

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Ingeniería de Procesos e Hidráulica

**“ANÁLISIS DE PROCESOS DE
DESACTIVACIÓN CATALÍTICA QUE
PRESENTAN ACTIVIDAD RESIDUAL”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)
PRESENTA

Francisco Javier Navarro Campos



Asesor: Dr. Gustavo A. Fuentes Z.

México, D.F.

Junio del 2000

AGRADECIMIENTOS

A DIOS:

Por tanto y tan bueno que me ha dado.

A la Memoria de mis Padres:

Don Fernando Navarro Valera

Doña Josefina Campos Valenzuela de Navarro

De quienes tanto recibí.

A mis hermanos:

**Ma. del Refugio
Ramón Alfredo
Blanca Josefina
Hugo Fernando
Florencio Eloy (+)
Jesús Adán (+)
Eva Acacia
Jorge Luis
Ma. del Socorro**

Por su apoyo y sobre todo, por ser el Calor de Nuestro Casa Paterna.

**A mi Esposa Josefina con Amor por su Comprensión, Optimismo y Apoyo
en los momentos de desaliento y sobre muchas cosas, por Nuestros Hijos:
Beto, Aarón, Javier y Lupita. Gracias.**

Al Tecnológico de Durango, por los apoyos moral y económico recibidos, que me permitieron hacer los estudios de maestría. Y de manera muy particular al C. Ing. Don Luis Rosales C. y al Ing. Jesús Ruvalcaba G., Director y Subdirector del Plantel, respectivamente, en la época en la que tuvieron a bien otorgarme su confianza en la tarea de la realización de los estudios que ahora concluyen.

Al Ing. Félix Mar A., mi querido y respetado (aunque muchas veces incomprendido) Maestro: Para Usted unas palabras muy especiales y sinceras:

Aquí tiene una sencilla muestra de los frutos de sus Enseñanzas.

Gracias, Maestro.

Un especial reconocimiento al Dr. Gustavo A. Fuentes Z., director de la tesis, quien realmente merece los créditos de este trabajo, si alguno hubiere. Los errores son responsabilidad mía.

A Todos mis Maestros en la Universidad Autónoma Metropolitana. Gracias.

A mis compañeros de la Maestría;

Margarita Teutli L.

Agustín Pérez Ricárdez

Leonardo Rejón G.

quienes no solo fueron compañeros, son Verdaderos Amigos.

En fin, a Todas las personas que de una manera u otra contribuyeron para la realización de este trabajo y a quienes no nombro explícitamente, por descuido o por tontería, les pido: Por Favor, no se sientan ofendidos, siempre tendrán mi Gratitud.

Resumen

En este trabajo se analizan los efectos que la desactivación catalítica ejerce sobre los parámetros cinéticos y de desactivación tomando en consideración el hecho de que la actividad de los catalizadores sólidos no necesariamente decae hasta cero. Desde esta perspectiva, se emplea el modelo de reactor pseudohomogéneo con la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia (EGLP) para describir el comportamiento de catalizadores mediante la inclusión explícita de la actividad en estado estacionario o residual.

Se tomaron los datos de varios estudios publicados en la literatura especializada en los que la conversión tiende asintóticamente a un valor de conversión en estado estable diferente de cero, de lo que se infiere que el catalizador no se desactiva totalmente. Siguiendo la metodología que los respectivos autores emplearon, se observan comportamientos anómalos, tales como, cambios en los valores de los parámetros de desactivación con la temperatura, con el tiempo en línea o grado de desactivación. Al ser analizados a la luz de los modelos basados en la EGLP encontramos que los procesos son descritos consistentemente a lo largo del período de observación. Lo cual nos llevó a la conclusión de que las anomalías observadas son resultado de incompatibilidades entre los datos y los modelos empleados por los diferentes autores.

Se presenta una revisión y una validación mecanística del parámetro de actividad estacionaria y de los efectos de su inclusión sobre la cinética global del proceso y se muestra que cuando la desactivación es parcial, existen cambios en la funcionalidad de la tasa de reacción no previstos por la Ecuación de Ley de Potencia (ELP). En otros términos, la capacidad de ajuste de los modelos basados en la EGLP se debe a que la inclusión de la actividad en estado estable permite describir de modo natural los cambios mencionados, quedando, además, justificada mecanísticamente y no como un parámetro de correlación adicional.

Se analizaron los efectos que la difusión tiene sobre la desactivación. Para tal fin se consideró el modelo de la pastilla catalítica isotérmica de geometría esférica, en la cual se efectúa una reacción de primer orden respecto al reactante, en tanto que la desactivación es representada mediante una EGLP de órdenes arbitrarios respecto a la concentración del reactante y la actividad. Observamos que los procesos difusionales, la actividad residual diferente de cero y la dependencia de la desactivación respecto de la concentración alteran la dinámica de desactivación haciéndola más lenta, lo cual modifica radicalmente la evolución de los factores de eficacia inicializado e instantáneo.

Se muestra que los intentos de determinación de los parámetros intrínsecos de desactivación, basados en observaciones de características globales de él, tales como la actividad instantánea promedio de la pastilla catalítica, no son adecuados y, en el mejor de los casos, proporcionan descripciones parciales del problema.

Lo anterior nos condujo a establecer una metodología para determinar los parámetros intrínsecos de reacción y desactivación de sistemas catalíticos heterogéneos, basada en las relaciones fundamentales de los sistemas reaccionantes heterogéneos, a saber: Las ecuaciones de conservación, de validez universal, y la declaración explícita y clara de las hipótesis particulares del caso. Presentamos dos ejemplos de aplicación de la metodología propuesta a los reactores de tanque agitado y cesto catalítico giratorio y de lecho catalítico fijo, en los que se muestra que podemos determinar los parámetros intrínsecos de reacción y de desactivación del sistema, empleando métodos de regresión estándares. Los casos mencionados tienen la limitación de que describen situaciones en las que la desactivación es independiente de la concentración. Además, se debe probar con datos experimentales lo que, eventualmente, permitirá generalizarla. Lo cual queda abierto para otros posibles trabajos de investigación.

Í n d i c e

Página

Resumen

Agradecimientos

Capítulo 1.	2
Introducción	2
1.1) Ecuación cinética en presencia de desactivación caralítica	3
1.2) Actividad en estado estacionario o residual.	10
1.3) Modelos de reactor	11
1.3-1) Modelos de reactor diferencial	11
1.3-2) Modelos de reactor integral	12
Objetivo	13
 Capítulo 2. Efecto de la inclusión de la actividad residual sobre los parámetros cinéticos y de desactivación.	 14
2.1) Hidrogenólisis de ciclopentano sobre un catalizador de Pd-Al ₂ O ₃	14
2.2) Hidrogenólisis de piperidina sobre un catalizador CoMo soportado	17
2.3) Desactivación de catalizadores SiO ₂ -Al ₂ O ₃ por deposición de coque durante el cracking catalítico de cumeno	23
2.3-1) Cinética del cracking catalítico de cumeno	24
2.3-2) Cinética de formación de coque	27
2.4) Desarrollos mecanísticos que conducen a la actividad en estado estacionario o residual.	32
2.5) Efecto de las condiciones de operación sobre la actividad residual.	36
Deshidrogenación de metil-ciclohexano	36
 Capítulo 3. Efectos de la difusión sobre la desactivación catalítica.	 44
3.1) Modelo de la pastilla catalítica en la que concurren los procesos de difusión-reacción-desactivación.	47
3.2) Método de Solución.	47
3.3) Análisis de las soluciones del problema de pastilla catalítica sujeta a desactivación	51
Caso I) Ecuación generalizada de ley de potencia dependiente de la concentración y frontera Dirichlet	51
Caso II) Ecuación generalizada de ley de potencia dependiente de la concentración y frontera Robin	55
3.4 Discusión global de resultados	58
 Capítulo 4. Efectos de la difusión sobre los parámetros de desactivación.	 60
4.1) Relaciones entre los parámetros aparentes e intrínsecos en el caso de control difusional.	61
4.2) Relaciones entre los parámetros intrínsecos y aparentes en la región intermedia de restricciones difusionales.	66
4.3) Propuesta metodológica para determinar experimentalmente los parámetros intrínsecos de reacción y desactivación catalítica en sistemas isotérmicos que operan bajo régimen difusional.	68

	Página
4.3.1) Reactor continuo de tanque agitado y cesto catalítico, operando en flujo estable y bajo régimen difusional.	70
4.3.2) Reactor catalítico continuo de lecho fijo operando en régimen difusional, flujo pistón y conversión integral.	73
Conclusiones.	76
Bibliografía.	78
Apéndices	81
Apéndice A.	81
Apéndice B	86
Apéndice C	89

**ANALISIS DE PROCESOS DE
DESACTIVACIÓN CATALÍTICA
QUE PRESENTAN
ACTIVIDAD RESIDUAL**

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La industria química emplea ampliamente los catalizadores sólidos ya que la naturaleza de los procesos catalíticos permite llevar a cabo las transformaciones químicas bajo condiciones de presión y temperatura más suaves o con mayor selectividad que en los sistemas no catalizados. Sin embargo, la actividad y/o selectividad de los catalizadores varían durante el periodo de operación, esto como consecuencia de la desactivación.

Se llama desactivación a cualquier proceso, físico o químico, que disminuya la actividad intrínseca del catalizador. Las causas de la desactivación de catalizadores sólidos están bien establecidas y comprenden:

1) **Envenenamiento.** Pérdida de actividad causada por la fuerte adsorción química de alguna sustancia, normalmente contenida en la alimentación, sobre los sitios activos del catalizador.

2) **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 o en la distribución de tamaños de los cristalitos metálicos.

3) **Ensuciado.** Disminución de la actividad del catalizador como resultado de la deposición de materiales producidos por reacciones secundarias de los reactantes y/o productos de la reacción principal sobre la superficie activa. La forma más común de ensuciado es por formación de coque. Se distinguen dos formas límite de desactivación por ensuciado:

- a) Disminución homogénea de sitios, en la que los materiales están adsorbidos irreversiblemente sobre los sitios activos que demanda la reacción principal. En estos casos, la desactivación es debida a la disminución real del número de sitios activos disponibles.
- b) Oclusión de la “boca de los poros”. Ésta ocurre cuando los depósitos de material se localizan en la entrada de los poros, lo cual hace que los sitios activos localizados sobre el canal del poro resulten inaccesibles a los reactantes, por lo que pequeñas cantidades de material depositado causan una disminución apreciable en el valor de la actividad.

A pesar de que las causas de la desactivación son diversas, el efecto observado es similar en todos los casos, a saber, variaciones de la actividad y/o selectividad con el transcurso del “tiempo en línea”. El tiempo necesario para que la actividad y/o la selectividad disminuyan hasta valores inaceptables depende de las condiciones de operación, del mecanismo de desactivación, de la reacción y del catalizador mismo, pudiendo ser del orden de unos cuantos segundos, como en el caso del “cracking” catalítico del petróleo (Wojciechowski et al. (1986)) o mayores a un año, como en el reformado de nafta (Wolf et al. (1977-a), Gates et al. (1979)). La duración del ciclo de vida activa del catalizador tiene una fuerte influencia sobre el diseño de los reactores y de las políticas de operación. Cuando aquel es muy corto se requiere de un sistema de regeneración continuo adaptado a un reactor de lecho fluidizado o móvil. Si la duración del ciclo es del orden de meses o años, será preferible un reactor de lecho fijo con instalaciones que permitan la regeneración o reposición periódicas del catalizador.

Si bien la actividad química es de capital importancia, las consideraciones químicas no son suficientes para satisfacer los requerimientos del proceso. Así, en un reactor de lecho fijo, por ejemplo, la necesidad de mantener los gradientes de presión dentro de límites razonables determina que el catalizador sea suministrado en pastillas o gránulos porosos de algunos milímetros de diámetro. En tanto que aspectos de índole económica sugieren el uso de catalizadores metálicos en forma de pequeños cristales dispersos sobre soportes que tienen grandes áreas por unidad de peso o volumen. Lo anterior impone restricciones internas y externas a la transferencia de masa (Thiele (1939)) y esencialmente externas a la transferencia de calor (Carberry (1972)) al proceso global que dan como resultado el fenómeno de “enmascaramiento” de los parámetros cinéticos y de desactivación, Masamune et al. (1966), Khang et al. (1973), Krishnaswamy et al. (1981, a, b), Fuentes (1986).

