. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0.25$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=2.31$ y $\Phi_0=8.2$).

En las Figuras IV.1.1.1-7 y IV.1.1.1-8 se pueden observar las comparaciones de los resultados obtenidos mediante la solución aproximada y numérica para $t=0.5$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=4.62$ y $\Phi_0=8.2$). Es fácil apreciar que el error en las predicciones de los perfiles de concentración es menor que las predicciones efectuadas para $\tau=0$ y $\tau=2.31$, las predicciones para el % C_C siguen siendo favorables. También se observa que después de transcurrido $\tau=4.62$ hay mayor cantidad de coque depositado sobre el catalizador, como consecuencia también es menor la cantidad de buteno que reacciona y por consiguiente menor cantidad de butadieno e hidrógeno producidos.

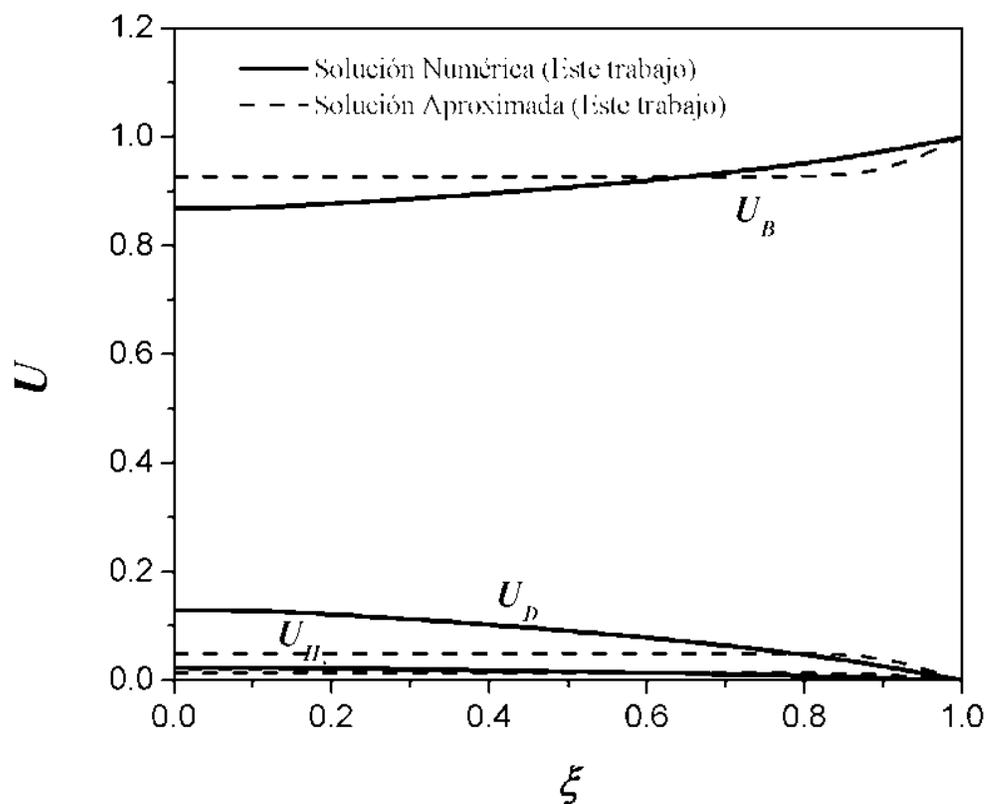


Figura IV.1.1.1-7. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $t=0.5$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=4.62$ y $\Phi_0=8.2$).

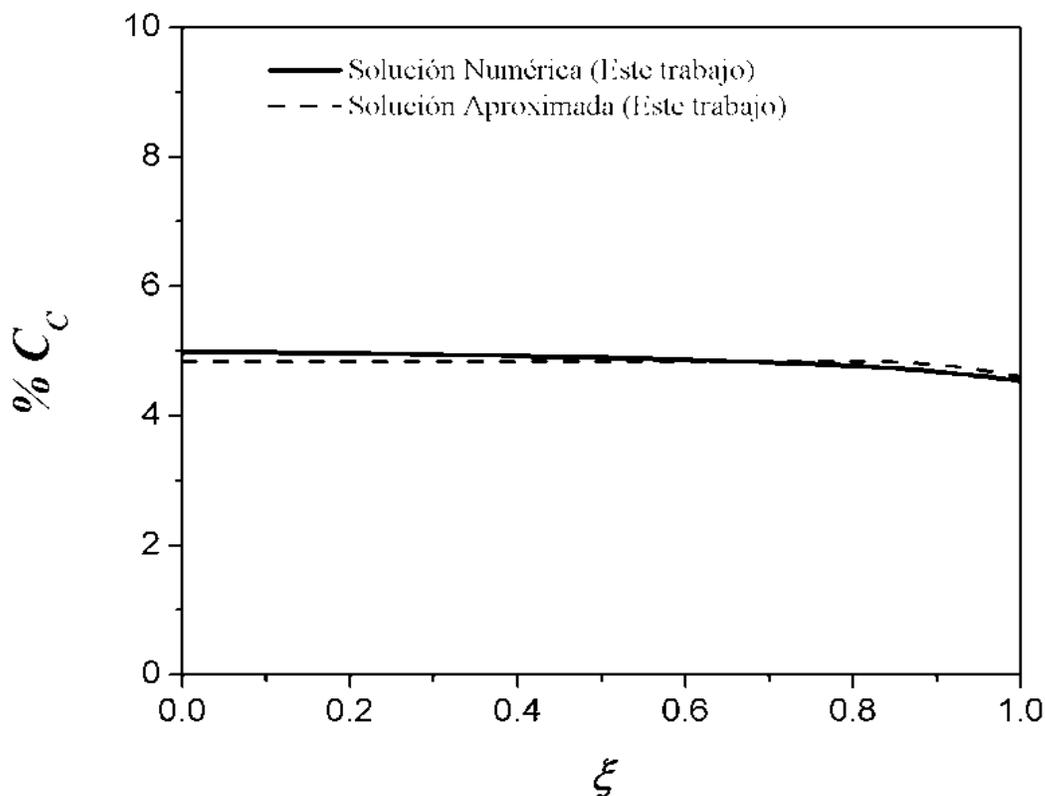


Figura IV.1.1.1-8. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $t=0.5$ hrs y $T=872.15$ K ($\tau=4.62$ y $\Phi_0=8.2$).

IV.1.1.2. Resistencias difusionales intermedias

Las Figuras IV.1.1.2-1 a IV.1.1.2-5 muestran las comparaciones de los perfiles de concentración, así como del perfil del coque obtenidos para $\tau=0, 2.31, 4.62$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$), donde se puede destacar que el error en las predicciones de los perfiles de concentración disminuye al aumentar el tiempo y al disminuir el módulo de Thiele, esto último, comparando con las graficas mostradas anteriormente.

En la Figura IV.1.1.2-1 se presentan los perfiles de concentración para buteno, butadieno, e hidrógeno en la partícula catalítica, los cuales fueron obtenidos mediante la solución aproximada y la solución numérica desarrollada en este trabajo para un tiempo igual a cero ($\tau=0$), es decir, sin presencia de coque y a temperatura de 823.15 K. En términos de los parámetros adimensionales, el valor de la temperatura conduce a un módulo de Thiele de

4.88. Al comparar estas predicciones con los resultados de la solución numérica, desarrollada en este trabajo, se puede observar que el error de los resultados aproximados disminuye a medida que el módulo de Thiele disminuye.

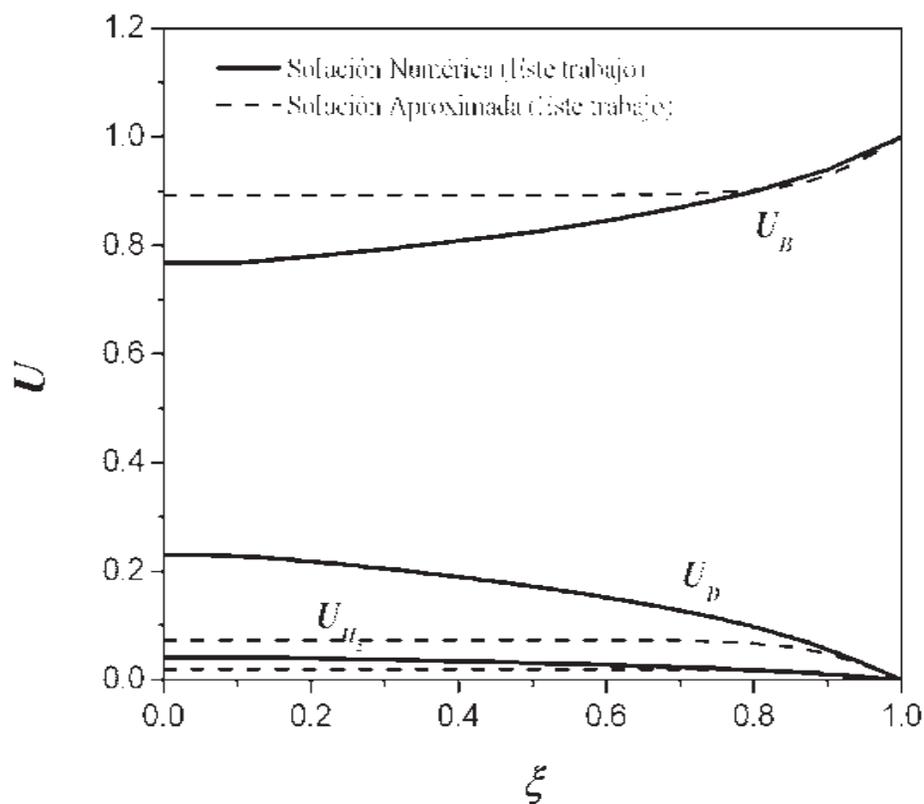


Figura IV.1.1.2-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 0$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).

De la misma manera se ilustra una comparación de los perfiles de concentración para las especies participantes en la reacción principal, así como para el coque (ver Figura IV.1.1.2-2 y Figura IV.1.1.2-3), los cuales fueron obtenidos por la solución numérica y la solución aproximada para un tiempo adimensional de $\tau = 2.31$. Al igual que para $\tau = 0$, aquí se encontró que los perfiles de concentración obtenidos con la solución aproximada reproducen los resultados numéricos en todo el radio del catalizador, por lo tanto, el margen de error en las predicciones disminuye al disminuir las resistencias difusionales.

La disminución en el error ocurre debido a que al disminuir el módulo de Thiele, la velocidad de reacción es más lenta que el proceso de difusión, lo que origina que los

reactivos y productos de la reacción principal pueden difundirse con mayor facilidad en todo el dominio del radio de la partícula catalítica y por lo tanto los perfiles de concentración no decaen drásticamente como puede observarse en los resultados presentados para un módulo de Thiele de 8.20, es decir, cuando las resistencias difusionales disminuyen los perfiles de concentración son casi planos, y como ya se mencionó, la solución analítica aproximada linealiza el término cinético, y para este caso su valor no es tan significativo comparado con el término de difusión, lo cual permite que la solución analítica aproximada sea capaz de predecir este tipo de perfiles, caso contrario para cuando los perfiles de concentración son discontinuos (módulos de Thiele grandes).

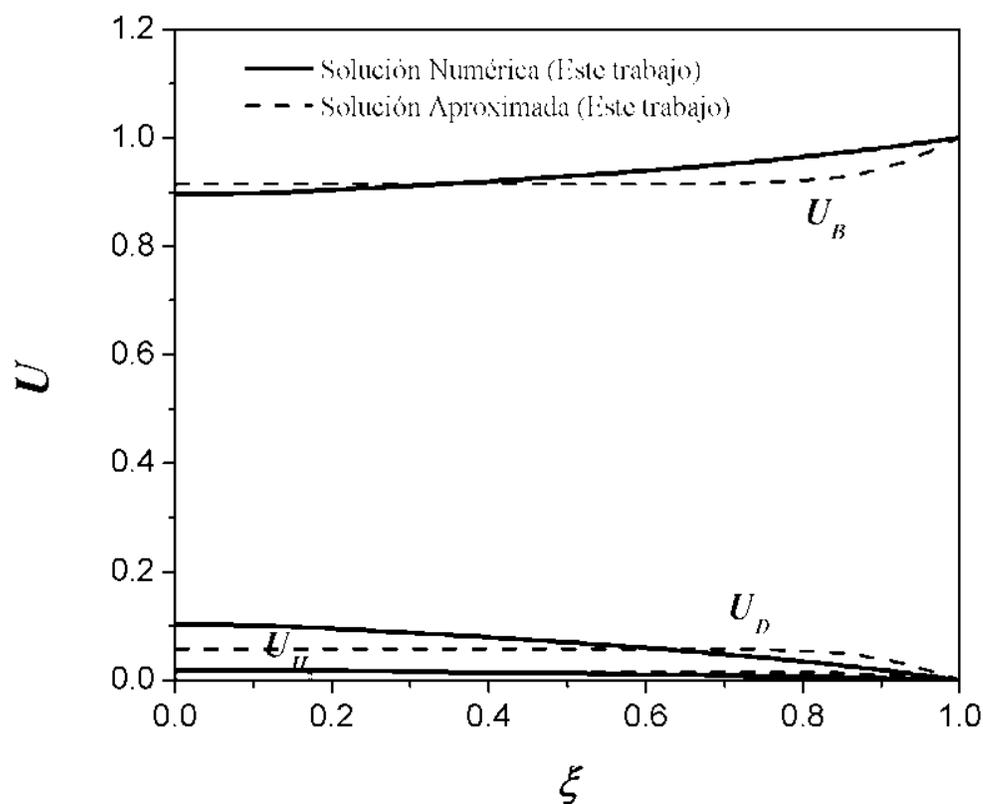


Figura IV.1.1.2-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).

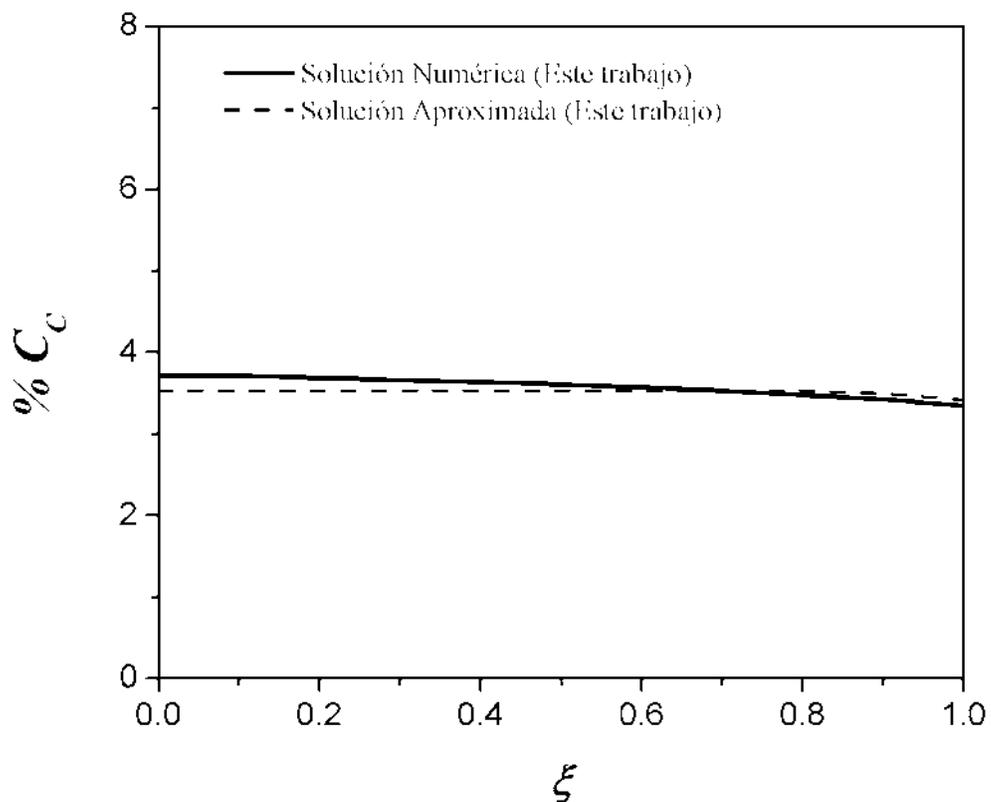


Figura IV.1.1.2-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).