Por lo antes expuesto y con el fin de estudiar sistemáticamente el fenómeno de desactivación de catalizadores sólidos dividimos el presente trabajo en:

- 1) Estudios cinéticos en los que se ha disminuido la importancia de las restricciones difusivas a puntos tales que permiten establecer convenientemente la cinética de la desactivación.
- 2) Estudios de los efectos de los procesos difusivos sobre la desactivación.

Es importante aclarar que aquí se consideran únicamente casos en los que la dinámica de la desactivación es lenta respecto a la correspondiente de la reacción principal.

1.1) Ecuación cinética en presencia de desactivación catalítica.

En términos generales, la tasa de reacción (r) para un sistema catalítico heterogéneo sujeto a desactivación es función de las condiciones de operación, es decir, de la concentración de las especies químicas presentes y de la temperatura del sistema (condiciones puntuales). Depende también de la actividad del catalizador que es determinada primordialmente por su historia e incluye preparación, manejo, almacenado, pretratamiento, regeneración y el proceso específico de desactivación. Expresando lo anterior en términos funcionales obtenemos:

$$r = \Phi(C, T, a) \quad (1.1-1)$$

donde: C = Vector de concentraciones de las especies relevantes.

T = Temperatura absoluta del sistema.

a = Actividad instantánea del catalizador.

Estrictamente, la relación que se pretende describir con la ecuación anterior puede resultar extremadamente compleja. Sin embargo, cuando la funcional de tasa de reacción puede ser expresada como producto de dos términos, a saber:

- I. Término cinético, función de las condiciones puntuales de concentración y temperatura.
- II. Término de actividad que depende fuertemente de la historia del catalizador.

se obtiene una relación simplificada que, sin ser rigurosa (Butt et al. (1978)), permite describir adecuadamente una amplia variedad de procesos (Corma et al. (1988)). Las cinéticas de este tipo son llamadas separables (Szepe et al. (1968, 1971)). El supuesto de separabilidad de la cinética nos permite reexpresar la funcional de la tasa de reacción como:

$$r=r_0(C,T) \cdot a \quad (1.1-2)$$

donde $r_0(C,T)$ = Tasa de reacción en ausencia de desactivación.

a = Actividad local instantánea que depende únicamente del estado del catalizador.

A partir de los trabajos de Szepe et al. (1968, 1971), se ha generalizado el concepto de la actividad definida en términos de la relación de la tasa de reacción medida a un “tiempo en línea” t o un grado de desactivación cualquiera y la correspondiente a $t = 0$, es decir, la tasa de reacción observada con el catalizador fresco a iguales condiciones de concentración y temperatura.

$$a(t) = \left[\frac{r(t)}{r(0)} \right] \quad (1.1-3)$$

por lo que, los valores límite de la actividad son: $0 \leq a(t) \leq 1$.

Sin embargo, la descripción global del proceso requiere de una segunda ecuación que relacione la actividad instantánea del catalizador con las condiciones de operación, el proceso de desactivación y el tiempo en línea. La desactivación puede ser descrita de modo semejante al de la reacción mediante:

$$-\frac{da}{dt} = \phi(C, T, a) \quad (1.1-4)$$

En el esfuerzo por esclarecer la funcionalidad anterior se han propuesto un buen número de correlaciones, basadas esencialmente en:

1. La “ley de acción de masas”. Es decir, como productos de potencias de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción, incluida la actividad y constantes tipo Arrhenius (Szepe et al. (1968, 1971)), Wojciechowski (1974), Fuentes (1985), entre otros).
2. Desarrollos mecanísticos en los que se parte de “balances de sitios” aplicados a una red de reacciones elementales (mecanismo) equivalentes al proceso global (Hougen et al. (1947), Yang et al. (1950), Froment et al. (1961, 1976), Chu (1968), Corella et al. (1980, 1983, 1988), Reiff et al. (1980), Kittrell et al. (1985), entre otros).

Sin embargo y a pesar de las diferencias en la base de los planteamientos de diversos autores, se ha extendido el concepto de separabilidad a la ecuación de desactivación, por lo que usualmente se representa por:

$$-\frac{da}{dt} = f(C, T) \cdot g(a) \quad (1.1-5)$$

Desde una perspectiva empírica (“ley de acción de masas”), la Ecuación de Ley de Potencia (ELP), propuesta por Szepe et al. (1968, 1971) pretende ser una generalización de las correlaciones existentes a la fecha de su aparición. De acuerdo a ella, la cinética de la reacción y el proceso de desactivación son descritos mediante productos de potencias de las concentraciones y de la actividad, por lo que las ecuaciones del proceso global son de la forma:

$$r = k_m^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \cdot \prod_k^n C_k^{e_k} \cdot a(t) \quad (1.1-6)$$

$$\frac{da}{dt} = k_d^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \cdot \prod_j C_j^{b_j} \cdot [a(t)] \quad (1.1-7)$$

$$\text{Sujetas a:} \quad C_j(0) = C_{j0} \quad a(0) = 1 \quad (1.1-8)$$

Otra característica de este modelo, que ha sido ampliamente explotada, es que, según Levenspiel y colaboradores, puede ser aplicado a esquemas de desactivación en paralelo, serie, mixto e independientes de la concentración (Levenspiel (1972, a, b)). La simplicidad y versatilidad de este modelo son las causas de su gran aceptación y difusión, por lo que ha sido empleado en buena parte de los trabajos que sobre desactivación han sido publicados. Estos incluyen estudios de envenenamiento, ensuciado y sinterizado. Sin embargo, existen diferencias entre los mecanismos de desactivación para cada uno de los casos que conviene puntualizar.

A diferencia del envenenamiento, que tiene un origen claramente químico (Maxted (1951)), la desactivación por coque ha sido atacada desde diferentes perspectivas, destacando el uso de correlaciones entre tiempo en línea y contenido de coque en el catalizador. La mayoría de ellas se derivan del trabajo de Voorhies (1945), quién propuso empíricamente una ley de potencia de la forma:

$$C_C = A t^n \quad (1.1-9)$$

donde A y n son parámetros de correlación que, según su autor, son independientes de las condiciones de operación pero que difieren ligeramente entre sistemas hidrocarburo/catalizador. Eberly et al. (1966) demostraron que la formación de coque no es independiente de las condiciones de operación, al observar que los parámetros de Voorhies varían al considerar un intervalo amplio de valores de espacio-velocidad. A pesar de su empirismo y de que, como se demostró en el trabajo de Eberly et al. (1966), no describe adecuadamente el mecanismo de formación de coque, la correlación de Voorhies y sus variantes se siguen empleando por su simplicidad (Absil et al. (1984-a, 1984), Hadjiloizou et al. (1991, 1992-a, 1992)).

Es importante destacar el hecho de que la variable relacionada al tiempo es el contenido de coque, no la actividad, por lo que es necesario desarrollar correlaciones entre contenido de coque y actividad. Se ha usado a menudo una relación de la forma propuesta por Voorhies:

$$a(t) = \frac{1}{C_C^m} \approx \frac{1}{t^p} \quad (1.1-10)$$

Un refinamiento de la aproximación anterior condujo a la ecuación exponencial (Butt (1986)):

$$a(t) = \exp(-\alpha t) \quad (1.1-11)$$

en la que α es un parámetro de decaimiento específico del conjunto reacción-catalizador-condiciones de operación. Cabe aclarar que la ecuación anterior puede ser obtenida a partir de una ley de potencia (ELP).

Por otra parte, los trabajos de Froment et al. (Froment et al. (1961), DePauw et al. (1976), Dumez et al. (1976), Froment (1976, 1980, 1982)) han dado un fuerte impulso a la escuela mecanística sobre desactivación que resulta especialmente útil en los casos en los que la desactivación es debida a factores químicos (envenenamiento y ensuciado). El punto de partida del planteamiento cinético es el postulado de que las relaciones entre contenido de coque y tiempo en línea carecen de generalidad, por lo que, es preferible relacionar la actividad instantánea del catalizador con el contenido de coque

en él, que es la causa real de la desactivación, y las condiciones de operación mediante ecuaciones obtenidas por balances de sitios aplicados a una red de reacciones en la que se incluye el proceso de desactivación. El modelo resultante es el sistema de ecuaciones de conservación correspondientes a la reacción principal y a la formación de coque, destacando el acoplamiento de las reacciones involucradas en el proceso. En los desarrollos mecanísticos que resultan de esta perspectiva, la actividad aparece directamente relacionada con el número de sitios activos. La forma de las ecuaciones de la cinética principal y de desactivación obtenidas por Froment (1976,1982) es:

$$-r_A = \frac{k_m(T) \cdot S_0^n \cdot K_A^n(T) \cdot \left[P_A^a - \frac{P_B^b}{K} \right]}{\left[1 + K_A(T) \cdot P_A + K_B(T) \cdot P_B \right]^n} \cdot \left(\frac{S_0 - S_P}{S_0} \right)^n \quad (1.1-12)$$

Donde; n = Número de sitios que intervienen en el paso controlante de velocidad de reacción.

S_0 = Número total de sitios activos presentes en el catalizador fresco.

S_P = Número de sitios desactivados.

$k_m(T)$ = Parámetro de velocidad de reacción.

$K_A(T)$, $K_B(T)$ = Constantes de equilibrio de adsorción de las especies químicas A y B respectivamente.

Comparando las ecuaciones (1.1-2) y (1.1-12) se evidencia la relación que existe entre la actividad y el número de sitios activos en el catalizador (Froment (1976)), es decir:

$$a(t) = \left(\frac{S_0 - S_P}{S_0} \right) \quad (1.1-13)$$

Es claro que el contenido de coque en el catalizador está relacionado directamente con el número de sitios desactivados. En ausencia de mayor información acerca de la distribución de coque en el catalizador se introdujeron empíricamente las funciones de desactivación para la reacción principal, ϕ_m , y la de formación de coque, ϕ_c , como funciones del contenido de coque en el catalizador. Por ello la ecuación de la cinética principal puede ser representada mediante:

$$-r_A = \frac{k_m(T) \cdot K_A^n(T) \cdot S_0^n \cdot \left[P_A^a - \frac{P_B^b}{K} \right]}{\left[1 + K_A(T) \cdot P_A + K_B(T) \cdot P_B \right]^n} \cdot \phi_m \quad (1.1-14)$$

en tanto que la correspondiente de la formación de coque, para un esquema de desactivación en paralelo, por ejemplo, es:

$$r_c = \frac{k_c(T) \cdot S_0^q \cdot P_A^d}{\left[1 + K_A(T) \cdot P_A + K_B(T) \cdot P_B \right]^q} \cdot \phi_c \quad (1.1-15)$$

Las formas propuestas por Froment et al. (1961, 1962) para las funciones de desactivación para las reacciones principal, ϕ_m , y la de coquizado, ϕ_c , son:

$$\phi_k = (1 - \alpha_k C) \quad (1.1-16)$$

$$\phi_k = \exp(-\alpha_k C) \quad (1.1-17)$$

$$\phi_k = \frac{1}{(1 + \alpha_k C_c)} \quad (1.1-18)$$

En las que, empleamos el subíndice $k = m$ ó C , para expresar que se refiere a la función de desactivación correspondiente a la reacción principal o a la de formación de coque, respectivamente.

Cabe mencionar que las funciones de desactivación para las reacciones principal y de formación de coque son generalmente diferentes. En los trabajos de DePauw et al. (1975) donde se estudia el hidrocracking de n-pentano y en el de Dumez et al. (1976) sobre deshidrogenación de 1-Buteno se encontró que la forma exponencial, ecuación 1.1-17, es la que proporciona el mejor ajuste para los datos. No obstante lo anterior, no se descartan las otras ecuaciones. En el caso presentado por Dumez et al. (1976) encontraron que los parámetros de desactivación de las reacciones principal y de formación de coque, α_m y α_C , respectivamente, son constantes e iguales. Se cree que lo anterior ocurre porque ambas reacciones compiten por el mismo tipo de sitios activos.

Beekman et al. (1979, 1980) y Froment (1982) presentaron una extensión al desarrollo anterior al introducir un modelo estocástico que permite describir la desactivación mediante un mecanismo complejo que incluye cubrimiento de sitios, crecimiento de coque y bloqueo de poros, en el que la contribución a la desactivación de cada evento es ponderada mediante una función de probabilidad.