A continuación se pueden observar la comparación de los resultados obtenidos mediante la solución aproximada y numérica para $\tau = 4.62$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$), (Figuras IV.1.1.2-4 y IV.1.1.2-5). Es claro apreciar que el error en las predicciones de los perfiles de concentración es menor que las predicciones efectuadas para $\Phi_0 = 8.20$, las predicciones para el % C_C siguen siendo favorables. También se observa que a medida que transcurre el tiempo, aumenta la cantidad de coque depositado en el catalizador.

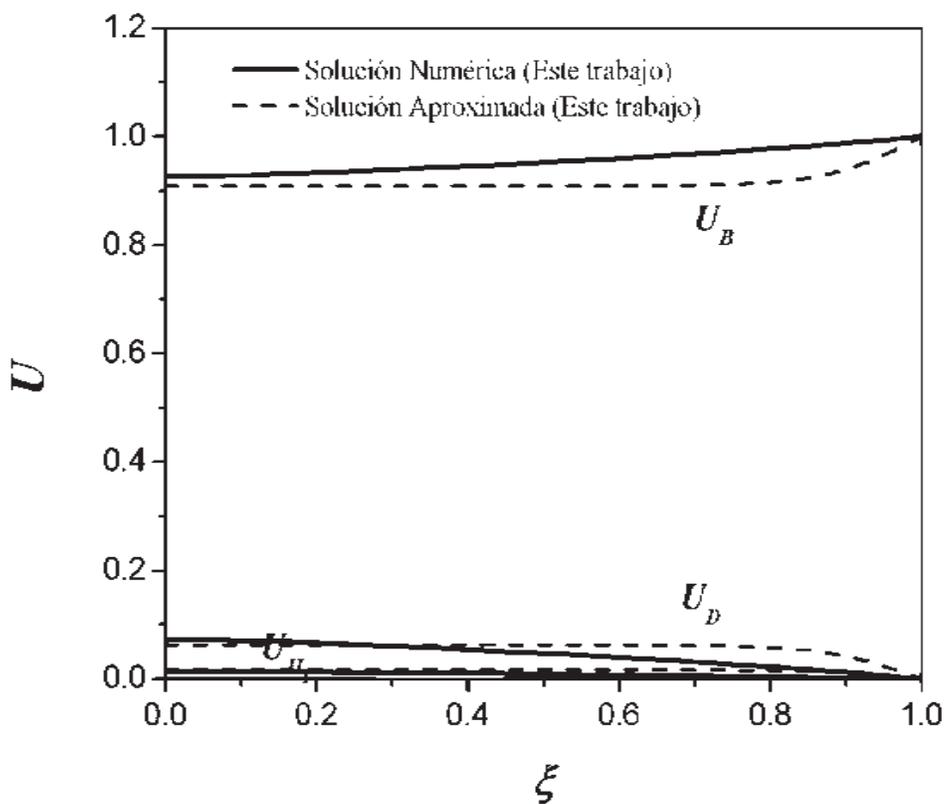


Figura IV.1.1.2-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, $\tau = 4.62$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).

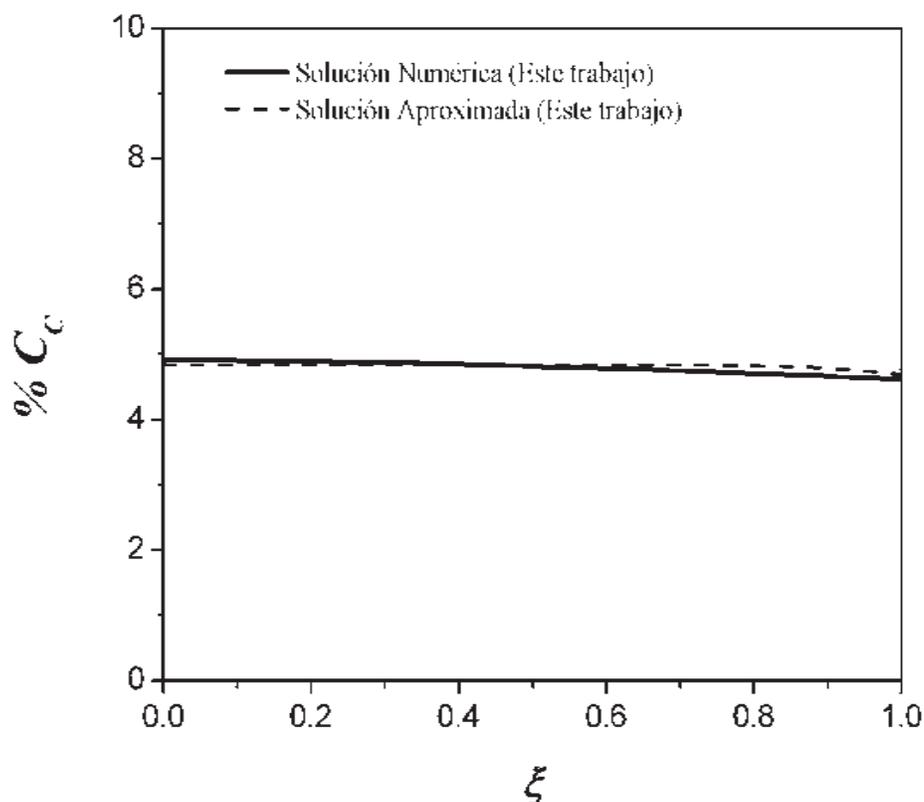


Figura IV.1.1.2-5. Perfil de % C_c depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).

IV.1.1.3. Resistencias difusionales pequeñas

La comparación de los perfiles de concentración aproximados y numéricos de las especies participantes en la reacción principal, así como del perfil del coque obtenidos para $\tau=0, 2.31, 4.62$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$) (Figuras IV.1.1.3-1 a IV.1.1.3-5), destacan que para estas condiciones las predicciones obtenidas mediante la solución aproximada son satisfactorias en todo el dominio del radio de la partícula, lo cual indica que para ciertos casos la solución aproximada es una alternativa viable en el estudio de desactivación.

En la Figura IV.1.1.3-1 se presentan los perfiles de concentración para buteno, butadieno, e hidrógeno en la partícula catalítica, los cuales fueron obtenidos mediante la solución aproximada y la solución numérica para un tiempo igual a cero ($\tau = 0$) y a temperatura de 773.15 K. En términos de los parámetros adimensionales, el valor de la

temperatura conduce a un módulo de Thiele de 2.69. Al comparar estas predicciones con los resultados de la solución numérica, se puede observar que los resultados aproximados son excelentes.

La solución aproximada es capaz de predecir los perfiles de concentración para estas condiciones ya que para módulos de Thiele pequeños, los perfiles de concentración para las especies participantes en la reacción principal son prácticamente planos, debido a que el valor de la velocidad de difusión es más significativo que el valor de la velocidad de reacción y al tener un valor pequeño del término cinético el error en las predicciones disminuye, puesto que este término es el que se linealiza.

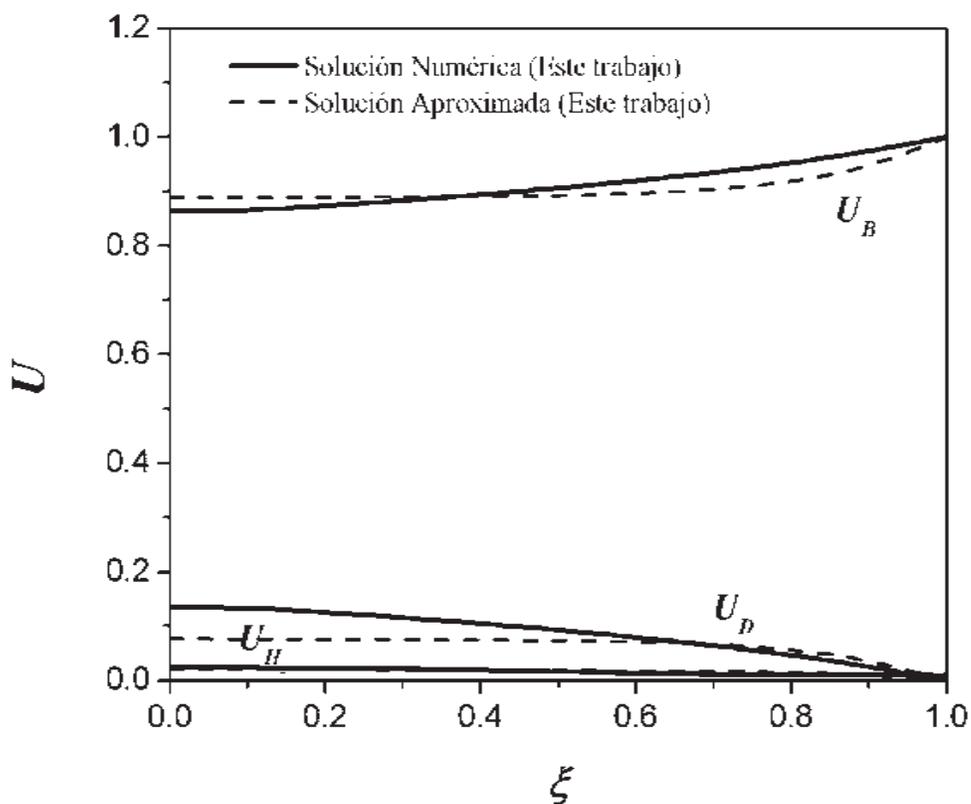


Figura IV.1.1.3-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 0$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).

Ahora se ilustra una comparación de los perfiles de concentración para las especies participantes en la reacción principal, así como para el coque (ver Figura IV.1.1.3-2 y Figura

IV.1.1.3-3), los cuales fueron obtenidos para un tiempo adimensional de $\tau = 2.31$. Al igual que para $\tau = 0$, aquí se encontró que los perfiles de concentración obtenidos con la solución aproximada reproducen los resultados numéricos en todo el radio del catalizador.

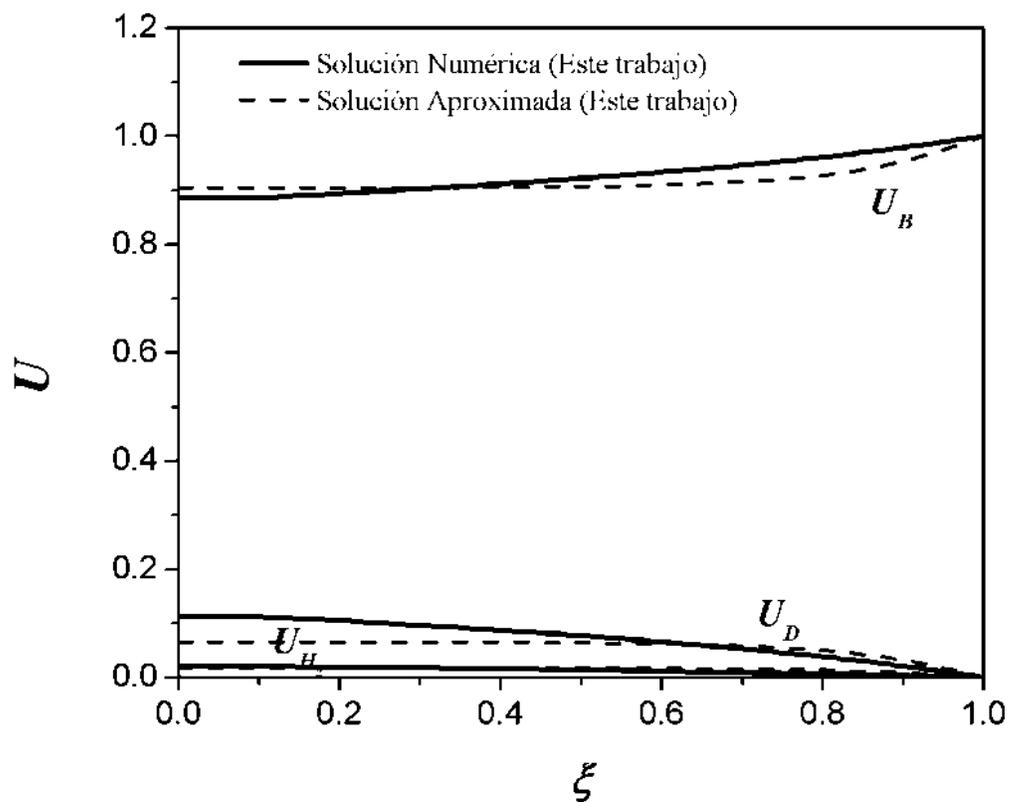


Figura IV.1.1.3-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).

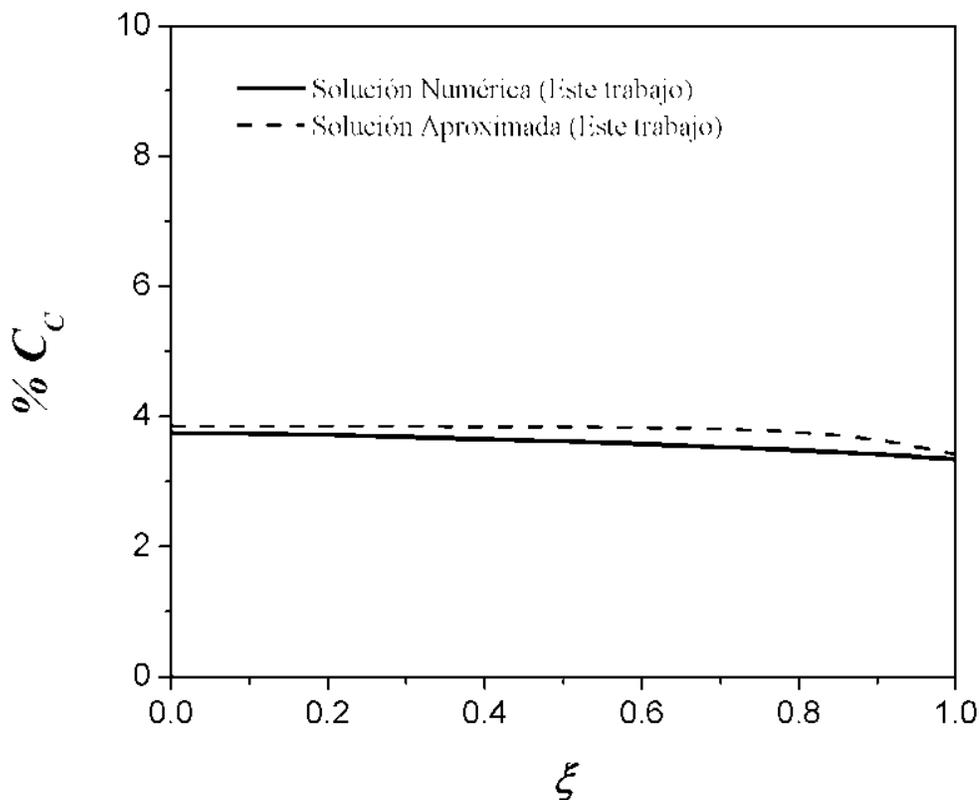


Figura IV.1.1.3-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).