Por otra parte y empleando el método de balance de sitios, Corella et al. (1982) demostraron que el proceso de desactivación puede ser representado mediante ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood de la forma:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{k_d(T) \cdot K_1(T) \cdot P_1^{n+h}}{[1 + K_1(T) \cdot P_1 + \dots + K_N(T) \cdot P_N]^h} \cdot a^d \quad (1.1-19)$$

donde: n = Orden de la reacción principal respecto al reactante.

m = Número de sitios activos que intervienen en el paso controlante de la reacción principal.

h = Número de sitios activos que intervienen en el paso controlante de la reacción de desactivación.

$$d = \frac{m+h-1}{m} = \text{orden de la desactivación respecto de la actividad.}$$

Lo cual, de acuerdo a los autores, es una perspectiva más fundamental al análisis de la desactivación de catalizadores sólidos. El punto de partida para establecer las expresiones de la cinética de desactivación para algún mecanismo propuesto, es la definición de la actividad:

$$a = \left[\frac{S_0 - S_p}{S_0} \right]^m \quad (1.1-20)$$

El número de sitios desactivados está relacionado con la cantidad del precursor de coque depositado sobre los sitios del catalizador. La tasa de formación de aquel es proporcional a la tasa de desactivación del catalizador por cubrimiento de sitios.

Los modelos obtenidos siguiendo el esquema propuesto por Corella et al. son los sistemas de ecuaciones de conservación de cada una de las especies que intervienen en la reacción, incluido el precursor del coque como causa de desactivación. Sin embargo, el número de parámetros que se incluyen en las cinéticas de reacción y de desactivación es tan grande que casi cualquier modelo, así obtenido, podrá ajustar un conjunto de datos dado. En estas condiciones, la discriminación entre modelos rivales será difícil. Por otra parte, diferentes mecanismos pueden conducir a ecuaciones de desactivación semejantes, lo cual nos dificultaría establecer el mecanismo de desactivación real.

A pesar de su elegancia y rigor, los planteamientos arriba descritos han tenido un uso bastante limitado debido a que los sistemas de ecuaciones resultantes son relativamente complejos e incluyen demasiados parámetros, siendo algunos de ellos empíricos. En los casos reportados en los que se emplea alguno de los esquemas cinéticos, se termina por hacer algún supuesto acerca de algunos de los parámetros del modelo para simplificarlo y, en el mejor de los casos, se obtiene un modelo semiempírico que pierde el rigor empleado en su justificación. Concretamente, Froment et al. terminan proponiendo unas correlaciones empíricas entre la función de desactivación y el contenido de coque en el catalizador. Corella et al. proponen un método gráfico de diferenciación para estimar la tasa instantánea de reacción que presupone un método de ajuste de curvas para obtener la gráfica de tiempo-masa(W/F)-conversión(X)-tiempo(t), así como de una técnica de extrapolación para estimar la tasa de reacción a tiempo cero. Cada uno de estos pasos introduce un componente de error que, por efectos de propagación, dan como resultado una pérdida de precisión en los datos que afecta necesariamente los estimados de los parámetros del modelo, reflejándose en valores grandes de error estándar de los estimados, es decir, aumenta la incertidumbre acerca de los valores reales de los parámetros y en el peor de los casos se introducen sesgos no cuantificables en la estimación, ya que es difícil reproducir una corrida de desactivación, y que pueden ser de una magnitud tal que pueden invalidar los resultados obtenidos en la regresión.

Una propuesta que rivaliza con los planteamientos de la escuela mecanística es la “Teoría de Tiempo en Línea” sostenida por Wojciechowski (Wojciechowski et al. (1974), Thomas et al. (1974), Corma et al. (1982), Wojciechowski (1986)), en la que se plantea que la actividad está relacionada linealmente con la fracción de sitios activos y su variación depende exclusivamente del tiempo. Se supone, además, que la actividad específica de todos los sitios en un espécimen de catalizador es la misma. La actividad se define como la fracción de sitios activos del catalizador.

$$a = \frac{S(t)}{S_0} = \left[\frac{S_0 - S_p(t)}{S_0} \right] \quad (1.1-20)$$

donde: $S(t)$ = Número de sitios activos en el catalizador al tiempo en línea t .

S_0 = Número de sitios en el catalizador fresco ($t = 0$).

$S_p(t)$ = Número de sitios desactivados en el tiempo en línea t .

Se postula que la desactivación de un catalizador es resultado de una red de reacciones, cada una con diferente orden (expresado por la potencia de la actividad), que representa el número de sitios activos que intervienen en la reacción específica. La función de decaimiento generalizada puede ser expresada en términos de una serie de potencias de la actividad de la forma:

$$-\frac{da}{dt} = \sum_{j=1}^n k_j \cdot a^{b_j} \quad (1.1-21)$$

En una situación más particular, como puede ser el caso en que el coque se produzca por una sola vía en la que intervienen “ m ” sitios, o bien que la red de reacciones pueda ser representada globalmente por un orden aparente “ m ”, la ecuación anterior se reduce a:

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^m \quad (1.1-22)$$

La hipótesis central de esta teoría es que la actividad es sólo función del tiempo, por lo que el proceso de desactivación queda desacoplado de la reacción principal y la ecuación 1.1-22 se puede integrar fácilmente para diferentes órdenes de desactivación aparentes, obteniendo expresiones que nos permiten determinar la actividad del catalizador en función del tiempo en línea:

$$\text{Para } m = 1 \quad a = \exp(-k_d \cdot t) \quad (1.1-23)$$

$$\text{Para } m \neq 1 \quad a = \left[\frac{1}{1 + (m-1) \cdot k_d \cdot t} \right]^{1/(m-1)} \quad (1.1-24)$$

Es importante remarcar el hecho de que en los casos en los que el coque se produzca por una sola ruta, los parámetros m y k_m de la ecuación 1.1-22 son el orden y el parámetro de decaimiento intrínsecos de desactivación, respectivamente. Sin embargo, en la Teoría de Tiempo en Línea se postula que cualquier red de reacciones que produzcan coque puede ser representada globalmente por una ecuación hiperbólica generalizada de la forma de (1.1-24). En ella m y k_m son parámetros aparentes y el parámetro de tasa de reacción, k_m , no necesariamente presentará dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura.

Sean $G = (m-1) \cdot k_d$ y $M = \frac{1}{(m-1)}$. Sobre la base anterior, podemos expresar la actividad como:

$$a(t) = (1 + G \cdot t)^{-M} \quad (1.1-25)$$

Ésta última es la ecuación hiperbólica generalizada de decaimiento, base de los trabajos de diversos autores que emplean la “Teoría de Tiempo en Línea”.

Por otra parte, la tasa de reacción para un sistema catalítico heterogéneo puede ser representada mediante la “Ley de Acción de Masas” en la que se incluye una medida de la actividad, en este caso el número de sitios activos S :

$$r_m = k \cdot S^n \cdot f(C_A) \quad (1.1-26)$$

combinando las ecuaciones 1.1-20, 1.1-25 y 1.1-26 obtenemos:

$$r_m = k \cdot S_0^n \cdot f(C_A) \cdot (1 + G \cdot t)^{-nM} = k_m \cdot f(C_A) \cdot (1 + G \cdot t)^{-N} \quad (1.1-27)$$

De la descripción anterior es claro que la Teoría de Tiempo en Línea proporciona una descripción global empírica del proceso de desactivación, por lo que se debe ser cuidadoso cuando se intente obtener inferencias acerca de un sistema basados en los parámetros de la teoría mencionada.

1.2) Actividad en Estado Estacionario o residual.

Un aspecto común a los modelos propuestos por los autores arriba mencionados es que predicen una desactivación total del catalizador, es decir; $a(\infty) \rightarrow 0$. Existen, sin embargo, evidencias de que no siempre ocurre así. En algunos casos, la actividad decae hasta un valor estable diferente de cero, hecho reportado por diversos autores (Wolf et al. (1977), Fuentes et al. (1982), Fuentes (1985), Arandes et al. (1985) y más recientemente Acharya et al. (1989), entre otros). Es claro que el comportamiento anterior no puede ser descrito por los modelos antes mencionados.

Una revisión de varios estudios publicados en los que de alguna manera está presente el fenómeno de desactivación y en los que la actividad no decae hasta cero ha permitido detectar anomalías en ellos, tales como:

1. Cambio aparente en el orden de desactivación con el tiempo y/o la temperatura, Ozawa et al. (1968), Fuentes et al. (1978), Jossens et al. (1982,b), Pacheco et al. (1984).
2. Órdenes de desactivación anormalmente grandes, Hughes (1984), Fuentes et al. (1991).
3. Cambios en los parámetros y/o ecuaciones cinéticas con el grado de desactivación, Pedraza et al. (1989), Des Rochetes et al. (1990), Hadjiloizou et al. (1991).

En estos estudios sus respectivos autores emplearon como modelo de desactivación alguno de los esquemas antes descritos que, como se mencionó, predicen una desactivación total del catalizador.

El concepto de actividad en estado estacionario (a_s), a la que en este trabajo llamamos actividad residual, fue introducido formalmente por Fuentes (1985) al plantear empíricamente dos modelos de la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia (EGLP), estos son:

$$\text{Modelo I} \quad -\frac{da}{dt} = Q(C, T) \cdot (a - a_s)^n \quad (1.2-1)$$

$$\text{Modelo II} \quad -\frac{da}{dt} = Q(C, T) \cdot (a^n - a_s^n) \quad (1.2-2)$$

Ecuaciones que, de acuerdo con el autor, permiten predecir el comportamiento mencionado.

De manera independiente Kittrell et al. (1985) presentaron un esquema de reacción y desactivación por envenenamiento reversible basado en balances de sitios que conducen a ecuaciones en las que aparece la actividad en estado estacionario. Las predicciones de éstas fueron contrastadas contra los datos de Mills (1950) y Prater et al. (1956) en los que es evidente que el catalizador no se desactiva totalmente. La correlación entre los datos y los modelos encontrada por los autores es excelente.

Por otra parte, Corella et al. (1988) demostraron teóricamente la existencia de diversos mecanismos que pueden dar origen a ecuaciones en las que aparece la actividad estacionaria o residual, validando mecanísticamente el trabajo de Fuentes (1985) y generalizando el de Kittrell et al. (1985). Cabe mencionar que no todas las expresiones obtenidas por Kittrell et al. y Corella et al. son semejantes a la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia.

Fuentes (1985, a), empleando un modelo de reactor diferencial y la EGLP, demostró que las anomalías mencionadas son causadas por los procesos de “ajuste” usados en la determinación de parámetros de los modelos restringidos, es decir, aquellos que no toman en cuenta explícitamente la actividad estacionaria, enmascarando incompatibilidades entre el modelo y los datos.

Por nuestra parte, basados en los planteamientos de Fuentes (1985) y tomando los datos de una serie de estudios reportados por diversos autores, encontramos que el modelo I de la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia, ecuación 1.2-1, resulta ser más eficiente, ya que mediante éste es posible ajustar consistentemente los datos de desactivación con órdenes 1 ó 2. La observación anterior es importante ya que el orden parece ser un indicador del número de sitios que intervienen en la reacción que da como resultado la desactivación del catalizador.

1.3) Modelos del Reactor.

En una extensión del trabajo anterior, Fuentes (1985,b) presentó un modelo generalizado de reactor de lecho fijo operando bajo régimen cinético, conversión integral e isotérmicamente, del cual se presentan soluciones analíticas para los casos en los que la desactivación es descrita por la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia independiente de la concentración. Consideramos pertinente presentar los modelos de los reactores diferencial e integral propuestos por Fuentes (1985, a, b), ya que estos son el punto de partida del presente trabajo. La justificación y desarrollo de las ecuaciones mostradas a continuación aparecen en las referencias mencionadas.

1.3-1) Modelo de Reactor Diferencial.

a) Desactivación descrita por la EGLP de primer orden respecto de la actividad.

$$x = x_s + (x_0 - x_s) \cdot \exp(-\tau) \quad (1.3.1-1)$$

b) Desactivación descrita por EGLP de segundo orden respecto de la actividad.

$$x = x_s + \left[\frac{x_0 \cdot (x_0 - x_s)}{x_0 + (x_0 - x_s) \cdot \tau} \right] \quad (1.3.1-2)$$

donde: x = conversión fraccional.

x_0 = Conversión fraccional a tiempo cero

x_s = Conversión fraccional en estado estable.

$\tau = Q(c, T) \cdot t = k_d \cdot f(c) \cdot t$

t = tiempo.

$Q(c, T)$ = Término cinético de la ecuación de desactivación

1.3.2) Modelos de Reactor Integral.

a) Reacción y desactivación de primer orden.

$$x = 1 - (1 - x_s) \cdot \exp \left[\ln \frac{1 - x_0}{1 - x_s} \cdot \exp(-\tau) \right] \quad (1.3.2-1)$$

b) Reacción de primer orden y desactivación de segundo orden.

$$x = 1 - (1 - x_s) \cdot \exp \left[\frac{\ln(1 - x_0) \cdot \ln \left(\frac{1 - x_0}{1 - x_s} \right)}{\ln(1 - x_0) + \tau \cdot \ln \left(\frac{1 - x_0}{1 - x_s} \right)} \right] \quad (1.3.2-2)$$

c) Reacción de segundo orden y desactivación de primer orden.

$$x = \frac{\frac{x_s}{(1 - x_s)} + \left[\frac{x_0}{(1 - x_0)} - \frac{x_s}{(1 - x_s)} \right] \cdot \exp(-\tau)}{\frac{1}{(1 - x_s)} + \left[\frac{x_0}{(1 - x_0)} - \frac{x_s}{(1 - x_s)} \right] \cdot \exp(-\tau)} \quad (1.3.2-3)$$

d) Reacción y desactivación de segundo orden.

$$x = \frac{\frac{x_s}{(1 - x_s)} + \frac{\left[\frac{x_0}{(1 - x_0)} - \frac{x_s}{(1 - x_s)} \right]}{1 + \left[\frac{x_0}{(1 - x_0)} - \frac{x_s}{(1 - x_s)} \right] \cdot \left[\frac{(1 - x_0)}{x_0} \right] \cdot \tau}}{\frac{1}{(1 - x_s)} + \frac{\left[\frac{x_0}{(1 - x_0)} - \frac{x_s}{(1 - x_s)} \right]}{1 + \left[\frac{x_0}{(1 - x_0)} - \frac{x_s}{(1 - x_s)} \right] \cdot \left[\frac{(1 - x_0)}{x_0} \right] \cdot \tau}} \quad (1.3.2-4)$$

donde: t = tiempo en línea.

$$\tau = k_d \cdot t$$

x = Conversión fraccional.

x_0 = Conversión fraccional a $t = 0$.

x_s = Conversión fraccional en estado estable.

k_d = Parámetro de decaimiento de la EGLP.

La metodología y los principios empleados en la deducción de los modelos arriba presentados se pueden extender para desarrollar los modelos correspondientes a otros tipos de reactores o en los casos de cinéticas de la reacción principal más complejas, como se verá más adelante.

Es importante destacar el hecho de que, en caso de que la desactivación sea total, la conversión en estado estable tiende a cero, con lo que se muestra que la Ecuación de Ley de Potencia (ELP) es un caso límite de la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia (EGLP). Lo anterior nos permite comparar las predicciones de los modelos basados en la EGLP y la ELP.

OBJETIVO.

Se presenta un estudio sistemático del fenómeno de desactivación de catalizadores sólidos que incluye:

- a) Efectos de la desactivación sobre los parámetros cinéticos y de desactivación.
- b) Efectos de la difusión sobre la dinámica de la desactivación.
- c) Efectos de la difusión sobre los parámetros de desactivación

Se contrastan las predicciones de los modelos basados en la EGLP con los datos y modelos presentados en la literatura especializada a fin de establecer, de ser posible, algunas generalizaciones orientadas a plantear el marco teórico requerido en el diseño de experimentos e interpretación de resultados que conduzcan a una mejor comprensión del fenómeno de desactivación catalítica.

CAPÍTULO 2

EFFECTO DE LA INCLUSIÓN DE LA ACTIVIDAD RESIDUAL SOBRE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS Y DE DESACTIVACIÓN

Presentamos los resultados obtenidos al replantear mediante los modelos basados en la EGLP una serie de estudios publicados en la literatura especializada, en los que son evidentes algunas de las siguientes anomalías:

- 1) Cambio aparente en el orden de la ecuación de desactivación al variar la temperatura.
- 2) Cambios aparentes en los parámetros cinéticos y de desactivación con el tiempo o grado de desactivación.
- 3) Órdenes de desactivación anormalmente grandes.

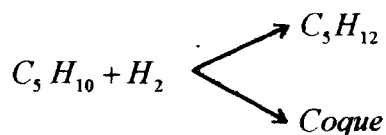
Los estudios seleccionados incluyen regímenes de conversión diferencial e integral, empleando diversas reacciones prueba y diferentes catalizadores. Lo anterior nos permite someter los modelos basados en la EGLP a una prueba de consistencia más que severa.

La estimación de los parámetros de los modelos se hizo mediante regresión empleando la subrutina ZXSSQ de IMSL (International Mathematics and Statistics Library), basada en el algoritmo de mínimos cuadrados no lineales de Levenberg-Marquardt y aritmética de doble precisión. El lenguaje de programación que se empleó fue FORTRAN 77.

2.1) Hidrogenólisis de ciclopentano sobre un catalizador de Pd-Al₂O₃.

Anomalía observada: Cambios en el orden de la ecuación de desactivación al variar la temperatura.

Fuentes et al. (1978, a) presentaron un estudio de la desactivación observada durante la hidrogenólisis de ciclopentano sobre un catalizador de Pd-Al₂O₃ soportado, llevada a cabo en un microrreactor de flujo operando en régimen de conversión diferencial e isotérmico. La reacción, según los autores (Fuentes et al. (1978,b)), ocurre solo en la superficie metálica. En este trabajo se pretendió estudiar tanto la cinética de desactivación como el efecto de la dispersión del metal sobre la tasa de decaimiento de la actividad del catalizador. Se estableció mediante el criterio de Weisz (Weisz et al. (1962)) que, a 290 °C, existe control cinético y apuntaron acertadamente que a temperaturas mayores podría cambiar a control difusional. El esquema de reacción es:



El análisis presentado por los autores está basado en el formalismo de Levenspiel (Levenspiel (1972)) empleando una ELP de segundo orden respecto de la actividad (ley hiperbólica), esto es:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_0} + \left[\frac{k_d}{x_0} \right] \cdot t \quad (2.1-1)$$

donde:

$$\frac{1}{x_0} = \frac{F_A}{W \cdot k_m} \quad (2.1-2)$$

x = Conversión fraccional a tiempo t .

x_0 = Conversión a $t = 0$.

F_A = Flujo molar del ciclopentano (mol/min).

W = Masa de catalizador en el lecho (g).

C_{A0} = Concentración del ciclopentano en la alimentación (mol/l).

$$k_d = k'_d \cdot C_A^n$$

$$k_m = k'_m \cdot C_A^p$$

A 290 °C se encontró una excelente correlación entre los datos y la ecuación 2.1-1. Sin embargo, al variar la temperatura a 320 °C los datos de conversión-tiempo siguen aproximadamente la tendencia de un modelo basado en una ELP de tercer orden. El cambio aparente de orden es justificado por los autores postulando que a 320 °C se tiene un control difusional (Khang et al (1973)). No se presenta información adicional acerca de las pruebas realizadas a esta temperatura, por lo que nos fue imposible verificar la aseveración anterior.

Por nuestra parte, observamos que el sistema evoluciona en el tiempo hacia una conversión estable diferente de cero y encontramos que el modelo basado en la EGLP de primer orden respecto de la actividad y pseudoorden cero respecto de la concentración, lo último debido al régimen de conversión diferencial;

$$x = x_s + (x_0 - x_s) \cdot \exp(-k_d \cdot t) \quad (1.3.1-1)$$

describe consistentemente el comportamiento del sistema a ambas temperaturas, tal como se muestra en las gráficas 2.1-1 y 2.1-2. Presentamos también el resumen de resultados obtenidos del análisis de regresión por mínimos cuadrados no lineales. Los valores asociados a cada uno de los parámetros son los errores estándares del estimado, en tanto que r^2 es el índice de determinación. Los valores de k_m abajo reportados fueron calculados a partir de la ecuación 2.1-2, normalizados por el grado de dispersión, es decir, son expresados como mol/(g de cat. expuesto-min).

Parámetros del modelo basado en la E.G.L.P.

T = 290 °C

Corrida	Dispersión	X_0 (%)	X_s (%)	$k_d 10^2$ (min ⁻¹)	$k_m 10^5$ (mol/g cat-min)	r^2
FF-215	90 %	2.5087 ± 0.1298	0.9497 ± 0.0602	2.3205 ± 0.4203	2.7000	0.9438
FF-176	80 %	1.3978 ± 0.0194	0.4422 ± 0.0378	0.9222 ± 0.0866	3.73845	0.9974
FF-1806	40 %	0.6215 ± 0.0149	0.2644 ± 0.1757	1.1055 ± 0.1757	3.0100	0.9904
FF-185	27 %	0.4467 ± 0.0096	0.1746 ± 0.0202	1.3636 ± 0.2212	3.3311	0.9899

T = 320 °C

Corrida	Dispersión	X_0 (%)	X_s (%)	$k_d 10^2$ (min ⁻¹)	$k_m 10^5$ (mol/g cat-min)	r^2
FF-252	—	2.9715 ± 0.0956	0.6976 ± 0.0348	3.9337 ± 0.3225	5.7566	0.9913
FF-184	—	3.0328 ± 0.1193	0.5509 ± 0.0249	7.0577 ± 0.5971	5.8739	0.9932

En la tabla observamos que el parámetro de desactivación k_d es independiente del grado de dispersión, para valores de éste en el intervalo 27%-80%. Sin embargo para una dispersión de 90%, el parámetro de decaimiento aumenta indicando que se desactiva muy rápidamente en el período inicial de la corrida. Por otra parte, visto lo anterior globalmente, es decir en términos de conversión - tiempo, las altas tasas de dispersión parecen favorecer la estabilidad del catalizador ya que el sistema evoluciona hacia un valor de conversión en estado estable mayor, como se observa en las gráficas 2.1-1 y 2.1-2

EGLP de 1er. Orden T = 290° C

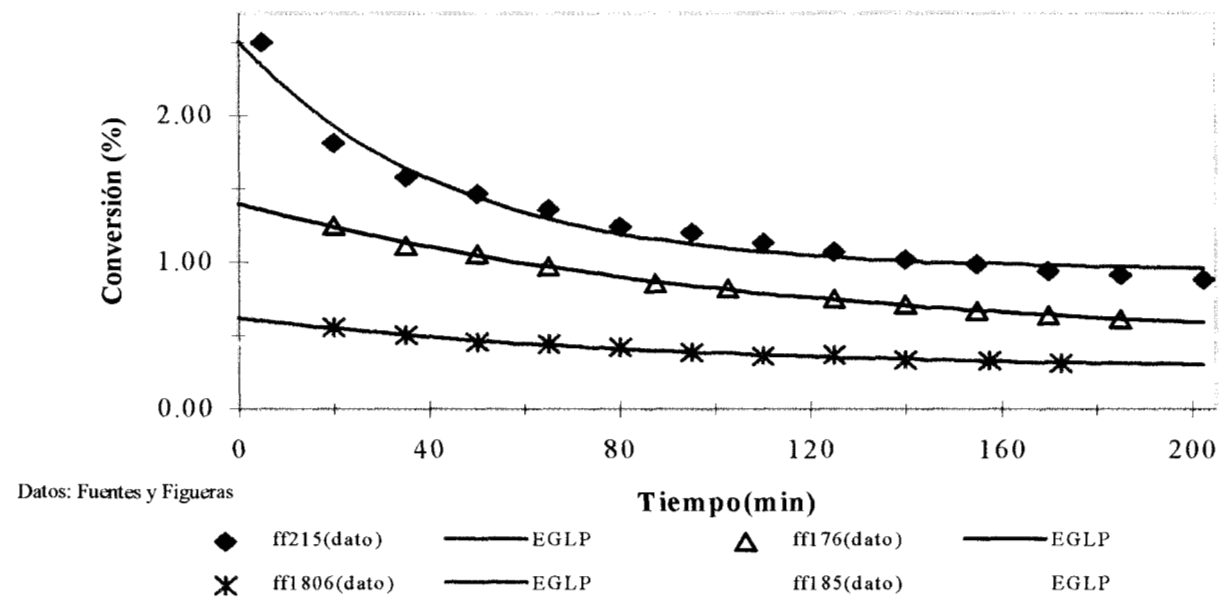


Gráfico. 2.1-1

EGLP de 1er. Orden T = 320° C

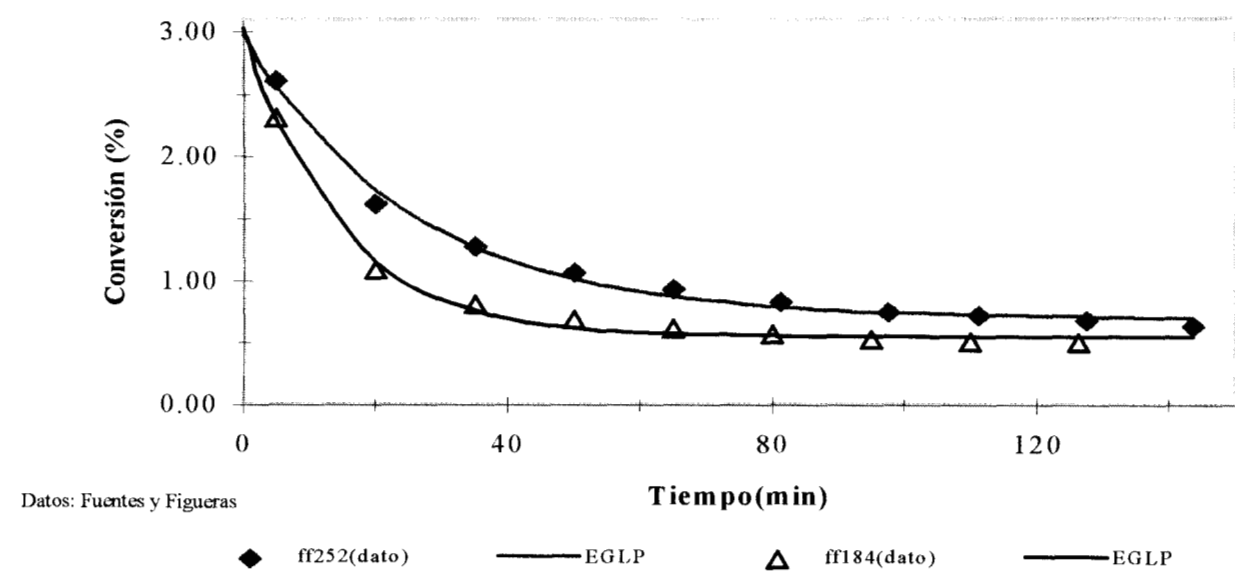


Gráfico. 2.1-2

2.2) Hidrogenólisis de Piperidina sobre catalizadores CoMo soportados.