En las siguientes figuras se pueden observar las comparaciones de los resultados obtenidos mediante la solución aproximada y numérica para $\tau = 4.62$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$), (Figuras IV.1.1.3-4 y IV.1.1.3-5). Es fácil observar que las predicciones de los perfiles de concentración son excelentes, las predicciones para el % C_C siguen siendo favorables. También se observa que después de transcurrido $\tau = 4.62$ hay una mayor cantidad de coque depositado sobre el catalizador.

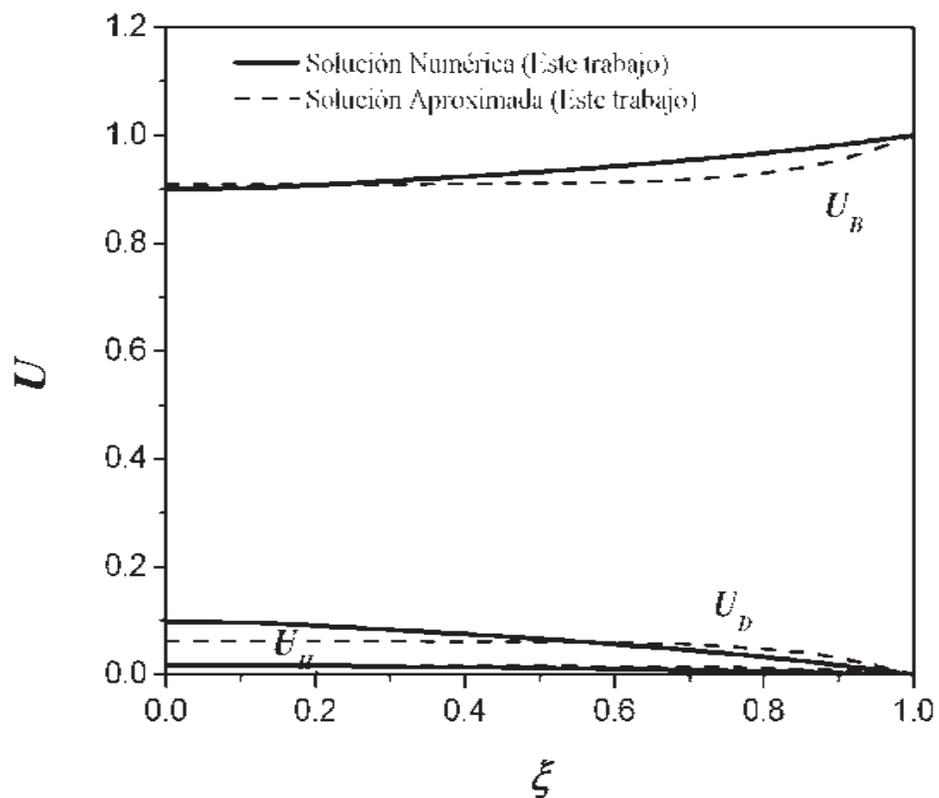


Figura IV.1.1.3-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 4.62$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).

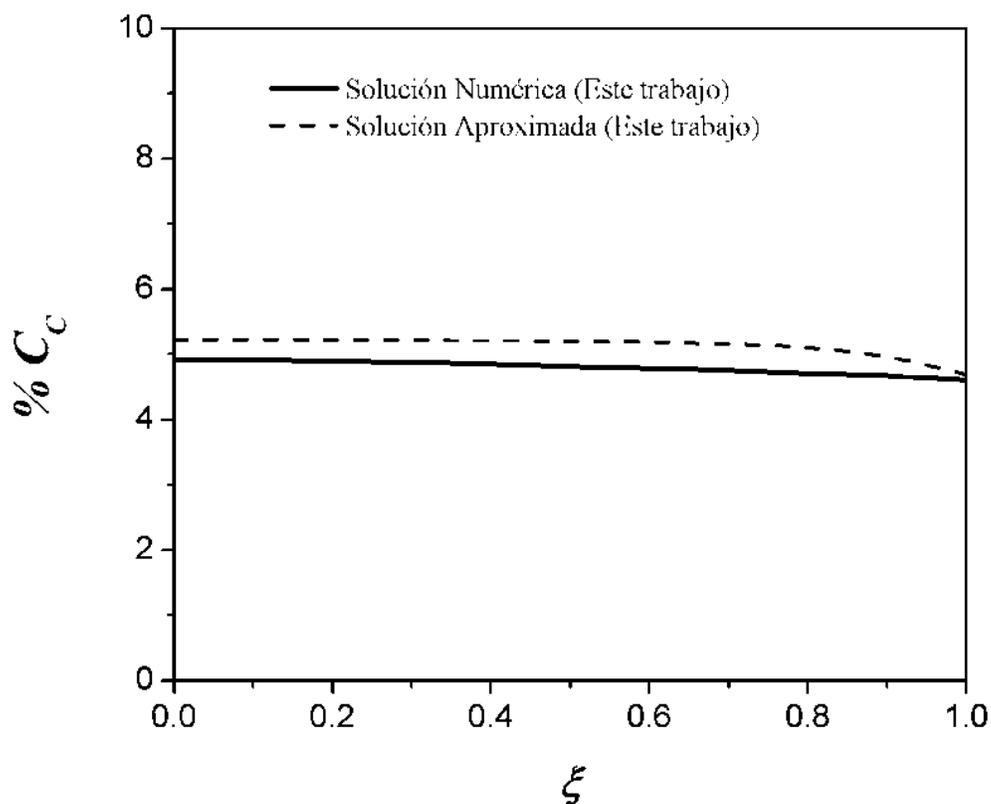


Figura IV.1.1.3-5. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).

De acuerdo a los resultados presentados, se puede observar que la solución aproximada sólo provee resultados satisfactorios para resistencias difusionales intermedias y pequeñas, o lo que es lo mismo, para valores del módulo de Thiele entre $\Phi_0=4.88$ y $\Phi_0=2.69$. Cuando las resistencias difusionales se incrementan ($\Phi_0=8.20$), se observan errores mayores. El incremento en el error ocurre porque un valor grande del módulo de Thiele implica que la reacción es más importante que el proceso de difusión y no se debe de olvidar que el método aproximado linealizó el término de reacción, que originalmente era no lineal.

IV.1.2. Factor de Efectividad

La Tabla IV.1.2-1 muestra la comparación de las predicciones para el Factor de Efectividad obtenidas con la solución aproximada, la solución numérica y las reportadas por Dumez y Froment en ausencia de coque ($\tau = 0$) y para diferentes valores del Módulo de Thiele. Es claro apreciar que, a pesar de que la predicción de los perfiles de concentración no fue buena en todo el intervalo de variación del módulo de Thiele, en la estimación de los factores de efectividad, la solución aproximada sí provee resultados excelentes al compararse con los resultados aproximados reportados por Dumez y Froment (1976).

Tabla IV.1.2-1. Predicciones del factor de efectividad en ausencia de coque ($\tau = 0$).

η	Experimental (Dumez y Froment, 1976)	Numérico (Dumez y Froment, 1976)	Bischoff (Dumez y Froment, 1976)	Solución Numérica (Este trabajo)	Solución Aproximada (Este trabajo)
T=773.15 K $\Phi_0=2.69$	0.334	0.346	0.426	0.368	0.324
T=823.15 K $\Phi_0=4.88$	0.199	0.229	0.282	0.226	0.187
T=872.15 K $\Phi_0=8.20$	0.140	0.135	0.185	0.130	0.113

Los resultados muestran que el error en la estimación del Factor de Efectividad crece al aumentar el Módulo de Thiele, es decir, al aumentar las resistencias difusionales intrapartícula. Sin embargo puede verse que el valor cuantitativo de la predicción puede considerarse aceptable, sobre todo si se compara con el calculado a través del método de Bischoff (Dumez y Froment, 1976).

En la Figura IV.1.2-1 se muestra una comparación de la evolución de los Factores de Efectividad aproximados con los resultados de la solución numérica desarrollada en este trabajo. Aunque es evidente que a medida que el Módulo de Thiele es más grande el error en las predicciones aproximadas se incrementa, se puede observar que las predicciones aproximadas reproducen satisfactoriamente los resultados numéricos para la mayoría de los valores del Módulo de Thiele establecidos. También es importante señalar que el Factor de Efectividad disminuye a medida que tiempo aumenta esto como consecuencia de la desactivación, ya que la cantidad de coque depositado sobre el catalizador aumenta con el paso del tiempo lo que ocasiona una disminución en los sitios activos para que se lleve a cabo la reacción.

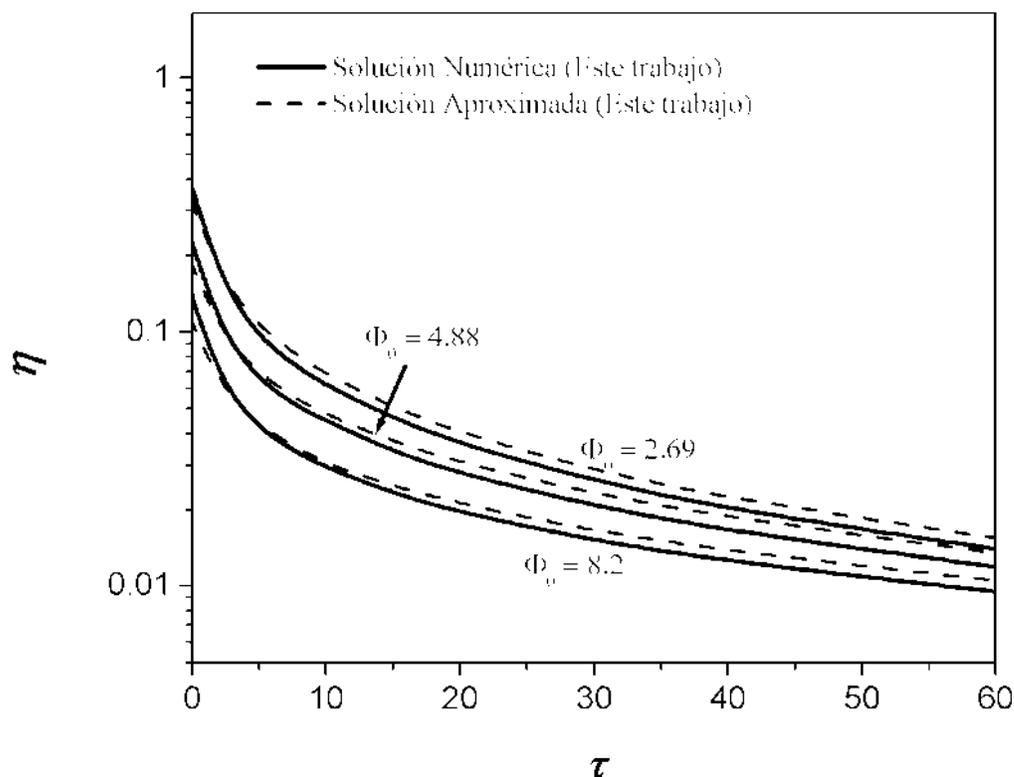


Figura IV.1.2-1. Factores de Efectividad en función del tiempo adimensional (τ) y del Módulo de Thiele (Φ_0).

La Figura IV.1.2.2 muestra la dependencia del Factor de Efectividad respecto al Módulo de Thiele para un tiempo adimensional de $\tau = 4.62$, donde es claro apreciar que la

solución aproximada reproduce satisfactoriamente los resultados numéricos, ya que el Factor de Efectividad disminuye al aumentar el las resistencias difusionales.

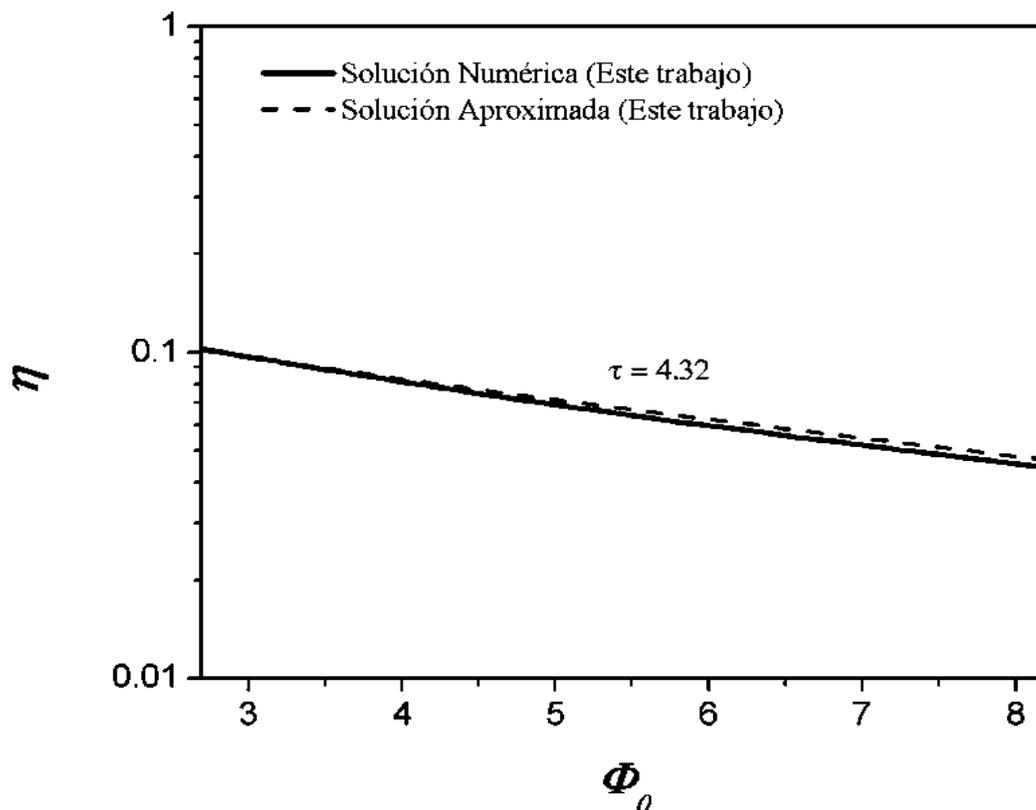


Figura IV.1.2-2. Factores de Efectividad en función del Módulo de Thiele (Φ_0) para $\tau=4.32$.

Es claro verificar que el método aproximado sigue siendo útil para predecir propiedades globales (Morales-Cabrera 2005), y no para propiedades puntuales, tales como los perfiles de concentración, debido a que la linealización que se lleva a cabo no es capaz de predecir la discontinuidad que se genera en los perfiles a consecuencia de las resistencias difusionales a la transferencia de masa.

IV.2. Partícula catalítica rectangular

IV.2.1. Perfiles de concentración

Las siguientes Figuras muestran los resultados obtenidos para los perfiles de concentración dentro de la partícula catalítica con geometría rectangular, estos resultados fueron evaluados considerando diferentes valores para las resistencias difusionales (módulo de Thiele, Φ_0) así como para el tiempo (τ).