Anomalía observada: Cambio en los parámetros cinéticos y de desactivación con el tiempo o grado de desactivación.

Hadjiloizou et al. (1991) reportaron una serie de estudios sobre hidrogenación de piridina e hidrogenólisis de piperidina sobre catalizadores bifuncionales CoMo soportados. Se tomaron los datos de hidrogenólisis de piperidina la cual fue realizada en un reactor tubular de lecho fijo y flujo pistón, operando isotérmicamente en un rango de temperatura de 281 a 342 °C y régimen de conversión integral, en los que el rendimiento (yield) de los productos tiende a un valor estable y diferente de cero, evidenciando una desactivación parcial.

Los autores postulan la existencia de dos períodos de desactivación:

Régión I (inicial) o de coquizado rápido, en la cual la desactivación depende de la concentración de la piperidina.

Régión II o de coquizado lento en la que la desactivación es independiente de la concentración del reactante.

No obstante lo anterior, los autores describen cada una de las regiones mediante una ecuación basada en la ELP de segundo orden respecto de la actividad e independiente de la concentración y una cinética de segundo orden; es decir, dos ecuaciones de la forma:

$$\frac{1}{k_t^0 \cdot \theta} + \frac{k_d^* \cdot t}{k_t^0 \cdot \theta} = \frac{(1-x_t)}{x_t} \quad (2.2-1)$$

en las que k_t^0 y k_d^* toman valores diferentes en cada período. Es decir, se presentan cambios aparentes en los valores de los parámetros cinéticos y de desactivación con el tiempo en línea o grado de desactivación. En la ecuación anterior:

$$\theta = \frac{W \cdot C_{P0}^2}{F_{P0}} \text{ g. cat-mol / l}^2\text{-min.}$$

W = Peso del catalizador (g cat.)

F_{P0} = Alimentación de piperidina (mol / min)

C_{P0} = Concentración de piperidina en la alimentación (mol / l)

k_t^0 = Parámetro de velocidad de la reacción principal (l / mol-g cat-min).

k_d^* = Parámetro de velocidad de desactivación (min^{-1}).

x_t = Conversión fraccional total de piperidina.

El análisis de la variación de los estimados de los valores de los parámetros de la ecuación 2.2-1 con la concentración inicial de piperidina condujo a los autores a postular que en cada una de las regiones antes mencionadas la reacción principal puede ser representada mediante una cinética LHHW modificada. La variante de la cinética que emplearon Hadjilouizou et al. fue obtenida al considerar que todos los compuestos nitrogenados, piperidina y los productos de la hidrogenólisis, permanecen fuertemente adsorbidos a los sitios activos del catalizador y que la suma de las concentraciones de todos los compuestos nitrogenados adsorbidos, en cualquier instante, es esencialmente igual a la concentración inicial de piperidina adsorbida. Es decir, la cinética de la reacción de hidrogenólisis, en cada una de las regiones, es descrita por una ecuación de la forma:

$$-r_{PIP} = \frac{k_t K_{PIP}^2}{(1 + K_{PIP} C_{P0})^2} C_{P0}^2 (1 - x_t)^2 = k_t^0(C_{P0}, T) \cdot C_{P0}^2 (1 - x_t)^2 \quad (2.2-2)$$

En tanto que la desactivación fue modelada mediante una ley de potencia dependiente de la concentración inicial de piperidina, es decir:

$$-\frac{da}{dt} = k_d^0 C_{P0}^n a^2 = k_d^*(C_{P0}, T) a^2 \quad (2.2-3)$$

En la que los parámetros toman diferentes valores en cada una de las regiones.

Por nuestra parte, proponemos la hipótesis de que el cambio en los valores de los parámetros es resultado de incompatibilidad entre el modelo propuesto por Hadjiloizou et al. y los datos. Estos evolucionan en el tiempo hacia un valor de conversión en estado estable diferente de cero, en tanto que el modelo empleado predice desactivación total. Por ello, la inclusión explícita de la actividad en estado estable puede subsanar el problema.

El esquema de análisis que proponemos es el siguiente:

Se emplea inicialmente una cinética elemental de segundo orden respecto de la concentración de piperidina para la reacción principal, tal como lo plantean Hadjiloizou et al.

La desactivación se modela mediante la EGLP independiente de la concentración de piperidina. En la que el parámetro de decaimiento, k_d^* , es dependiente de la concentración inicial de la piperidina. Lo anterior está basado en el supuesto de que la tasa de cubrimiento de la superficie del catalizador por los compuestos nitrogenados (venenos) es constante y está determinada por la concentración inicial de la piperidina (Hadjiloizou et al. 1991).

Se estiman los parámetros globales del modelo y se analiza su variación respecto de las condiciones de operación. Sobre esta base se establece la dependencia de los parámetros cinéticos y de desactivación con la concentración inicial de la piperidina, de acuerdo a los postulados de nuestras hipótesis.

Encontramos que el modelo basado en la EGLP de primer orden respecto de la actividad y pseudoorden cero respecto a la concentración y una cinética elemental de segundo orden respecto de la concentración de piperidina, mostrado en el capítulo anterior, describe el proceso global a lo largo del periodo de observación:

$$x = \frac{\frac{x_s}{(1-x_s)} + \left[\frac{x_0}{(1-x_0)} - \frac{x_s}{(1-x_s)} \right] \cdot \exp(-k_d^* t)}{\frac{1}{(1-x_s)} + \left[\frac{x_0}{(1-x_0)} - \frac{x_s}{(1-x_s)} \right] \cdot \exp(-k_d^* t)} \quad (1.3.2-3)$$

En la tabla 1 presentamos los resultados obtenidos al emplear la ecuación 1.3.2-3 y los datos de la referencia correspondientes al análisis de los efectos de la concentración inicial de piperidina.

En la tabla 2 se resume el efecto de la temperatura sobre el proceso global de hidrogenólisis de piperidina.

Tabla 1.

Condiciones de Operación		
Corrida I	Corrida II	Corrida III
Temperatura: 301 °C	Temperatura: 301 °C	Temperatura: 301 °C
$\frac{F}{W}=2.099 \cdot 10^{-4}$ mol/g-min	$\frac{F}{W}=4.547 \cdot 10^{-4}$ mol/g-min	$\frac{F}{W}=6.995 \cdot 10^{-4}$ mol/g-min
Presión Total: 15.86 atm	Presión Total: 16.14 atm	Presión Total: 16.10 atm
Conc. Inicial de Piperidina: $C_{t0} = 4.14 \cdot 10^{-3}$ mol/l	Conc. Inicial de Piperidina: $C_{t0} = 8.11 \cdot 10^{-3}$ mol/l	Conc. Inicial de Piperidina: $C_{t0} = 11.84 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Parámetros del modelo		
$x_0 = 0.385498 \pm 0.00704$	$x_0 = 0.35428 \pm 0.00861$	$x_0 = 0.31996 \pm 0.01381$
$x_s = 0.177307 \pm 0.00369$	$x_s = 0.12550 \pm 0.00344$	$x_s = 0.11091 \pm 0.00366$
$k_d^* = 7.0423 \cdot 10^{-3} \pm 0.4991 \cdot 10^{-3}$ min ⁻¹	$k_d^* = 9.2361 \cdot 10^{-3} \pm 0.6590 \cdot 10^{-3}$ min ⁻¹	$k_d^* = 12.6829 \cdot 10^{-3} \pm 1.591 \cdot 10^{-3}$ min ⁻¹
$k_t^0 = 7.6826$ l ² /mol-min-g cat.	$k_t^0 = 3.7930$ l ² /mol-min-g cat.	$k_t^0 = 2.3478$ l ² /mol-min-g cat.

Tabla 2.

Condiciones de Operación		
Corrida IV	Corrida V	Corrida VI
Temperatura: 281 °C	Temperatura: 301 °C	Temperatura: 321 °C
$\frac{F}{W}=2.099 \cdot 10^{-4}$ mol/g-min	$\frac{F}{W}=2.099 \cdot 10^{-4}$ mol/g-min	$\frac{F}{W}=2.099 \cdot 10^{-4}$ mol/g-min
Presión Total: 16.10 atm	Presión Total: 15.86 atm	Presión Total: 15.98 atm
Conc. Inicial de Piperidina: $C_{t0} = 4.35 \cdot 10^{-3}$ mol/l	Conc. Inicial de Piperidina: $C_{t0} = 4.14 \cdot 10^{-3}$ mol/l	Conc. Inicial de Piperidina: $C_{t0} = 4.03 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Parámetros del modelo		
$x_0 = 0.22697 \pm 0.0007$	$x_0 = 0.38978 \pm 0.00540$	$x_0 = 0.61232 \pm 0.01054$
$x_s = 0.10544 \pm 0.0010$	$x_s = 0.17956 \pm 0.00341$	$x_s = 0.27774 \pm 0.00562$
$k_d^* = 3.3857 \cdot 10^{-3} \pm 0.0734 \cdot 10^{-3}$ min ⁻¹	$k_d^* = 7.4245 \cdot 10^{-3} \pm 0.4459 \cdot 10^{-3}$ min ⁻¹	$k_d^* = 10.938 \cdot 10^{-3} \pm 0.7774 \cdot 10^{-3}$ min ⁻¹
$k_t^0 = 3.25687$ l ² /mol-min-g cat.	$k_t^0 = 7.6826$ l ² /mol-min-g cat.	$k_t^0 = 20.4878$ l ² /mol-min-g cat.

Los valores del parámetro k_t^0 arriba reportados fueron calculados a partir de la ecuación del reactor

evaluada a tiempo cero, es decir, $k_t^0 = \frac{1}{\theta} \cdot \left[\frac{x_0}{1 - x_0} \right]$.

2.2-1) Efecto de la concentración sobre los parámetros cinéticos y de desactivación, k_t^0 y k_d .

Se encontró que la variación de los valores de k_t^0 arriba reportados con la concentración de piperidina puede ser descrita adecuadamente por una ecuación derivada de la ecuación 2.2-2:

$$k_t^0 = \frac{k_t^* \cdot K_{PIP}^2}{(1 + K_{PIP} \cdot C_{t0})^2} \quad (2.2-4)$$

congruente con la cinética LHHW de segundo orden modificada, propuesta por Hadjiloizou et al. Los valores de los parámetros, estimados a partir de la linealización de la ecuación anterior, son:

$$k_t'' = 6.9586 \cdot 10^{-4} \text{ l / g cat. min } (\text{mol/l})^2$$

$$K_{PIP} = 185.3261 \text{ l / mol}$$

Con un índice de determinación de 0.9999.

Por otra parte, la variación de k_d con la concentración de piperidina, en el rango de observación, sigue una tendencia descrita empíricamente por:

$$k_d^* = 0.1342 \cdot C_{t0}^{0.5416} \cong 0.1342 \sqrt{C_{t0}} \quad (2.2-5)$$

El índice de determinación en este caso es 0.9584.