IV.2.1.1. Resistencias difusionales grandes

En las Figuras IV.2.1.1-1 a IV.2.1.1-5 se muestran las predicciones de los perfiles de concentración del reactivo y productos de la reacción principal y el coque dentro de la partícula catalítica, considerando $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$) y diferentes valores del tiempo adimensional ($\tau=0, 2.31$ y 4.62).

En la Figura IV.2.1.1-1 se presentan los perfiles de concentración para buteno, butadieno, e hidrógeno en la partícula catalítica, los cuales fueron obtenidos mediante la solución aproximada y la solución numérica desarrollada en este trabajo para un tiempo igual a cero ($\tau = 0$), es decir, sin presencia de coque y a temperatura de 872.15 K. En términos de los parámetros adimensionales, el valor de la temperatura conduce a un módulo de Thiele de 8.20 . Al comparar las predicciones de la solución aproximada con los resultados numéricos se puede observar que exhiben un margen de error considerable y únicamente son satisfactorias cerca de la superficie del catalizador, esto es nuevamente congruente con la metodología empleado en este trabajo porque es la región donde se evalúa la expansión en series de Taylor del término de velocidad de reacción.

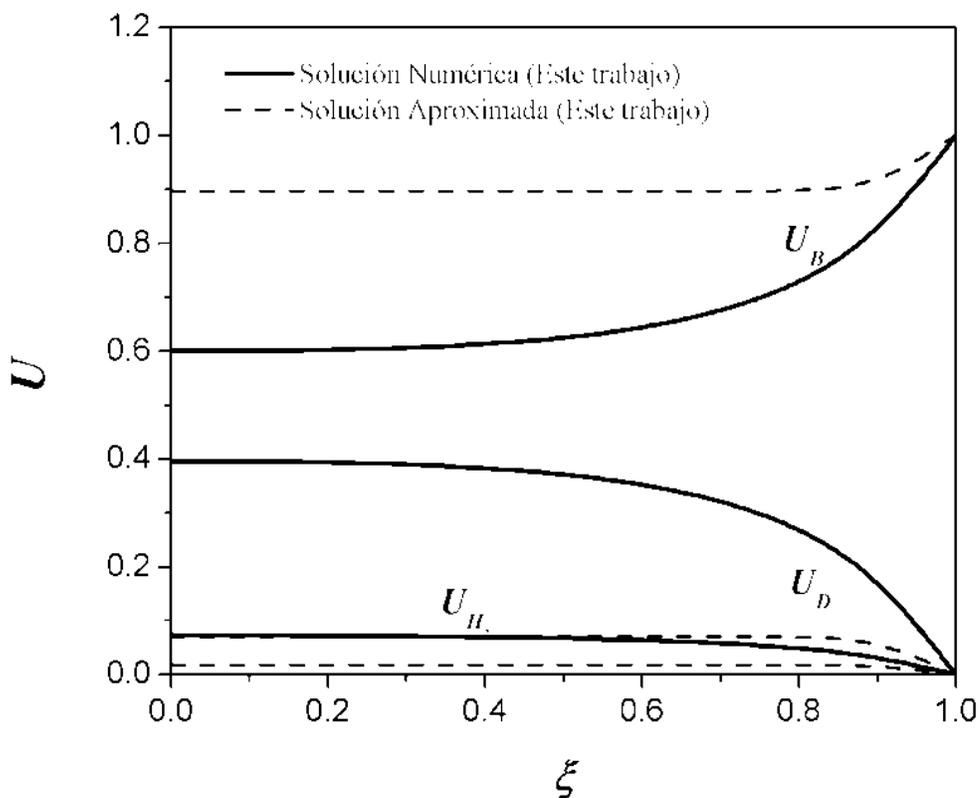


Figura IV.2.1.1-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 0$ y $T = 872.15$ K ($\Phi_0 = 8.2$).

De la misma forma se ilustra una comparación de los perfiles de concentración (ver Figura IV.2.1.1-2) obtenidos por la solución numérica y la solución aproximada para un tiempo adimensional de $\tau = 2.31$. Al igual que para $\tau = 0$, aquí se encontró que los perfiles obtenidos por la solución aproximada solo son factibles en las regiones cercanas a la superficie del catalizador.

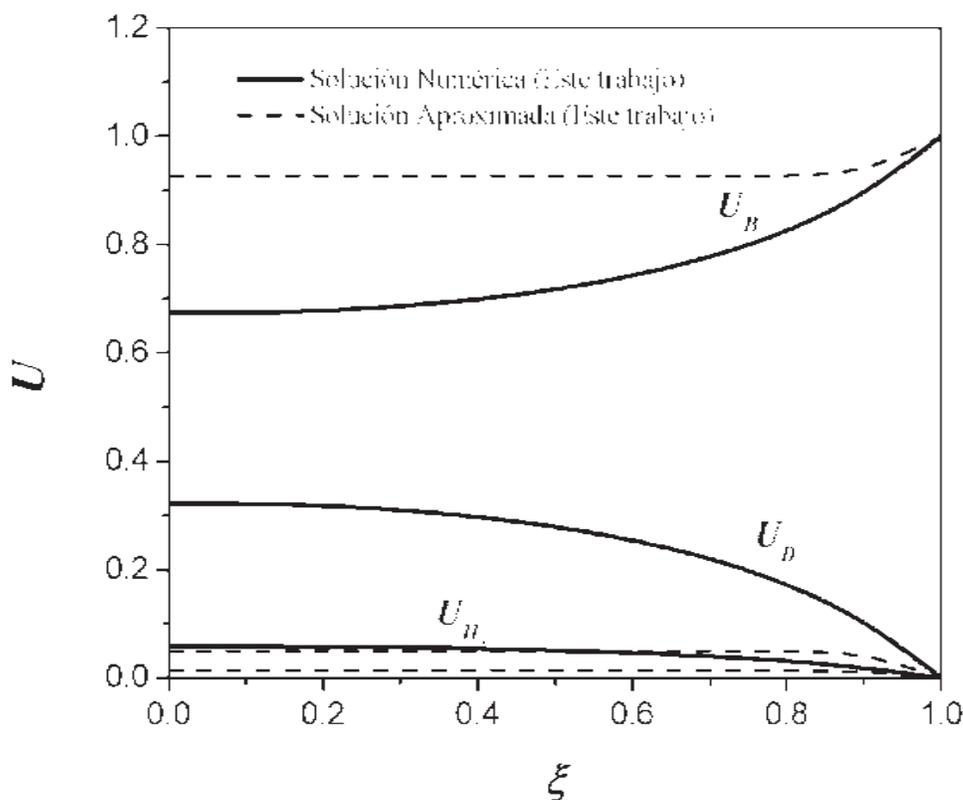


Figura IV.2.1.1-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=2.31$ y $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$).

En la Figura IV.2.1.1-3 se muestra una comparación similar a las anteriormente reportadas pero para el perfil de concentración del coque dentro de la partícula catalítica para un tiempo de $\tau=2.31$ y $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$), donde es claro apreciar que la solución aproximada reproduce satisfactoriamente el perfil obtenido con la solución numérica en todo el dominio del radio de la partícula, es importante destacar que dicho perfil es relativamente plano debido a que como ya se mencionó no existen cambios significativos entre las concentraciones de la superficie y el centro de la partícula catalítica. Esto ocurre por la combinación de ambos mecanismos (desactivación en serie y paralelo) y el efecto que ejerce el hidrógeno (el cual tiene su mayor concentración en el centro) en la inhibición del coque.

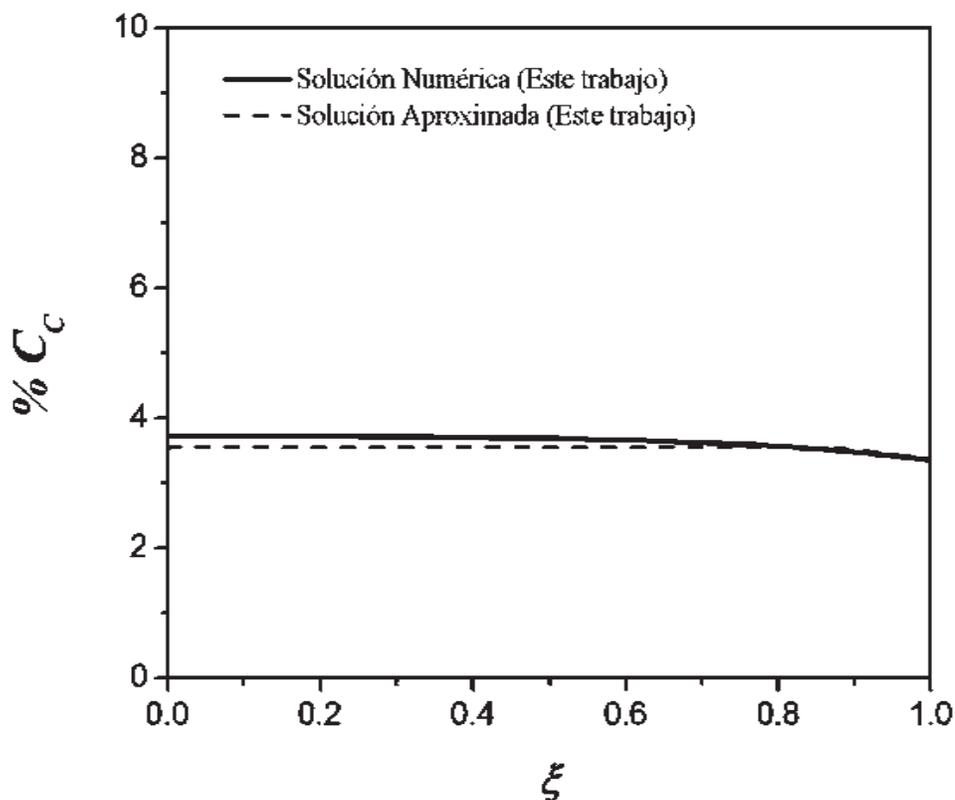


Figura IV.2.1.1-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 872.15$ K ($\Phi_0 = 8.2$).

A continuación se pueden observar la comparación de los resultados obtenidos mediante la solución aproximada y numérica para $\tau = 4.62$ y $T = 872.15$ K ($\Phi_0 = 8.2$), (Figuras IV.2.1.1-4 y IV.2.1.1-5). En estas comparaciones es importante destacar que el error en las predicciones de los perfiles de concentración es menor que las predicciones efectuadas para $\tau = 0$ y $\tau = 2.31$, las predicciones para el % C_C siguen siendo favorables. También se observa que después de transcurrido $\tau = 4.62$ hay mayor cantidad de coque depositado sobre el catalizador, como consecuencia es menor la cantidad de buteno que reacciona y al igual que menor cantidad de butadieno e hidrógeno producidos.

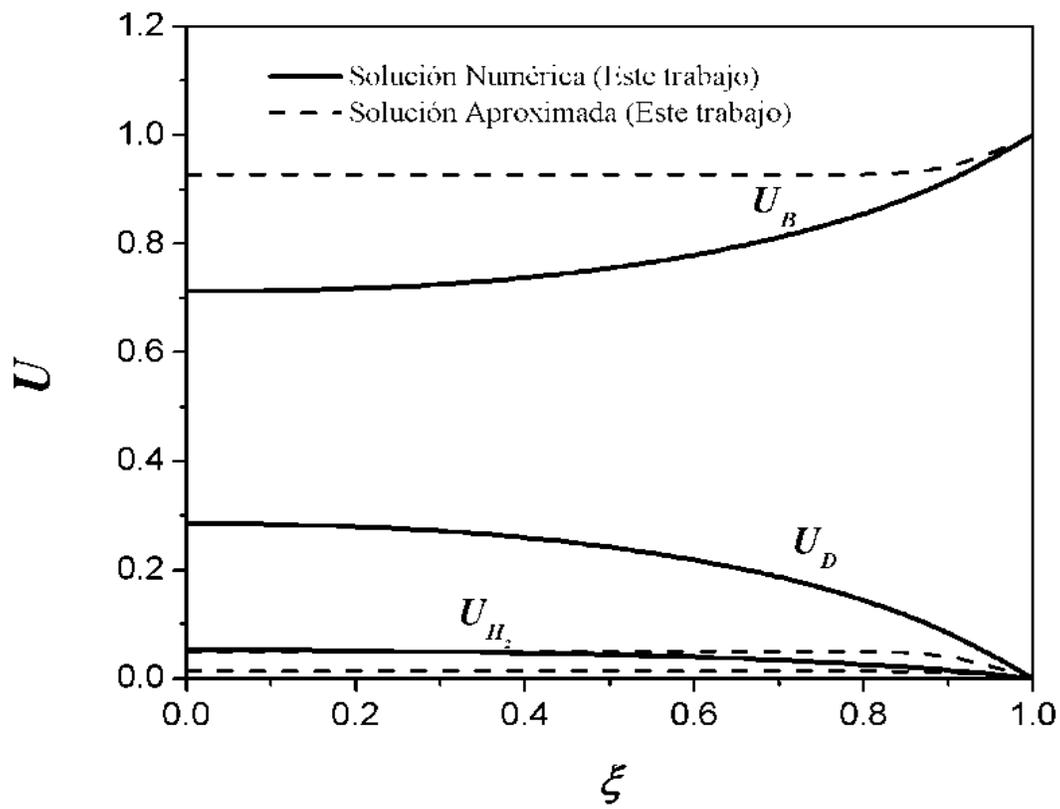


Figura IV.2.1.1-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D), e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$).

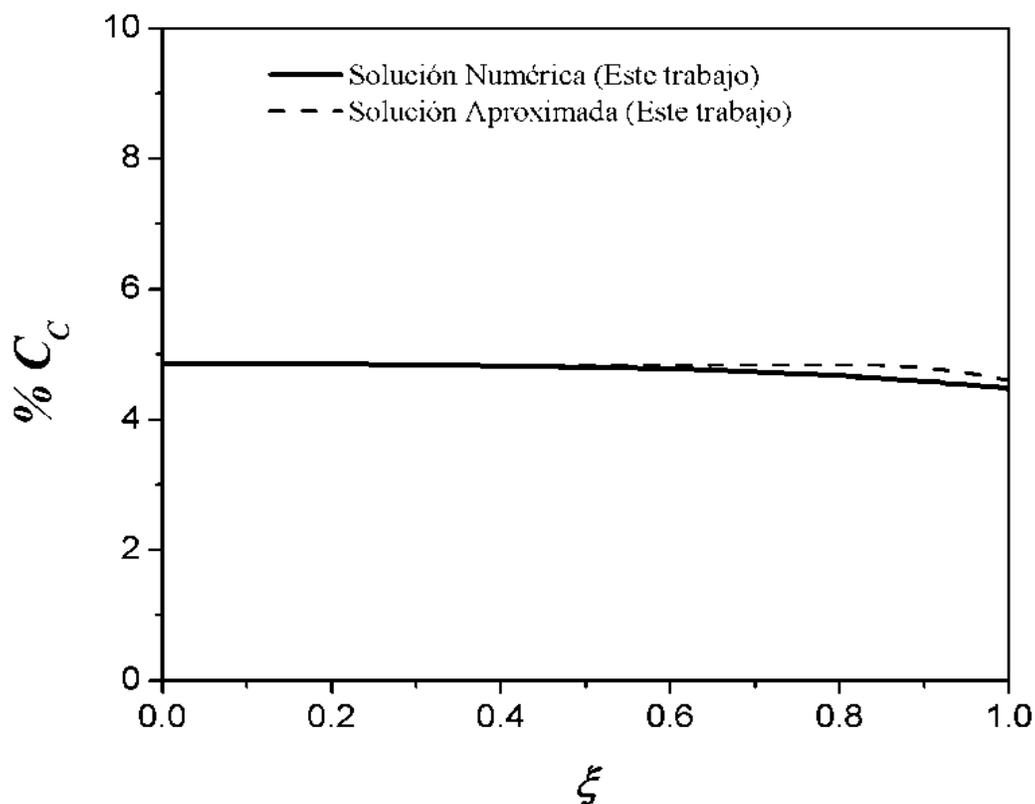


Figura IV.2.1.1-5. Perfil de % C_c depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=872.15$ K ($\Phi_0=8.2$).