Mostramos gráficamente los resultados correspondientes a la tabla 1, arriba presentada.

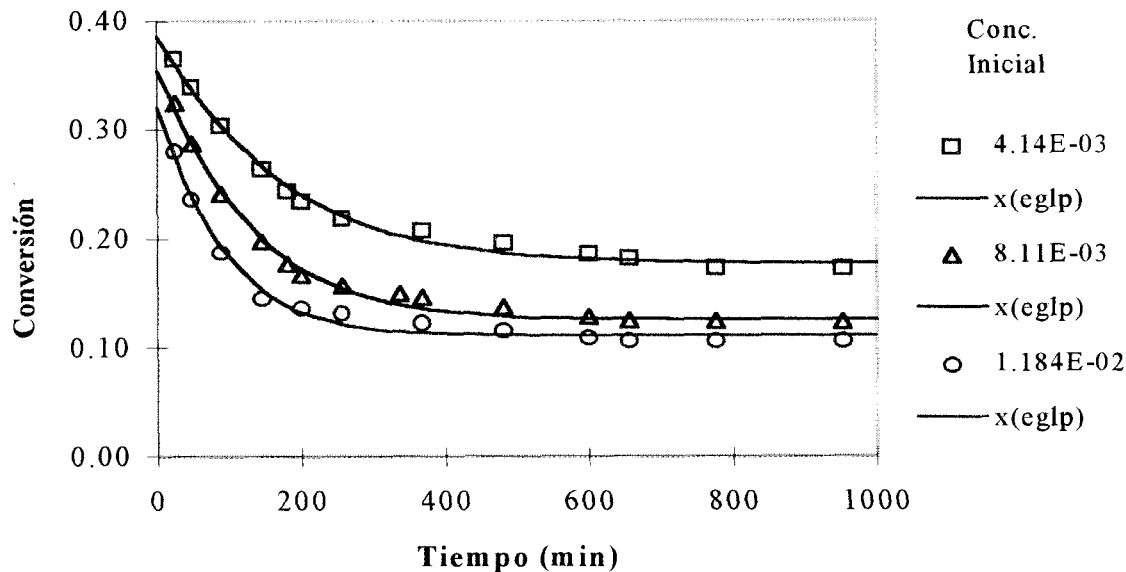
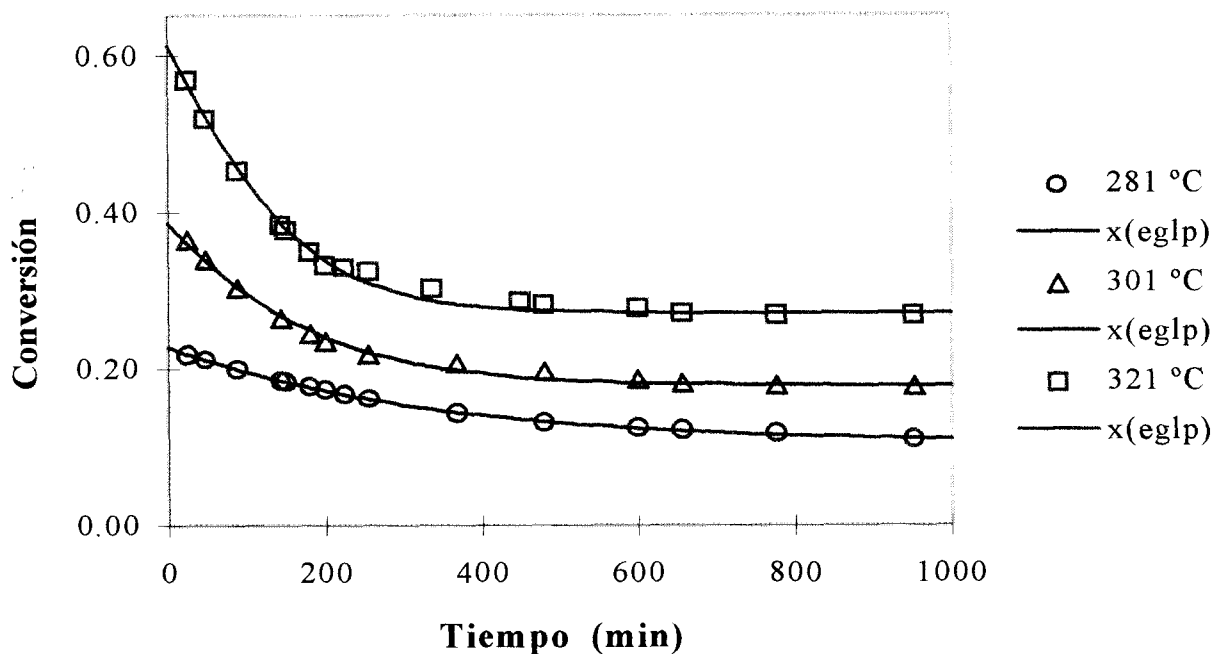


Gráfico 2.2-1. Efecto de la concentración inicial de piperidina sobre la cinética global de la hidrogenólisis de piperidina, realizada a 301°C.

2.2-2) Efecto de la temperatura sobre los parámetros cinéticos y de desactivación.

Se presentan en la gráfica 2.2-2 nuestros resultados del análisis de los efectos de la temperatura sobre la cinética global de hidrogenólisis de piperidina, reportados en la tabla 2 de este trabajo.

No obstante que el parámetro de velocidad de reacción aparente es una función compleja de la temperatura, como lo sugiere la ecuación 2.2-4, para completar la comparación con el análisis presentado por Hadjilouizou et al., se verificó la dependencia de k_t^0 y k_d^* respecto de la temperatura en forma tradicional, es decir, como parámetros tipo Arrhenius. Los resultados se presentan en la tabla 3 y en las gráficas 2.2-3 y 2.2-4. En ambos casos la correlación es excelente.

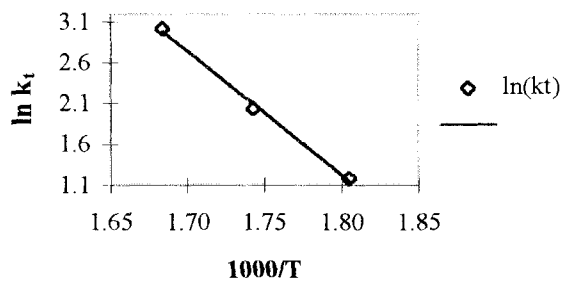


Datos: Hadjilouzou et al.

Gráfica 2.2-2. Efecto de la Temperatura sobre la cinética global de la hidrogenólisis de piperidina. Concentración inicial promedio de $4.17 \cdot 10^{-3}$.

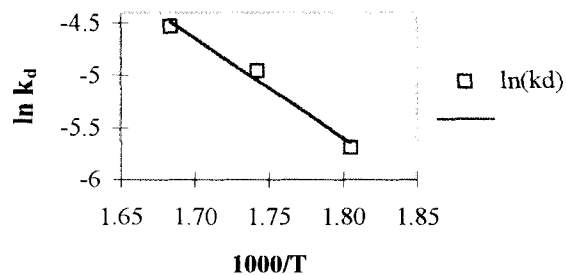
	Parámetro de la Cinética Principal		Parámetro de Desactivación.
$\ln(k_{r0})$	28.4283 ± 1.5464	$\ln(k_{d0})$	11.5910 ± 2.2099
Pseudoenergía de activación	30.0271 ± 1.7616 kcal/mol		18.9737 ± 2.5174 Kcal/mol
Índice de determinación	0.9965		0.9827

Tabla 3) Parámetros de Arrhenius para la hidrogenólisis de piperidina



Datos: Hadjilouzou et al.

Gráfica 2.2-3) Dependencia de k_t con la Temperatura.



Datos: Hadjilouzou et al.

Gráfica 2.2-4) Dependencia de k_d con la Temperatura.

Es importante recalcar que nuestro análisis se realizó partiendo de los mismos postulados planteados en el trabajo de Hadjiloizou et al., con la diferencia de que el modelo de desactivación aquí empleado es la EGLP. De ahí que, las diferencias en los resultados pueden ser totalmente atribuidas a ésta.

El análisis presentado nos permite poner en duda la existencia de los dos mecanismos de desactivación que plantean los autores mencionados y concluir que los cambios en los valores de los parámetros son el resultado de incompatibilidad entre los datos y el modelo propuesto por Hadjilouizou et al. en el que se considera que el catalizador se desactiva totalmente. Hemos mostrado que un solo modelo basado en la EGLP, que incluye explícitamente la actividad residual, es capaz de describir consistentemente el proceso global de hidrogenólisis catalítica de la piperidina, que presenta la característica de que, durante ella, el catalizador sufre una desactivación parcial.

Una nota final a este caso es que, además de los supuestos arriba establecidos, Hadjiloizou et al. emplearon un método de extrapolación para estimar la conversión a tiempo cero, propuesto por Absil et al. (1984), que resulta bastante confuso. Por otra parte, los autores concluyen que presentan un modelo confiable y consistente, sin embargo no es posible establecer a priori el punto en el cual cambian los valores de los parámetros de su modelo, lo cual representa un problema. Nuestro análisis no tiene ninguno de los inconvenientes mencionados y presenta una consistencia excepcional ante los supuestos subyacentes.

2.3) Desactivación de catalizadores $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ por deposición de coque durante el cracking catalítico del cumeno.

Acharya et al. (1989) presentaron un estudio de la cinéticas de cracking de cumeno y de formación de coque sobre catalizadores de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a bajas tasas de coquizado ($C_C < 0.5\%$) empleando un reactor termobalanza operando en régimen de conversión integral.

Las condiciones de operación reportadas fueron:

Presión parcial de cumeno, $P_A = 0.007$ Bar

Temperatura: 673 - 773 K

Tamaño de partículas de catalizador: 1.19 - 0.841 mm.

Espacio - tiempo: $1.452 \cdot 10^5 - 7.317 \cdot 10^5$ Kg-s / Kmol

El flujo molar de cumeno (F) y la presión parcial de él se mantuvieron constantes para todas las corridas del experimento, los diferentes valores de espacio-tiempo, W/F , se obtuvieron variando la masa del catalizador en el cesto. La ganancia en peso del catalizador fue atribuido al coque formado en él. Se indica que se mantuvo un régimen de control cinético en todas las corridas y que la contribución de cracking térmico a la reacción global fue despreciable.

El esquema de reacción propuesto es:



Inicialmente la tasa de cracking disminuyó rápidamente hasta alcanzar un valor estable y diferente de cero. Los autores sugieren la existencia de dos períodos para la formación de coque:

- a) Período inicial en el que existe correlación entre la actividad del catalizador y la tasa de formación de coque.
- b) Un segundo período en el cual la formación de coque no afecta más la actividad del catalizador.

Se propuso una cinética de primer orden, de acuerdo con Corma et al. (1982). En tanto que la relación entre la actividad para la reacción principal y el contenido de coque fue representado por una modificación de la ecuación exponencial de Froment et al. (1962) en la que se incluye explícitamente una función de desactivación en estado estable, de la forma:

$$\phi_m = \phi_s + (1 - \phi_s) \cdot \exp(-\alpha_m \cdot C) \quad (2.3-1)$$

La función de desactivación que se empleó para la reacción de formación de coque es la ecuación exponencial de Froment et al.;

$$\phi_c = \exp(-\alpha_c \cdot C) \quad (2.3-2)$$

donde ϕ_s es la actividad en estado estable y α_m y α_c son los parámetros de desactivación de las reacciones principal y de desactivación, respectivamente.

Por nuestra parte, revisamos los planteamientos, las ecuaciones y los valores de los parámetros presentados y encontramos una descripción bastante deficiente del proceso en general, ya que los datos presentados no concuerdan con las predicciones del modelo propuesto. El mejor ajuste del modelo, que será descrito más adelante, a los datos corresponde a la ecuación obtenida al considerar

una cinética de primer orden y una EGLP de primer orden respecto de la actividad y pseudoorden cero respecto de la concentración de los precursores del coque.

Proponemos el siguiente esquema para describir el sistema;

- I) El reactor termobalanza en régimen de conversión integral se modela como un reactor isotérmico, continuo de tanque agitado y flujo estable (reactor de mezcla perfecta).
- II) Las cinéticas de desactivación para la reacción de cracking y de formación de coque se modelan mediante una EGLP de primer orden respecto de la actividad y orden cero respecto de la concentración de los precursores de coque.
- III) La formación de coque se representa mediante un modelo de reactor discontinuo.