De las graficas anteriores se puede destacar que las predicciones aproximadas para el coque (Figuras IV.2.1.1-3 y IV.2.1.1-5) son satisfactorias en todo el dominio del radio de la partícula. Pero, para reactivo y productos de la reacción principal (Figuras IV.2.1.1-1, IV.2.1.1-2 y IV.2.1.1-4) sólo son satisfactorios en la región cercana a la superficie del catalizador.

IV.2.1.2. Resistencias difusionales intermedias

Las Figuras IV.2.1.2-1 a IV.2.1.2-5 muestran las comparaciones de los perfiles de concentración, así como del perfil del coque obtenidos para $\tau = 0, 2.31, 4.62$ y para $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$), donde podemos destacar que el error en las predicciones de los perfiles de concentración disminuye al aumentar el tiempo y al disminuir el Módulo de Thiele, esto al comparar con las graficas obtenidas para $\Phi_0=8.20$.

En la Figura IV.2.1.2-1 se presentan los perfiles de concentración para buteno, butadieno, e hidrógeno en la partícula catalítica, los cuales fueron obtenidos mediante la solución aproximada y la solución numérica desarrollada en este trabajo para un tiempo igual a cero ($\tau = 0$), es decir, sin presencia de coque y a temperatura de 823.15 K. En términos de los parámetros adimensionales, el valor de la temperatura conduce a un módulo de Thiele de 4.88. En esta gráfica es claro observar que las mejores predicciones siguen siendo las cercanas a la superficie del catalizador.

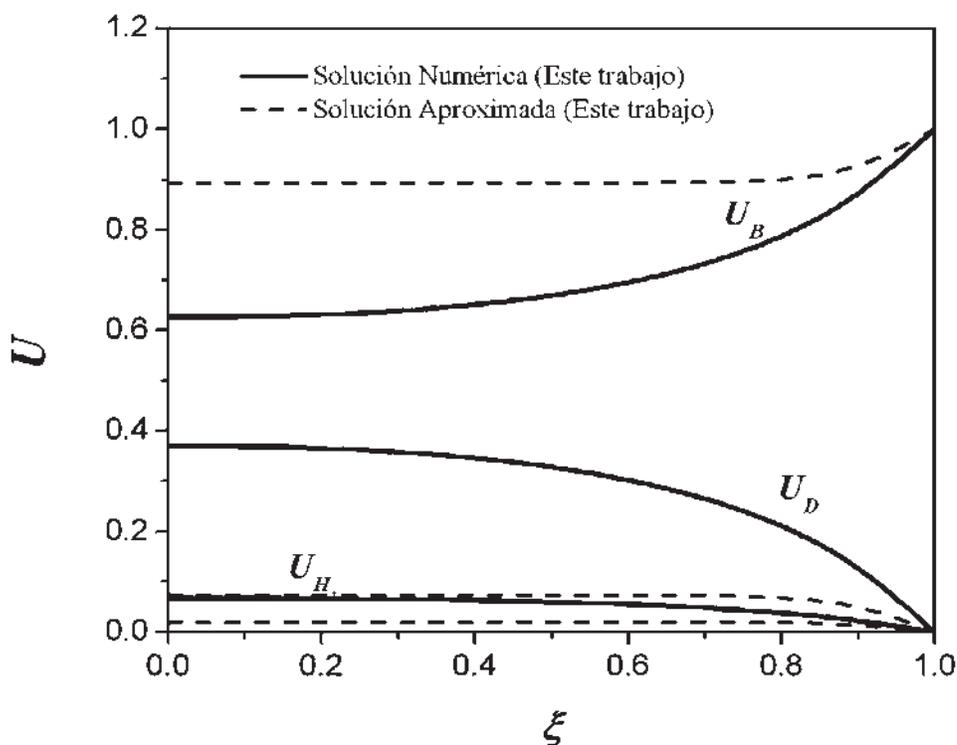


Figura IV.2.1.2-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 0$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).

De la misma manera se ilustra una comparación de los perfiles de concentración para las especies participantes en la reacción principal, así como para el coque (ver Figura IV.2.1.2-2 y Figura IV.2.1.2-3), los cuales fueron obtenidos por la solución numérica y la solución aproximada para un tiempo adimensional de $\tau = 2.31$. Aquí se encontró que el error en las predicciones de la solución aproximada disminuyó, esto comparado con los resultados obtenidos para 8.20, por lo tanto, el margen de error en las predicciones disminuye al disminuir las resistencias difusionales.

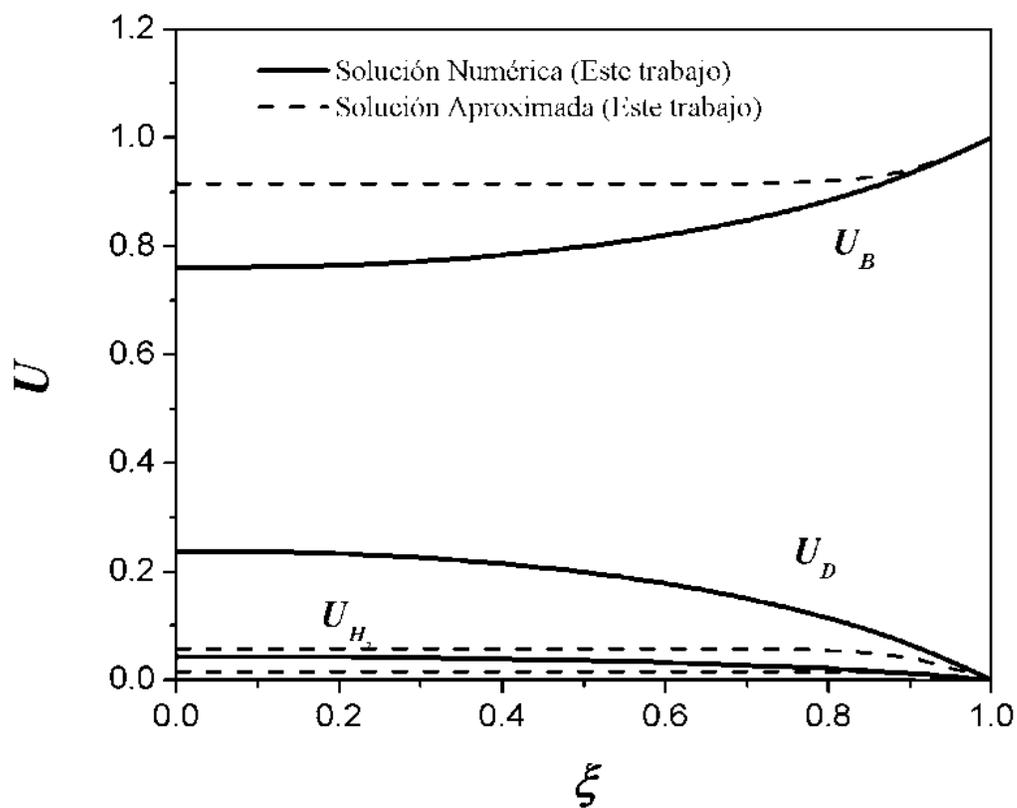


Figura IV.2.1.2-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).

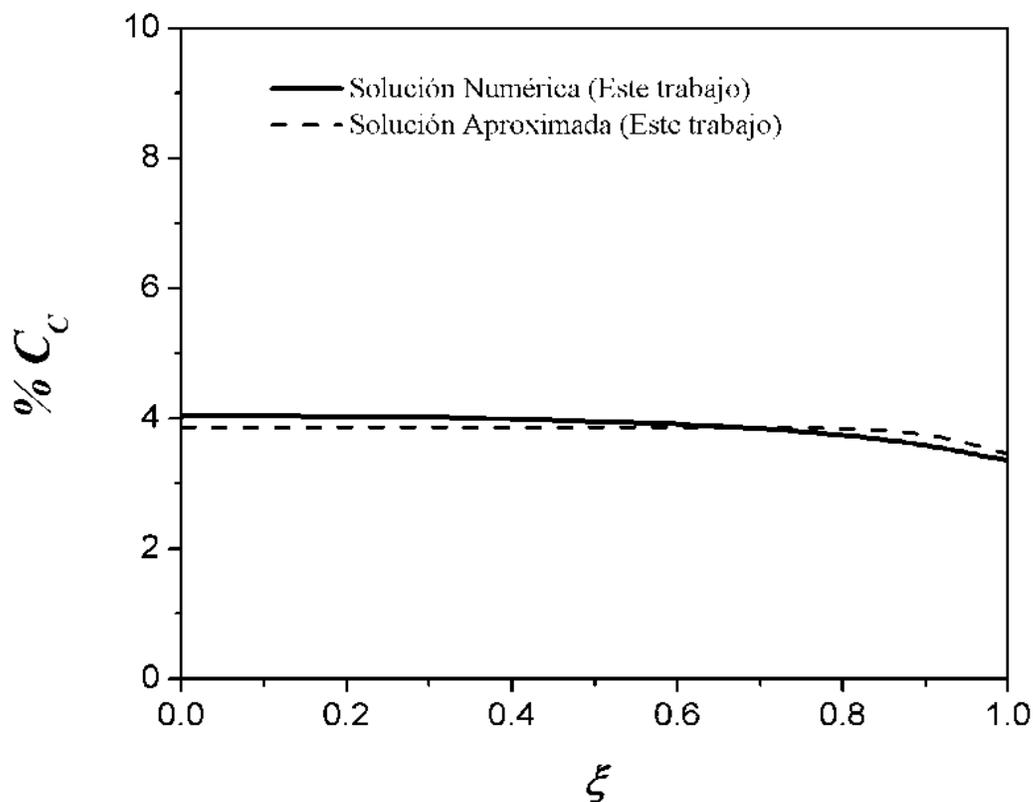


Figura IV.2.1.2-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).

A continuación se pueden observar la comparación de los resultados obtenidos mediante la solución aproximada y numérica para $\tau = 4.62$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$), (Figuras IV.2.1.2-4 y IV.2.1.2-5). Donde es claro apreciar que el error en las predicciones de los perfiles de concentración sigue siendo menor que para las predicciones efectuadas para $\Phi_0 = 8.20$, las predicciones para el % C_C siguen siendo favorables. También se observa que a medida que transcurre el tiempo, aumenta la cantidad de coque depositado en el catalizador.

La disminución en el error ocurre debido a que al disminuir el módulo de Thiele, la velocidad de reacción es más lenta que el proceso de difusión, lo que origina que los reactivos y productos de la reacción principal pueden difundirse con mayor facilidad en todo el dominio del radio de la partícula catalítica y por lo tanto los perfiles de concentración no decaen drásticamente, es decir, que cuando las resistencias difusionales disminuyen los perfiles de concentración son casi planos, y como ya se mencionó, la solución analítica

aproximada linealiza el término cinético, que para este caso su valor no es tan significativo comparado con el término de difusión, lo cual permite que la solución analítica aproximada sea capaz de predecir este tipo de perfiles.

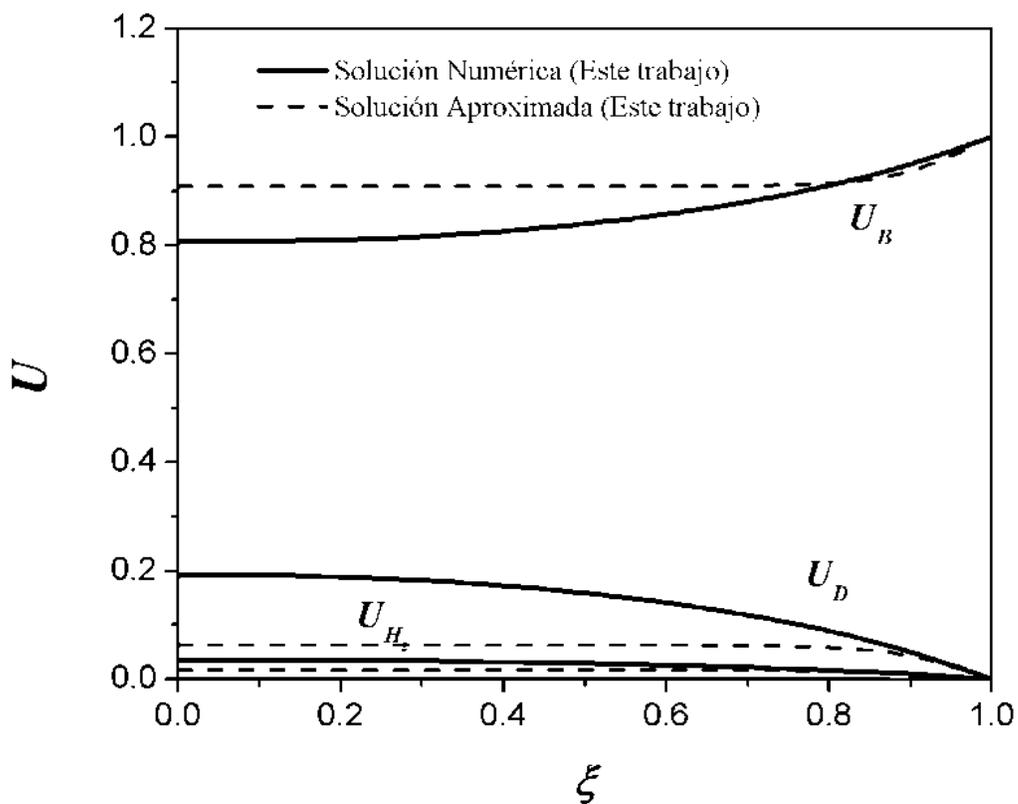


Figura IV.2.1.2-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, $\tau = 4.62$ y $T = 823.15$ K ($\Phi_0 = 4.88$).

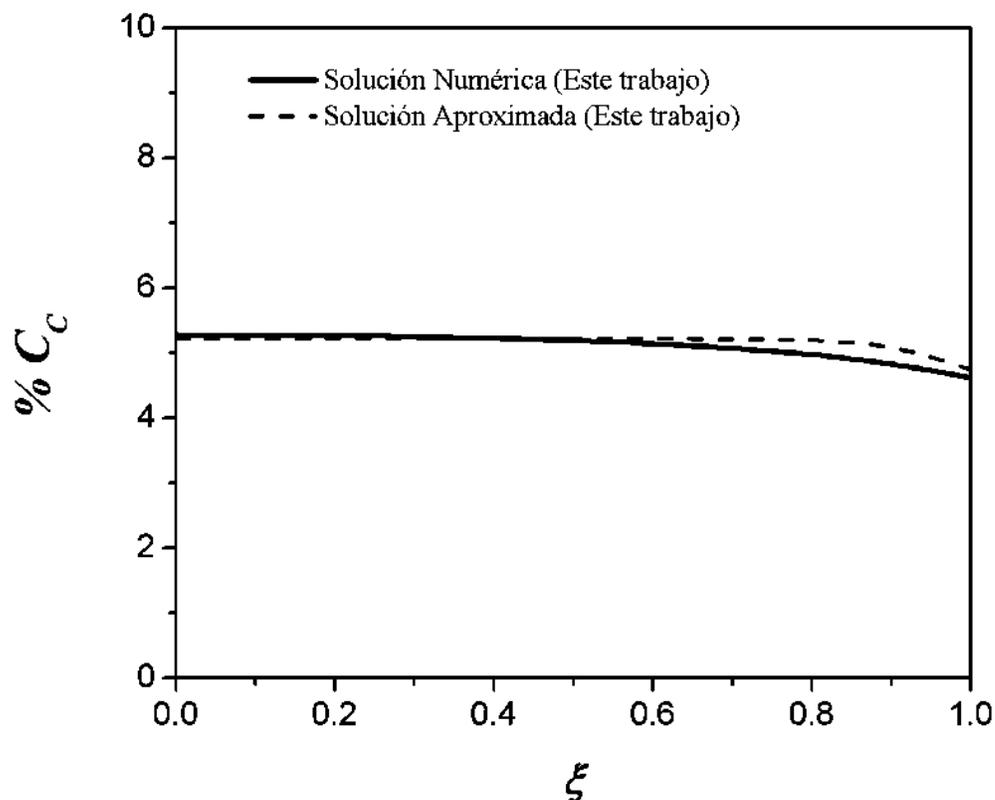


Figura IV.2.1.2-5. Perfil de % C_c depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=823.15$ K ($\Phi_0=4.88$).

IV.2.1.3. Resistencias difusionales pequeñas

A continuación se puede observar (ver Figuras IV.2.1.3-1 a IV.2.1.3-5) las comparaciones de los perfiles de concentración aproximados y numéricos de las especies participantes en la reacción principal, así como del perfil del coque obtenidos para $\tau=0, 2.31, 4.62$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$), de las cuales se destaca que para estas condiciones todas las predicciones obtenidas mediante la solución aproximada son satisfactorias en todo el dominio del radio de la partícula.

En la Figura IV.2.1.3-1 se presentan los perfiles de concentración para buteno, butadieno, e hidrógeno en la partícula catalítica, los cuales fueron obtenidos mediante la solución aproximada y la solución numérica para un tiempo igual a cero ($\tau=0$) y a temperatura de 773.15 K. En términos de los parámetros adimensionales, el valor de la

temperatura conduce a un módulo de Thiele de 2.69. Al comparar estas predicciones con los resultados de la solución numérica, se puede observar que los resultados aproximados son excelentes.

Las predicciones de los perfiles de concentración hechas por la solución aproximada para estas condiciones son satisfactorias gracias a que para módulos de Thiele pequeños, los perfiles de concentración para las especies participantes en la reacción principal son prácticamente planos, debido a que el valor de la velocidad de difusión es más significativo que el valor de la velocidad de reacción y al tener un valor pequeño del término cinético el error en las predicciones disminuye, ya que es precisamente este término el que se linealiza.

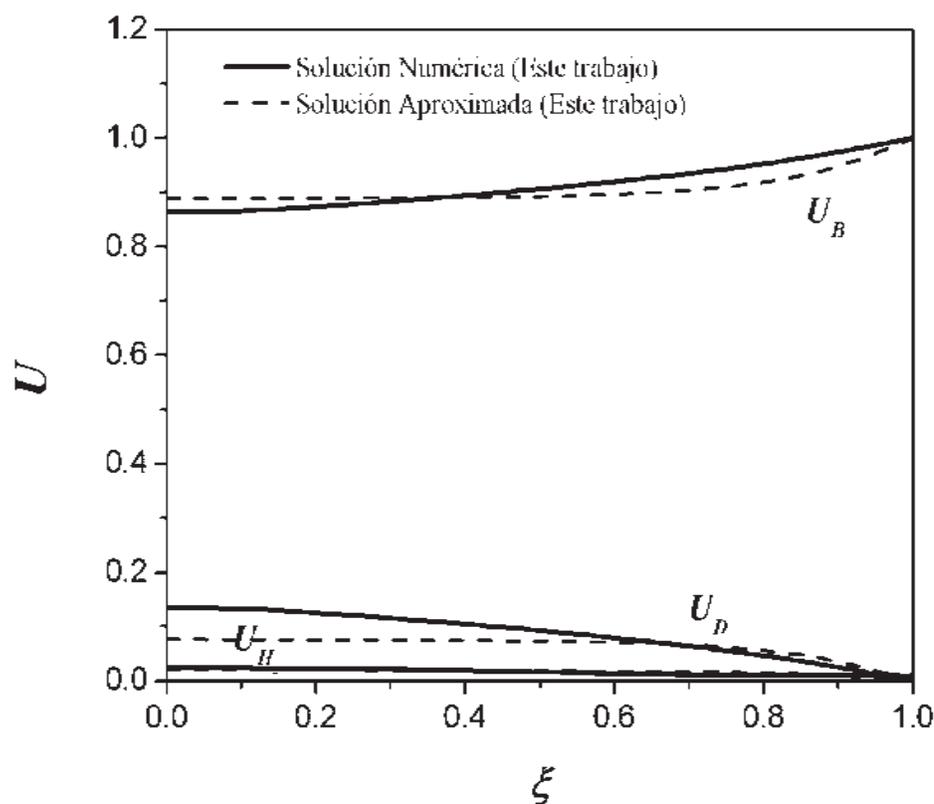


Figura IV.2.1.3-1. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau=0$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).

A continuación se ilustra una comparación de los perfiles de concentración para las especies participantes en la reacción principal, así como para el coque (ver Figura IV.2.1.3-2 y Figura IV.2.1.3-3), los cuales fueron obtenidos para un tiempo adimensional de $\tau=2.31$. Al

igual que para $\tau = 0$, aquí se encontró que los perfiles de concentración obtenidos con la solución aproximada reproducen los resultados numéricos en todo el radio del catalizador.

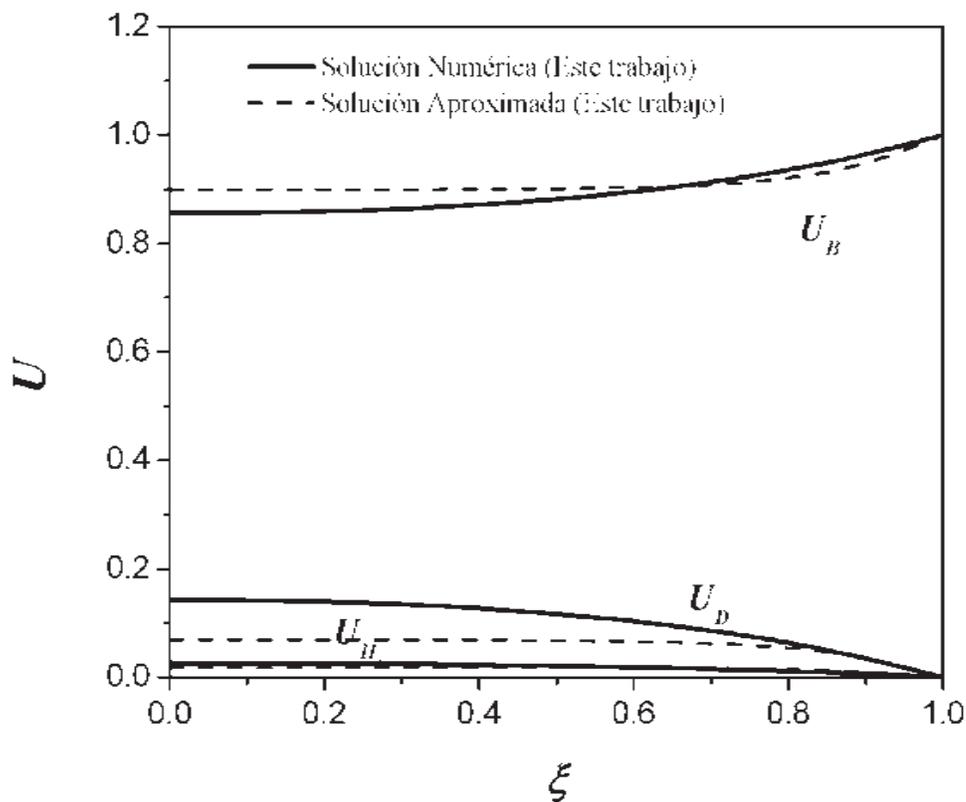


Figura IV.2.1.3-2. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).

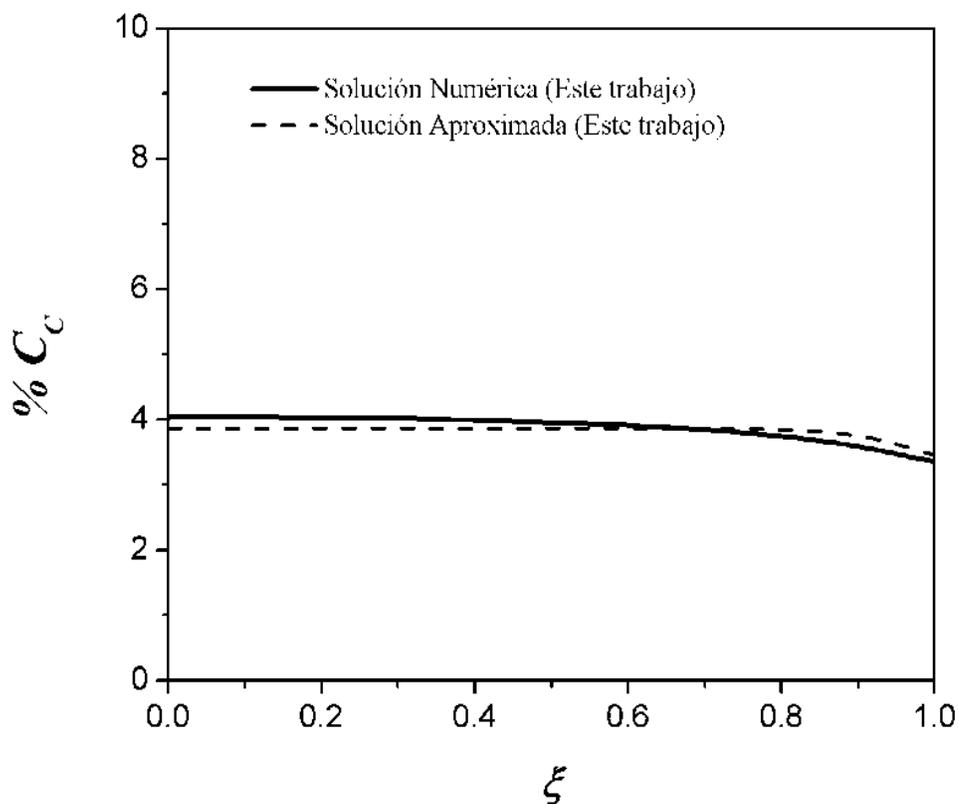


Figura IV.2.1.3-3. Perfil de % C_C depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 2.31$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).

En las siguientes figuras se pueden observar las comparaciones de los resultados obtenidos mediante la solución aproximada y numérica para $\tau = 4.62$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$), (Figuras IV.2.1.3-4 y IV.2.1.3-5). En ellas es claro observar que las predicciones de los perfiles de concentración son excelentes, las predicciones para el % C_C siguen siendo favorables. También se observa que después de transcurrido $\tau = 4.62$ aumenta la cantidad de coque depositado sobre el catalizador.

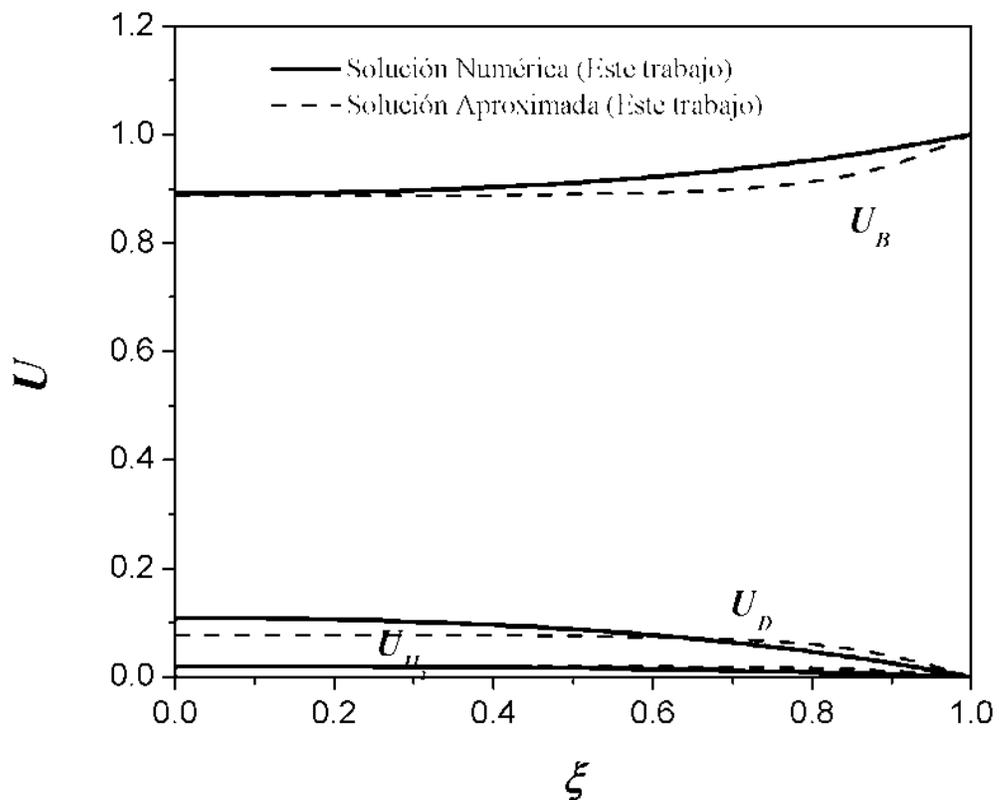


Figura IV.2.1.3-4. Perfiles de Concentración para Buteno (U_B), Butadieno (U_D) e Hidrógeno (U_{H_2}) dentro de la partícula catalítica, para $\tau = 4.62$ y $T = 773.15$ K ($\Phi_0 = 2.69$).