Cabe mencionar que para establecer las cinéticas de la reacción de cracking y de formación de coque ensayamos diversas combinaciones de cinéticas elementales y formas de la EGLP independientes de la concentración.

2.3-1) Cinética del cracking catalítico del cumeno.

Mediante un balance de especies alrededor del reactor obtenemos:

$$\frac{Q_0 \cdot C_{A0} - Q \cdot C_A}{W} = \frac{F \cdot \left[1 - \lambda \cdot \frac{C_A}{C_{A0}} \right]}{W} = -R$$

$$\lambda = \frac{Q_A}{Q_0} = \frac{Q_0 \cdot (1+x)}{Q_0} = (1+x)$$

$$C_A = C_{A0} \cdot (1-x)$$

donde, Q_0 , Q_A , C_{A0} y C_A son los flujos volumétricos y las concentraciones de cumeno a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente. El término fuente, $(-R)$, es descrito de acuerdo a lo antes indicado, por lo que el proceso es representado por el siguiente modelo:

$$\frac{F \cdot x^2}{W} = k_m^* \cdot P_{A0} \cdot (1-x) \cdot a = k_m \cdot (1-x) \cdot a$$

$$\text{ó} \quad \frac{x^2}{(1-x)} = \frac{W}{F} \cdot k_m \cdot a \quad (2.3.1-1)$$

$$a = a_s + (1 - a_s) \exp(-k_d t) \quad (2.3.1-2)$$

siendo: $k_m = k_m^* \cdot P_{A0}$, la velocidad específica de reacción aparente.

x = Conversión fraccional de cumeno.

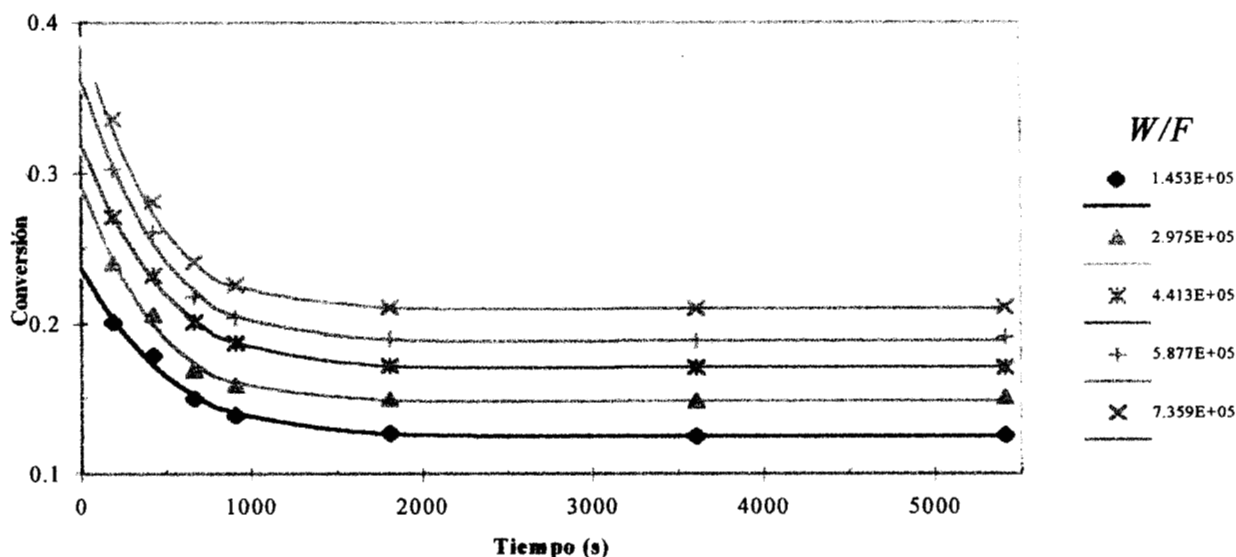
De las ecuaciones mostradas se obtiene una relación entre la conversión y la actividad instantáneas (Fuentes (1985)), a saber:

$$a = \frac{x^2}{x_0^2} \cdot \frac{(1-x_0)}{(1-x)} \quad (2.3.1.3)$$

Sustituyendo ésta última en 2.3.1-2 y resolviendo para x , encontramos la ecuación que, pretendemos, representa el comportamiento del cracking catalítico del cumeno en las condiciones indicadas, ésta es:

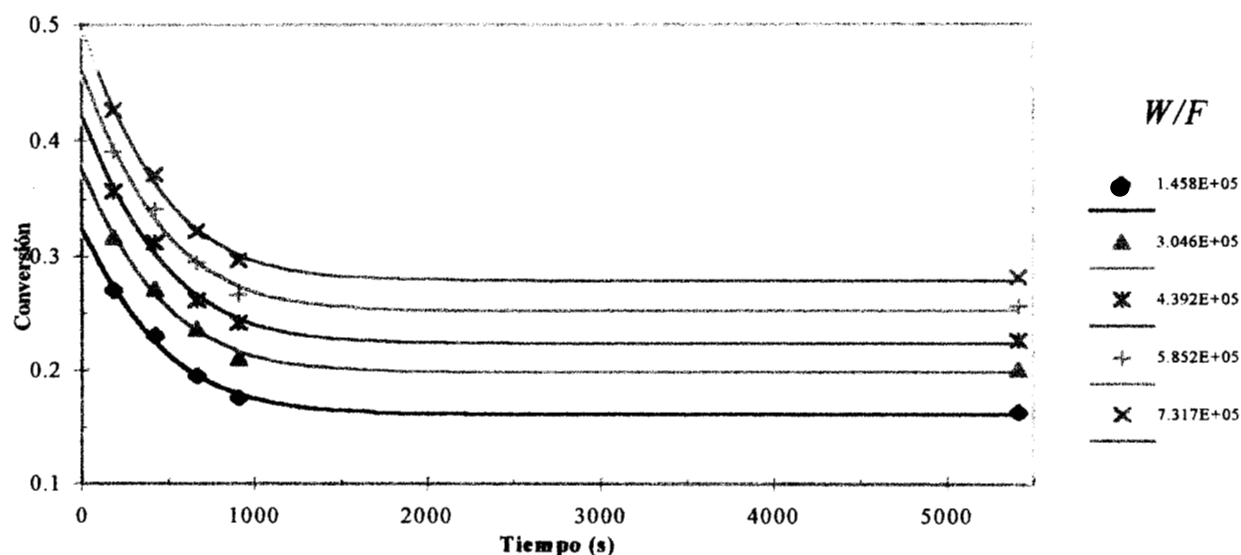
$$x = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{x_s^2}{(1-x_s)} + \left[\frac{x_0^2}{(1-x_0)} - \frac{x_s^2}{(1-x_s)} \right] \cdot \exp(-k_d \cdot t) \right\} \cdot \left(\sqrt{\frac{\frac{x_s^2}{(1-x_s)} + \left[\frac{x_0^2}{(1-x_0)} - \frac{x_s^2}{(1-x_s)} \right] \cdot \exp(-k_d \cdot t) + 4}{\frac{x_s^2}{(1-x_s)} + \left[\frac{x_0^2}{(1-x_0)} - \frac{x_s^2}{(1-x_s)} \right] \cdot \exp(-k_d \cdot t)}} - 1 \right) \quad (2.3.1-4)$$

Empleando los datos de un total de 15 corridas reportadas, realizadas a tres diferentes temperaturas, se determinaron los parámetros x_0 , x_s y k_d de la ecuación 2.3.1-4 y el parámetro de velocidad de reacción k_m . Los resultados se presentan en las gráficas 2.3.1-1, 2.3.1-2 y 2.3.1-3.



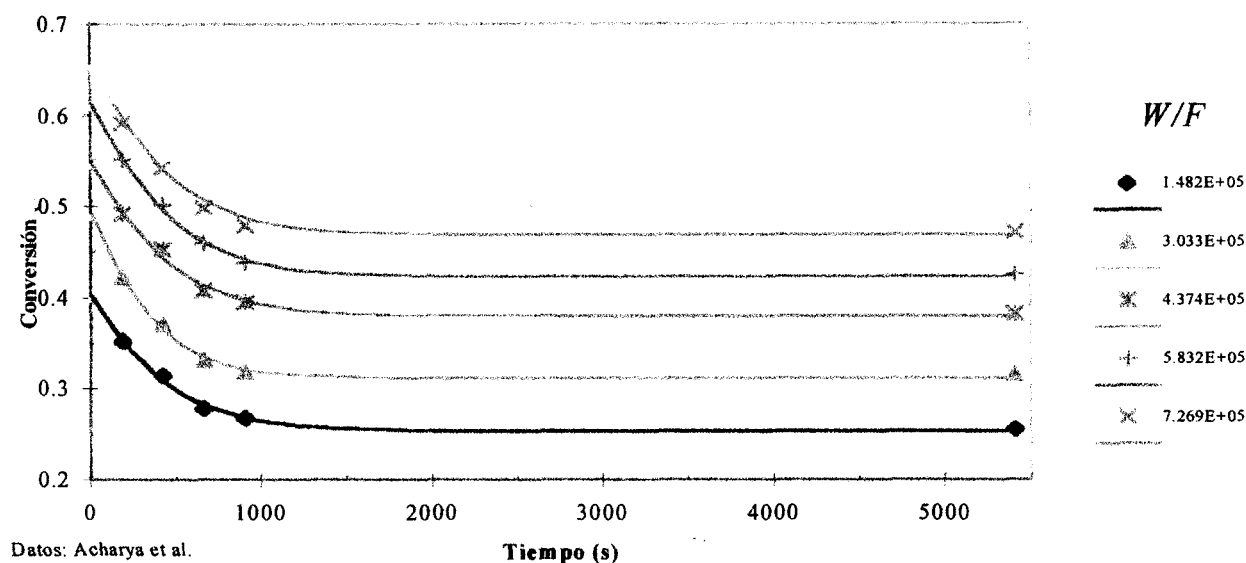
Datos: Acharya et al.

Gráfica 2.3.1-1) Cracking Catalítico de Cumeno (T=673 K)



Datos: Acharya et al.

Gráfica 2.3.1-2) Cracking Catalítico de Cumeno (T=723 K)



Gráfica 2.3.1-3) Cracking Catalítico de Cumeno (T=773 K)

Los estimados de los valores de los parámetros se anexan al final de esta sección.

Se estimaron las energías de activación de las reacciones de cracking y de desactivación empleando los valores promedio de los parámetros a cada temperatura.

Parámetros de la cinética principal		Parámetros de desactivación	
$\text{Ln} (k_m^0)$	1.329575 ± 0.8836	$\text{Ln} (k_m^0)$	-5.6551 ± 0.2326
Energía de activación	$14.937 \pm 1.263 \text{ Kcal/mol}$	Energía de activación	$0.573 \pm 0.0046 \text{ Kcal/mol}$
Índice de determinación	0.9929	Índice de determinación	0.80

La energía de activación de la reacción de cracking estimada concuerda bastante bien con el valor reportado por Corma et al. (1982), 11.1 Kcal/mol, pero difiere significativamente del valor obtenido por Acharya et al. en la referencia aquí analizada, 8.504 Kcal/mol.

Por otra parte, el pequeño valor de la pseudo-energía de activación correspondiente al parámetro de desactivación aquí estimado, puede ser indicativo de un mecanismo complejo para la reacción de formación de coque. Por lo que, en el mejor de los casos, la EGLP presenta una descripción global empírica para la desactivación por deposición de coque en el catalizador.

Tabla 2.3-1 Parámetros del modelo del reactor termobalanza

$W/F \cdot 10^5$ (Kg-s /Kmol)	x_0	x_s	$k_d \cdot 10^3$ (s ⁻¹)	$k_m \cdot 10^4$ (Kmol/Bar-Kg-s)
T = 673 K				
1.453	0.2342 ± 0.0078	0.1240 ± 0.0024	2.6223 ± 0.3040	0.7047
2.975	0.2894 ± 0.0105	0.1477 ± 0.0027	3.2792 ± 0.3733	0.5679
4.413	0.3161 ± 0.0035	0.1696 ± 0.0010	2.9087 ± 0.1127	0.4730
5.877	0.3595 ± 0.0098	0.1878 ± 0.0027	3.1575 ± 0.2853	0.4908
7.359	0.3897 ± 0.0046	0.2091 ± 0.0046	3.3869 ± 0.1294	0.5167
T = 723 K				
1.458	0.3204 ± 0.0103	0.1599 ± 0.0047	2.9999 ± 0.3412	1.481
3.046	0.3717 ± 0.0134	0.1971 ± 0.0060	3.0617 ± 0.4151	1.032
4.392	0.4180 ± 0.0171	0.2222 ± 0.0080	3.0457 ± 0.4773	0.977
5.852	0.4569 ± 0.0177	0.2511 ± 0.0082	3.1304 ± 0.4865	0.9387
7.317	0.4943 ± 0.0140	0.2771 ± 0.0065	3.1527 ± 0.3695	0.9434
T = 773 K				
1.482	0.4001 ± 0.0119	0.2520 ± 0.0051	3.0033 ± 0.4258	2.573
3.033	0.4900 ± 0.0151	0.3101 ± 0.0051	3.7724 ± 0.6540	2.217
4.374	0.5462 ± 0.0166	0.3778 ± 0.0074	3.0002 ± 0.5342	2.148
5.832	0.6109 ± 0.0106	0.4211 ± 0.0049	3.0957 ± 0.3195	2.351
7.269	0.6546 ± 0.0146	0.4667 ± 0.0062	3.0957 ± 0.4807	2.438

El parámetro de velocidad de reacción se calculó mediante: $k_m = \frac{F}{W \cdot P_{A0}} \cdot \frac{x_0^2}{(1 - x_0)}$

2.3.2) Cinética de formación de coque durante el cracking catalítico de cumeno.