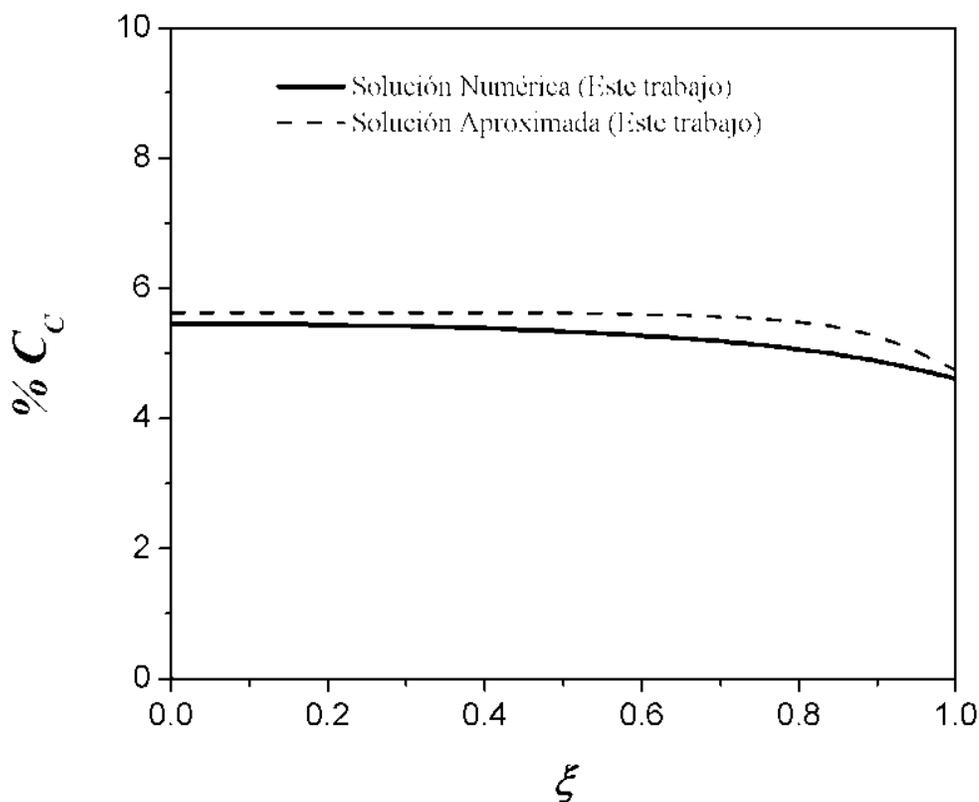


Figura IV.2.1.3-5. Perfil de % C_c depositado dentro de la partícula catalítica, para $\tau=4.62$ y $T=773.15$ K ($\Phi_0=2.69$).

Al igual que para la partícula catalítica esférica, los resultados obtenidos para la partícula rectangular demuestran que el método aproximado puede ser utilizado en casos en los que las resistencias difusionales son intermedias y pequeñas ($\Phi_0=4.88$ y $\Phi_0=2.69$). Además si se comparan los perfiles obtenidos para ambas partículas, se puede notar que los perfiles son muy semejantes para la mayoría de las condiciones establecidas.

IV.2.2. Factor de Efectividad

En la Figura IV.2.2-1 y IV.2.2-2 se muestran las comparaciones de la evolución de los Factores de Efectividad aproximados con los resultados de la solución numérica, en función del tiempo adimensional y del Módulo de Thiele. En estas figuras se puede observar que las predicciones aproximadas reproducen satisfactoriamente los resultados numéricos para la mayoría de los valores del Módulo de Thiele establecidos. Aunque es evidente que a medida que el Módulo de Thiele aumenta el error en las predicciones aproximadas se incrementa. También es importante señalar que el Factor de Efectividad disminuye a medida que el tiempo y el Módulo de Thiele aumentan, esto debido a la desactivación.

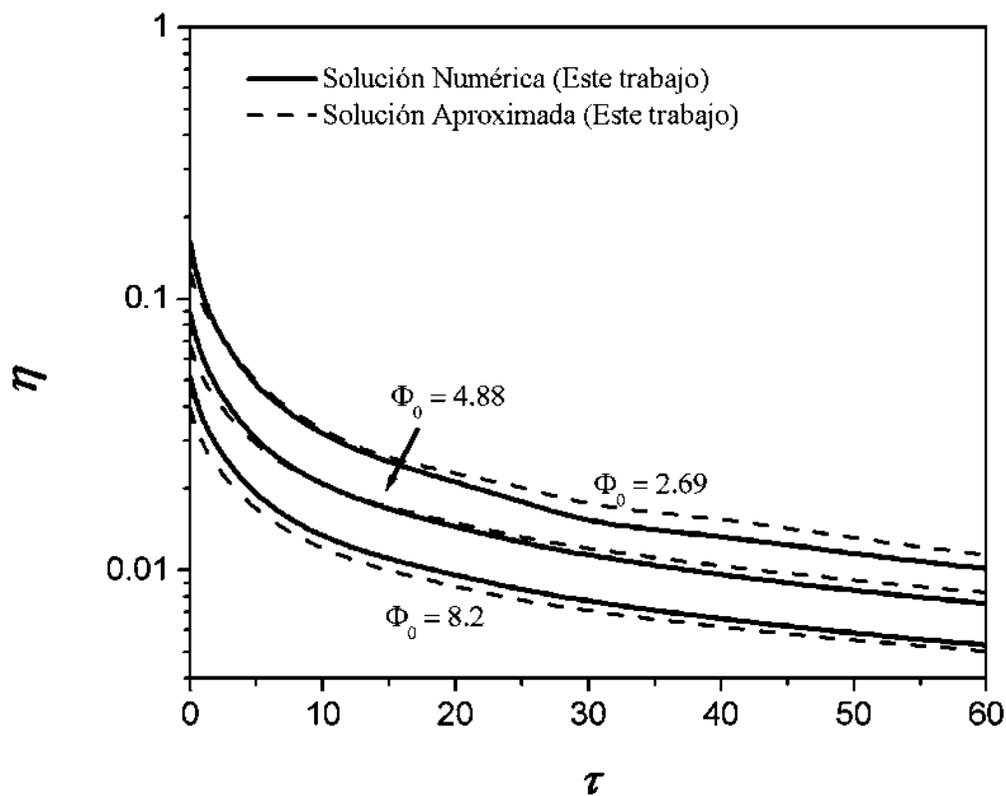


Figura IV.2.2-1. Factores de Efectividad en función del tiempo y del Módulo de Thiele.

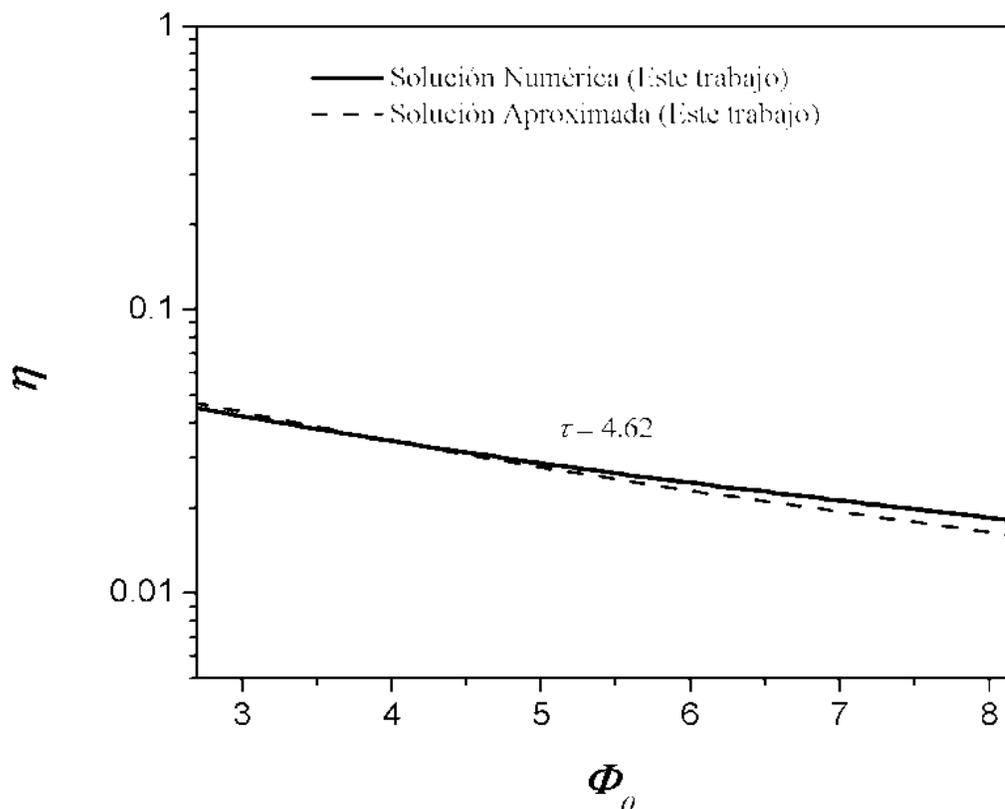


Figura IV.2.2-2. Factores de Efectividad en función del Módulo de Thiele para $\tau=4.62$.

Al comparar los factores de efectividad para ambas geometrías estudiadas (esférica y rectangular) es claro notar que en la partícula catalítica esférica se presentan los factores de efectividad más altos, y esto es para todos valores dados del módulo de Thiele. En base a esto, se puede concluir que para el caso estudiado en este proyecto, la partícula catalítica esférica es la más adecuada para este tipo de proceso. Masamune y Smith (1966) reportaron que en procesos con desactivación por depósitos de coque es conveniente operar con presencia de resistencias difusionales, es decir para valores del módulo de Thiele entre 3 y 5, ya que la actividad del catalizador para estas condiciones y a tiempos grandes no decae rápidamente. En este trabajo, lo anterior puede corroborarse en las figuras IV.1.2-1 y IV.2.2-1.

Finalmente, es importante recordar nuevamente que el método aproximado utilizado en este trabajo sigue siendo útil para predecir propiedades globales (factor de efectividad) y no para propiedades puntuales (perfiles de concentración), debido a que la linealización que

se lleva a cabo no es capaz de predecir la discontinuidad que se genera en los perfiles a consecuencia de las resistencias difusionales a la transferencia de masa. Así como también, es importante resaltar que los errores de las predicciones hechas por el método analítico aproximado son del mismo orden de magnitud para ambas geometrías analizadas.

IV.3. Alcances del Método Analítico Aproximado

En el presente apartado se presenta una discusión acerca de los alcances del método analítico aproximado implementado en este trabajo, esto mediante un análisis de los diferentes casos en los cuales ha sido aplicado y así determinar la capacidad del método y su eficiencia al variar el grado de no linealidad de las expresiones cinéticas.

Analizando los resultados de los casos reportados en la literatura en los cuales se ha implementado el método analítico aproximado considerando diferentes tipos de cinéticas, así como los resultados obtenidos en este proyecto, se puede decir que el método aproximado puede ser fácilmente extendido de problemas con cinéticas sencillas a problemas con cinéticas más complejas. Sin embargo, la eficiencia del método aproximado disminuye al alterarse la no linealidad del término de reacción, como lo reporta por Morales-Cabrera (2004) en su caso de estudio ya que el máximo error de las predicciones aproximadas con respecto a los resultados exactos para el problema donde ocurre una sola reacción fue del 2 % y para el problema donde cuatro reacciones están presentes, el máximo error de las predicciones aproximadas fue del 5 % (Morales-Cabrera, 2004).

El problema de no predecir adecuadamente los perfiles de concentración a números de módulos de Thiele altos no afecta significativamente el cálculo del factor de efectividad, ya que este se relaciona con el flux del componente clave evaluado en la superficie exterior de la partícula catalítica, lugar donde se tiene la mayor precisión en las predicciones de los perfiles de concentración. Es por ello que las predicciones de los factores de efectividad son satisfactorias en todo el intervalo de valores de módulo de Thiele considerados en este trabajo.

Por otro lado, la solución aproximada, provee una forma simple y rápida para calcular el factor de efectividad, así como otros parámetros globales, ya que reduce drásticamente el tiempo de evaluación de los resultados comparado con el tiempo necesario para evaluar la solución numérica y esto fue más evidente cuando el tiempo de proceso se incrementa, esto de acuerdo con lo reportado en la mayoría de los casos de estudio.

De forma general, se puede resumir que la eficiencia del método aproximado disminuye ligeramente a medida que se considera un término de reacción más complejo, pero esta eficiencia también depende de la física del problema. Por ejemplo, en el trabajo desarrollado por Morales-Cabrera (2004 y 2005) se encontró que el método aproximado fue más eficiente para el problema de transporte aumentado que para el problema de difusión y reacción con desactivación por depósito de coque, basándonos en los porcentajes de error de las predicciones aproximadas con respecto a los resultados numéricos.

Además, se ha demostrado que el método aproximado puede ser empleado confiablemente para predecir propiedades globales pero no para predecir perfiles de concentración puesto que en los problemas estudiados con cinéticas más complejas, se observó que es ahí donde se producen las diferencias más significativas entre los resultados aproximados y exactos. Sin embargo, el método aproximado manifiesta importantes ventajas con respecto a las soluciones numéricas, se encontró que para su evaluación se requiere un tiempo de cómputo mucho menor y no presenta problemas de convergencia, es importante resaltar que la magnitud de la diferencia de tiempos no es constante porque depende de las condiciones a evaluar.

CONCLUSIONES

Se desarrolló una solución analítica aproximada para el problema de difusión y reacción (Deshidrogenación de Buteno a Butadieno) con desactivación catalítica por depósito de coque, en condiciones isotérmicas, empleando la metodología desarrollada por Morales-Cabrera y col. (2005), la cual permitió obtener las expresiones para evaluar los perfiles de concentración de reactivos, productos y el coque, así como el factor de efectividad en la partícula catalítica.

También se desarrolló una solución numérica del problema empleando el método de diferencias finitas, en la que se pudo apreciar que reproduce los resultados reportados por Dumez y Froment (1976).

Los perfiles de concentración predichos por la solución analítica aproximada son satisfactorios para $T=823.15\text{ K}$ y $T=773.15\text{ K}$ ($\Phi_0=4.88$ y $\Phi_0=2.69$), es decir cuando las resistencias difusionales son intermedias y pequeñas, esto debido a que la linealización que se lleva a cabo no es capaz de predecir la discontinuidad que se genera en los perfiles a consecuencia de las resistencias difusionales a la transferencia de masa.

El valor del Factor de Efectividad, predicho por el Método analítico aproximado proporciona estimaciones aceptables para cualquier valor del Módulo de Thiele en partículas catalíticas que se modelan con cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood con desactivación por formación de coque e incluso estas estimaciones, a Módulos de Thiele bajos, están más cercanas a los valores experimentales que los valores reportados por Dumez y Froment, 1976 (Numérico y Bischoff), lo cual indica que el método analítico aproximado puede ser una buena alternativa para la evaluación del factor de efectividad en los procesos de difusión y reacción con desactivación por formación de coque.

En este trabajo se pudo confirmar nuevamente, que, a medida que el Módulo de Thiele se incrementa, el método aproximado empleado en este trabajo sigue siendo útil para la predicción de propiedades globales y no propiedades puntuales, como lo son los perfiles de concentración, además, la solución analítica aproximada puede ser aplicada para el estudio de casos más complejos, como lo son los procesos que se modelan con cinéticas no lineales.

PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO

Los resultados mostrados en las secciones anteriores indican, de manera general, que la solución aproximada reproduce satisfactoriamente los resultados para el Factor de Efectividad. Por lo tanto, sería conveniente utilizar la estimación el factor de efectividad aproximado para simular un reactor y predecir conversiones; para analizar el efecto de resistencias difusionales intrapartícula sobre la actividad del catalizador. Sin embargo habría que decidir qué tipo de reactor sería más conveniente estudiar para este tipo de proceso, esto mediante un análisis del tiempo característico de desactivación comparado con los tiempos de reacción y residencia. Como ejemplo, a continuación se plantea el modelo de un reactor de lecho fijo isotérmico.

Modelo de un reactor de lecho fijo isotérmico

El modelo del reactor de lecho fijo propuesto es un reactor de flujo pistón isotérmico (Massamune y Smith, 1966), donde la velocidad de flujo, v_z , a través del área de sección transversal del tubo del reactor se considera constante. La dispersión axial y la resistencia externa a la transferencia de masa alrededor de las partículas catalíticas son despreciables. Por lo tanto, el balance de masa para B en la fase gaseosa, en la cual se introduce el factor de efectividad, está dado por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_B^\gamma}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_B^\gamma}{\partial z} = -\rho_b k_H C_B^\gamma \eta, \quad (1)$$

Sujeta a las condiciones siguientes:

$$\text{a } t = 0, \quad 0 \leq z \leq z_0, \quad C_B^\gamma = 0; \quad (2)$$

$$\text{y en } z = 0, \quad t \geq 0, \quad C_B^\gamma = C_{B0}^\gamma. \quad (3)$$

En el término en el que aparece el factor de efectividad en la ecuación (1), la concentración superficial, C_{BS} , se sustituyó por la concentración del seno del fluido, C_B^γ , debido a que no se consideran resistencias externas a la transferencia de masa.

Ahora bien, el primer término en la ecuación (1) puede considerarse despreciable debido a la suposición de que la reacción principal ocurre de manera más rápida que la reacción de formación de coque (Massamune y Smith, 1966). Por lo tanto, la ecuación simplificada de conservación de materia del reactor flujo pistón, en forma adimensional, es expresada como

$$\frac{\partial U_B^\gamma}{\partial Z} + U_B^\gamma \eta = 0, \quad (4)$$

sujeta a:

$$\text{en } Z = 0, \quad \tau^* \geq 0, \quad U_B^\gamma = 1.0, \quad (5)$$

donde:

$$U_B^\gamma = \frac{C_B^\gamma}{C_{B0}^\gamma} = 1 - x_B, \quad Z = \frac{k_H \rho_B z}{v_z} \quad \text{y} \quad \tau^* = \frac{R_{C0}|_{r=r_p, z=0} t}{C_{CS}^*}. \quad (6)$$

Para predecir conversiones aproximadas en el reactor se deberá emplear la expresión analítica del factor de efectividad descrita por la ecuación (III.2.1.1-5) para el caso de partículas esféricas. Mientras que, para predecir conversiones exactas, el factor de efectividad se deberá calcular con la solución numérica de las ecuaciones del modelo (ecuaciones II.2.3.1-1 y II.2.3.1-2) y esto debe hacerse en cada incremento a lo largo de la dirección axial del reactor.

APÉNDICE A

En esta sección se presentan las expresiones de las derivadas que aparecen en el desarrollo de la solución aproximada.

$$R_H \Big|_{\xi=1} = \frac{\alpha_1(\alpha_3 U_{BS} - \alpha_4 U_{HS} U_{DS})}{\alpha_2(1 + \alpha_5 U_{BS} + \alpha_6 U_{HS} + \alpha_7 U_{DS})^2} * \frac{1}{\alpha_{28}}$$

(A-1)

$$\frac{\partial R_H}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} = \frac{\alpha_1 \alpha_3}{\alpha_2(\alpha_9 + \alpha_5 U_{BS})^2 \alpha_{20}} - \frac{2\alpha_1(\alpha_3 U_{BS} - \alpha_8) \alpha_5}{\alpha_2(\alpha_9 + \alpha_5 U_{BS})^3 \alpha_{20}} - \frac{\alpha_1(\alpha_3 U_{BS} - \alpha_8) \alpha_{17} U_{BS}^{n_{CB}} n_{CB} \tau}{\alpha_2(\alpha_9 + \alpha_5 U_{BS})^2 \alpha_{20}^2 U_{BS} \alpha_{19}}$$

(A-2)

$$\frac{\partial R_H}{\partial U_D} \Big|_{\xi=1} = -\frac{\alpha_1 \alpha_{11}}{\alpha_2(\alpha_{12} + \alpha_7 U_{DS})^2 \alpha_{25}} - \frac{2\alpha_1(\alpha_{10} - \alpha_{11} U_{DS}) \alpha_7}{\alpha_2(\alpha_{12} + \alpha_7 U_{DS})^3 \alpha_{25}} - \frac{\alpha_1(\alpha_{10} - \alpha_{11} U_{DS}) \alpha_{22} U_{DS}^{n_{CD}} n_{CD} \tau}{\alpha_2(\alpha_{12} + \alpha_7 U_{DS})^2 \alpha_{25}^2 U_{DS} \alpha_{19}}$$

(A-3)

$$\frac{\partial R_H}{\partial U_H} \Big|_{\xi=1} = -\frac{\alpha_1 \alpha_{13}}{\alpha_2(\alpha_{14} + \alpha_6 U_{HS})^2 \alpha_{26}} - \frac{2\alpha_1(\alpha_{10} - \alpha_{13} U_{HS}) \alpha_6}{\alpha_2(\alpha_{14} + \alpha_6 U_{HS})^3 \alpha_{26}} - \frac{\alpha_1(\alpha_{10} - \alpha_{13} U_{HS}) \alpha_6 \alpha_{23} \alpha_{24} \tau}{\alpha_2(\alpha_{14} + \alpha_6 U_{HS})^2 \alpha_{26}^2 (1 + \alpha_{24} \sqrt{U_{HS}})^3 \sqrt{U_{HS}}}$$

(A-4)

Aquí:

$$\alpha_1 = 1 + K_B R_g TC_{BS} + K_H R_g TC_{HS} + K_D R_g TC_{DS}$$

(A-5)

$$\alpha_2 = R_g TC_{BS} - R_g^2 T^2 C_{HS} C_{DS} / K$$

(A-6)

$$\alpha_3 = R_g TC_{BS}$$

(A-7)

$$\alpha_4 = R_g TC_{BS} - R_g^2 T^2 C_{BS}^2 / K$$

(A-8)

$$\alpha_5 = K_B R_g TC_{BS}$$

(A-9)

$$\alpha_6 = K_H R_g TC_{BS}$$

(A-10)

$$\alpha_7 = K_D R_g TC_{BS}$$

(A-11)

$$\alpha_8 = \alpha_4 U_{HS} U_{DS}$$

$$(A-12) \quad \alpha_9 = 1 + \alpha_6 U_{HS} + \alpha_7 U_{DS}$$

(A-13)

$$\alpha_{10} = \alpha_3 U_{BS}$$

(A-14)

$$\alpha_{11} = \alpha_4 U_{HS}$$

(A-15)

$$\alpha_{12} = 1 + \alpha_5 U_{BS} + \alpha_6 U_{HS}$$

(A-16)

$$\alpha_{13} = \alpha_4 U_{DS}$$

(A-17)

$$\alpha_{14} = 1 + \alpha_5 U_{BS} + \alpha_7 U_{DS}$$

(A-18)

$$\alpha_{15} = \alpha_4 U_{HS} U_{DS}$$

(A-19)

$$\alpha_{16} = 1 + \alpha_5 U_{BS} + \alpha_7 U_{HS} + \alpha_7 U_{DS}$$

(A-20)

$$\alpha_{17} = k_{CB}^0 (R_g TC_{BS})^{n_{CB}}$$

(A-21)

$$\alpha_{18} = k_{CD}^0 (R_g TC_{BS} U_{DS})^{n_{CD}}$$

(A-22)

$$\alpha_{19} = (1 + K_{CH} \sqrt{R_g TC_{BS} U_{HS}})^2$$

(A-23)

$$\alpha_{20} = 1 + \frac{(\alpha_{17} U_{BS}^{n_{CB}} + \alpha_8) \tau}{\alpha_{19}}$$

(A-24)

$$\alpha_{21} = k_{CB}^0 (R_g TC_{BS} U_{BS})^{n_{CB}}$$

(A-25)

$$\alpha_{22} = k_{CD}^0 (R_g TC_{BS})^{n_{CD}}$$

(A-26)

$$\alpha_{23} = \alpha_{20} + \alpha_{21} U_{DS}^{n_{CD}}$$

(A-27)

$$\alpha_{24} = K_{CH} \sqrt{R_g TC_{BS}}$$

(A-28)

$$\alpha_{25} = 1 + \frac{(\alpha_{21} + \alpha_{22} U_{DS}^{n_{CD}}) \tau}{\alpha_{19}}$$

(A-29)

$$\alpha_{26} = 1 + \frac{\alpha_{23} \tau}{(1 + \alpha_{24} \sqrt{U_{HS}})^2}$$

(A-30)

BIBLIOGRAFÍA

- **Calvin HB, 2001**, “Mechanisms of Catalyst Deactivation”, Applied Catalysis A: General, 212, 17-60.
- **Chu C, 1968**, “Effect of Adsorption on Fouling of Catalyst Pellets”, Ind. Eng. Chem. Fundam., 7, 509-514.
- **Cordero-Sánchez ME, 2002**, Tesis de Maestría, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México, D. F.
- **Tang D, Kern C, Jess A, 2004**, “Influence of chemical reaction rate, diffusion and pore structure on the regeneration of a coked Al_2O_3 -catalyst”, Applied Catalysis A: General, 272, 187-199.
- **De Pauw RP, Froment GF, 1975**, “Deactivation of a platinum reforming catalyst in a tubular reactor”, Ind. Chem. Eng. Sci., 30, 789-801.
- **Do DD, Welland RH, 1981**, “Deactivation of Single Catalyst Particles at Large Thiele Modulus. Travelling Wave Solutions”, Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 48-54.
- **Dumez FJ, Froment GF, 1976**, “Dehydrogenation of 1-Buteno into Butadiene. Kinetics, Catalyst Coking, and Reactor Design”, Ind. Eng. Chem., 15, 291-301.
- **Froment GF, Bischoff KB, 1961**, “Non-steady State Behaviour of Fixed Bed Catalytic Reactors Due to Catalyst Fouling”, Chem. Eng. Sci., 13, 189-201.
- **Froment GF y Bischoff K B, 1962**, “Kinetic data and product distributions from fixed bed catalytic reactors subject to catalyst fouling”, Chem. Eng. Sci., 17, 105-114.
- **Froment GF, 2001**, “Modelling Catalyst Deactivation”, Applied Catalysis A: General, 212, 117–128.
- **García D, García A, Santos A, 2006**, “Modelling Coke Formation and Deactivation in a FCCU”, Applied Catalysis A: General, 303, 245-250.
- **Gottifredi JC, Froment GF, 1997**, “A Semi-analytical Solution for Concentration Profiles Inside a Catalyst Particle in the Presence of Coke Formation”, Chem. Eng. Sci., 52, 1883-1891.
- **Hatcher JW, 1985**, “Cracking Catalyst Deactivation Models”, Ind. Eng. Chem., 24, 10-15.
- **Hughes R, 1984**, “Deactivation of catalysts”, Primera Edición, Academic Press: New York, Capítulo 1.

-
- **Jiménez-García G, Aguilar R, León-Becerril E, Maya-Yescas R, 2009** (in press), “Tracking Catalyst Activity During Fluidized-bed Catalytic Cracking”, MCCRE Special Issue.
 - **Kam KT, Ramachandran A, Hughes R, 1975**, “Isothermal Fouling of Catalyst Pellets”, *J. Catal.*, 38, 283-293.
 - **Khang SJ, Levenspiel O, 1973**, “The Suitability of an nth-order Rate Form to Represent Deactivating Catalyst Pellets”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12, 185-190.
 - **Krishnaswamy S, Kittrell JR, 1981**, “Diffusional Influences on Deactivation Rates”, *AICHE J.*, 27, 120-124.
 - **Krishna S, Kittrell JR, 1990**, “Reactor Analysis with Diffusion-limited, Concentration-Dependent Deactivation”, *AICHE J.*, 36, 779-783.
 - **Levenspiel O, 1972**, “Chemical Reaction Engineering”, Segunda Edición, John Wiley, New York, Capítulo 15.
 - **Lie B, Himmelblau D, 2000**, “Catalyst Deactivation: Control Relevance of Model Assumptions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1242-1248.
 - **Marroquín de la Rosa JO, Viveros-Garcia T, Ochoa-Tapia JA, 1998**, “Evaluation of Isothermal Effectiveness Factors for Nonlinear Kinetics Using an Approximate Method”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3780-3781.
 - **Masamune S, Smith JM, 1966**, “Performance of Fouled Catalyst Pellets”, *AICHE J.*, 12, 384-394.
 - **Morales-Cabrera MA, 2000**, “Factores de Mejora en Membranas Líquidas”, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
 - **Morales-Cabrera, MA, Pérez-Cisneros, E. S. y Ochoa-Tapia, J. A., 2002**, “Approximate method for the solution of facilitated transport problems in liquid membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 18, 4626-4631.
 - **Morales-Cabrera MA, 2004**, “Alcances de un método aproximado para la solución de problemas de transporte y reacción”, Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
 - **Morales-Cabrera MA, Marroquín de la Rosa JO, Viveros-Garcia T, Ochoa-Tapia JA, 2005**, “An Approximate Analytical Solution for the Diffusion and Reaction Problem in a Catalyst Pellet in the Presence of Coke Formation”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, 1-16.

- **Muhammad HJ, Kam KT, 1996**, “Modelling and Experimental Studies of Coking in a Structured Catalyst”, Chem. Eng. Sci., 51, 2939-2944.
- **Navarro CFJ, 2000**, “Análisis de Procesos de Desactivación Catalítica que Presentan Actividad Residual”, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- **Ochoa-Tapia JA, Valdés-Parada FJ, Alvarez-Ramirez JJ, 2005**, “Short-Cut Method for the Estimation of Isothermal Effectiveness Factors”, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 3947-3953.
- **Ozawa I, Bischoff KB, 1968**, “Coke formation kinetics on silica-alumina catalyst”, Ind. Eng. Chem. PDD, 7, 67-71.
- **Reid, Sherwood, 1958**, “The properties of gases and liquids”, McGraw-Hill, New York, Capítulo 11.
- **Sagara M, 1967**, “Effect of Nonisothermal Operation on Catalyst Fouling”, AICHE J., 13, 1226-1229.
- **Sandelin F, Salmi T, Yu MD, 2006**, “Dynamic Modeling of Catalyst Deactivation in Fixed-Bed Reactors: Skeletal Isomerization of 1-Pentene on Ferrierite”, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 558-566.
- **Smith JM, 1997**, “Ingeniería de la Cinética Química”, 10^a reimpresión, Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V., México, Capítulo 11.
- **Suhonen S, 2002**, “Ageing Induced Effects on Noble Metal Oxides on Exhaust Catalyst Studied by Photoelectron Spectroscopy”, Tesis Doctoral de la Tampere University of Technology.
- **Szépe S, Levenspiel O, 1968**, “Optimal Temperature Policies for Reactors Subject to Catalyst Deactivation—I Batch Reactor”, Chem. Eng. Sci., 23, 881–894.
- **Valdés-Parada FJ, Álvarez-Ramírez JJ, Marroquín de la Rosa JO, Ochoa-Tapia JA, 2006**, “An Improved Short-Cut Method for Effectiveness Factor Estimation”, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 1542-1547.
- **Voorhies A, 1945**, “Carbon Formation in Catalytic Cracking”, Ind. Eng. Chem., 37, 3.
- **Weekman VW, Nace DM, 1970**, "Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving and Fluid Bed Reactors", AICHE J., 16, 397-404.