SUPUESTOS Y/O RESTRICCIONES.

- 1) La descripción de formación de coque es puntual e isotérmica
- 2) No hay variación en la selectividad.
- 3) No existen restricciones difusionales.
- 4) El mecanismo de desactivación es por cubrimiento de sitios.
- 5) La desactivación es descrita por la E.G.L.P. de primer orden.

Basados en las consideraciones anteriores establecemos las siguientes ecuaciones de conservación:

La tasa de formación de coque en el catalizador es descrita por:

$$r_c = \frac{dC_c}{dt} = r_0(\text{concentración}, T) \cdot a \quad (2.3.2-1)$$

$$-\frac{da}{dt} = Q_c(\text{Concentración}, T) \cdot (a - a_s) \quad (2.3.2-2)$$

sujetas a $C_c(0) = 0$ $a(0) = 1$

un sistema de ecuaciones diferenciales desacopladas que pueden ser resueltas analíticamente, ya que las funciones $r_0(\text{Concentración}, T)$ y $Q_c(\text{Concentración}, T)$ que incluyen las condiciones de

operación, por las restricciones 1 y 2, se mantienen constantes. En lo sucesivo nos referiremos a ellas simplemente como r_0 y Q_C .

Resolviendo el sistema anterior obtenemos la ecuación:

$$C_C = r_S \cdot t + \frac{(r_0 - r_S)}{Q_C} \cdot [1 - \exp(-Q_C \cdot t)] \quad (2.3.2-3)$$

que establece la relación entre las variables observables contenido de coque en el catalizador-tiempo. A partir de ella podemos observar que existe un tiempo, t^* , para el cual $\exp(-Q_C t) \ll 1$. Para $t > t^*$, la ecuación 2.3.2.-3 se reduce a :

$$C_C(t > t^*) = \frac{r_0 - r_S}{Q_C} + r_S \cdot t \quad (2.3.2-4)$$

es decir, el contenido de coque en el tiempo tiende a un comportamiento lineal cuya pendiente depende de la actividad en estado estacionario, característica de la desactivación parcial del catalizador. El comportamiento anterior se puede observar en los trabajos de Plank et al. (1955), Ozawa et al. (1968), Dumez et al. (1986) y Acharya et al. (1989). Es importante recalcar que el comportamiento límite, arriba descrito, se observará en tanto no existan restricciones difusionales y que el mecanismo de desactivación sea por cubrimiento de sitios, lo cual probablemente ocurre cuando se presentan bajas tasa de coquizado.

Por otra parte, en los casos en los que la desactivación sea completa, $a_S = 0$, la EGLP se reduce a la ELP y la ecuación 2.3.2-4 predice que el contenido de coque tiende a un valor estable igual a:

$$C_C = \frac{r_0}{Q_C} \quad (2.3.2-5)$$

Guisnet et al. (1989) presentaron una descripción de la formación de coque en zeolitas en donde aparecen en forma clara los dos comportamientos límite de la ecuación 2.3.2-3, aunque los autores los relacionan con la estructura porosa del catalizador. El primero de ellos, es decir una tendencia lineal, aparece en los casos en los que se emplean zeolitas con cavidades (USHY y erionita), en tanto que el segundo caso se presenta en zeolitas que no las tienen (mordenita y HZSM5), en las que se espera un mecanismo de desactivación por "bloqueo de poros" en el que una cantidad relativamente pequeña de coque causa una disminución grande en la actividad del catalizador.

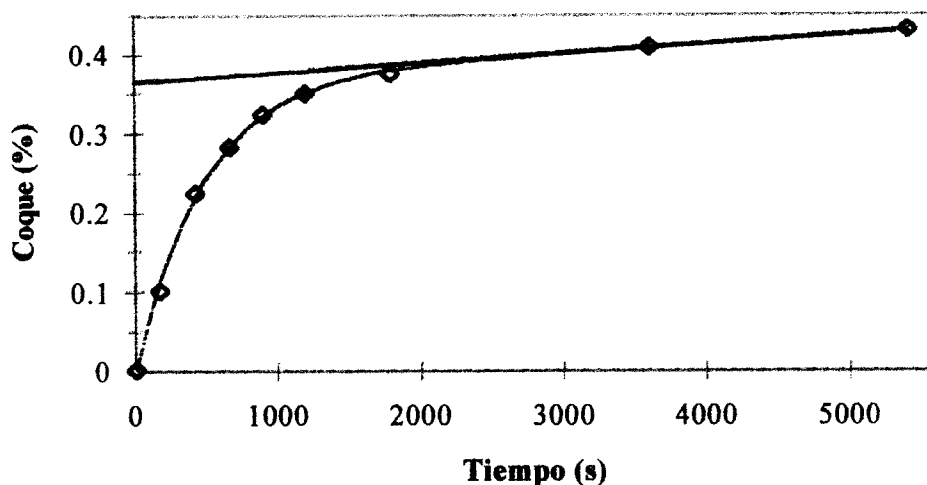
Por nuestra parte, contrastamos las predicciones de la ecuación 2.3.2-3 con los datos de coque en el catalizador-tiempo observados durante el cracking de cumeno a una temperatura de 673 K y $W/F=2.975 \cdot 10^5$ Kg cat-s/Kmol, presentados en la referencia, obteniendo por regresión no lineal los siguientes valores de los parámetros.

Parámetros de la cinética de formación de coque.

r_S	$1.1892 \cdot 10^{-5} \pm 0.1947 \cdot 10^{-5}$ g de coque /g de cat.-s
r_0	$7.7280 \cdot 10^{-4} \pm 0.0212 \cdot 10^{-4}$ g de coque /g de cat.-s
Q_C	$2.0857 \cdot 10^{-3} \pm 0.0897 \cdot 10^{-3}$ s ⁻¹

Se muestran nuestros resultados en la gráfica 2.3.3-1. Se incluye, además, la recta correspondiente al comportamiento asintótico característico de la desactivación parcial del catalizador.

Formación de Coque



Datos: Acharya et al.

◆ Coque (%) — EGLP — Asíntota

Gráfico 2.3.3-1. Formación de Coque durante el Cracking de Cumeno a $T = 673$ K.

Por otra parte y dado que los datos de coquizado y de la cinética de cracking catalítico fueron tomados en forma simultanea, consideramos la posibilidad de relacionar los dos procesos, vía el tiempo en línea, a fin de obtener una descripción global del proceso e indagar acerca del grado de acoplamiento de las reacciones principal y de formación de coque. De las ecuaciones 2.3.1-2, 2.3.1-3 y 2.3.2-3 obtenemos una expresión que relaciona el contenido de coque en el catalizador con la conversión instantanea; Es decir, la relación entre los procesos de cracking catalítico del cumeno y la desactivación del catalizador por coquizado, ésta es:

$$C_c = -\frac{r_s}{k_d} \cdot \ln[f(x, x_0, x_s)] + \frac{r_0 - r_s}{Q_c} \cdot \{1 - [f(x, x_0, x_s)]^\gamma\} \quad (2.3.2-6)$$

donde: $\gamma = \frac{Q_c}{k_d}$ y $f(x, x_0, x_s) = \frac{\frac{x^2}{1-x} - \frac{x_s^2}{1-x_s}}{\frac{x_0^2}{1-x_0} - \frac{x_s^2}{1-x_s}}$

es importante establecer que, siguiendo los planteamientos de Fuentes (1985), podemos establecer que la función $f(x, x_0, x_s)$ es la fracción de la actividad del catalizador que varía en el tiempo para la reacción de cracking del cumeno, normalizada a valores $0 \leq f(x, x_0, x_s) \leq 1$, es decir, la ecuación 2.3-6 es la relación existente entre la causa de la desactivación (coque) y el decaimiento de la actividad de la reacción principal.

Para fines de presentación y comparación de los valores de coque y actividad definimos la variable normalizada;

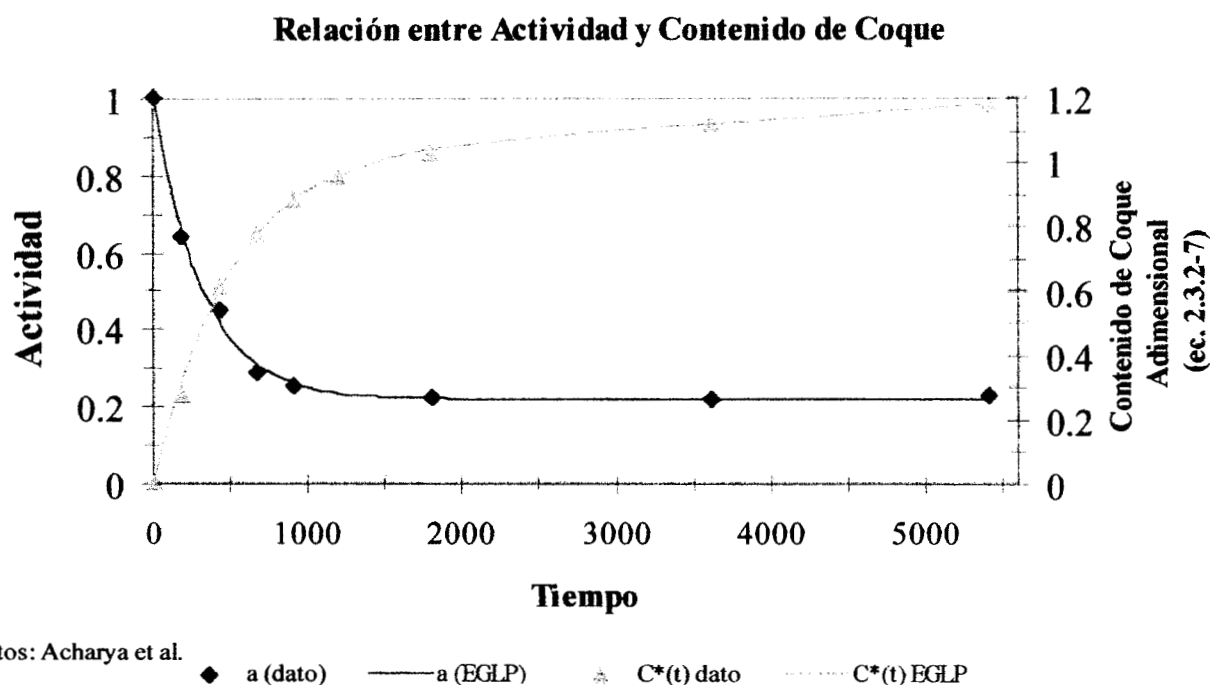
$$C^*(t) = \frac{C(t)}{C(0)_{lim}} \quad 0 \leq C^*(t) < C^*(\infty) \quad (2.3.2-7)$$

donde, $C(0)_{lm} = \frac{r_0 - r_s}{Q_c}$ es el contenido de coque en el catalizador estimado mediante extrapolación a tiempo cero de la recta asintótica correspondiente al comportamiento límite de la desactivación, una cantidad característica del sistema reaccionante-catalizador.

$C^*(\infty)$ es el contenido de coque en el catalizador para el cual los efectos difusionales causados por aquel son notorios, esto es, cuando deja de ser válido el mecanismo de desactivación por cubrimiento de sitios. Por otra parte y dado que una medida de la actividad promedio instantánea del catalizador está dada por la ecuación 2.3.1-3:

$$a(t) = \frac{x^2}{x_0^2} \cdot \frac{(1-x_0)}{(1-x)} \quad a_s \leq a(t) \leq 1$$

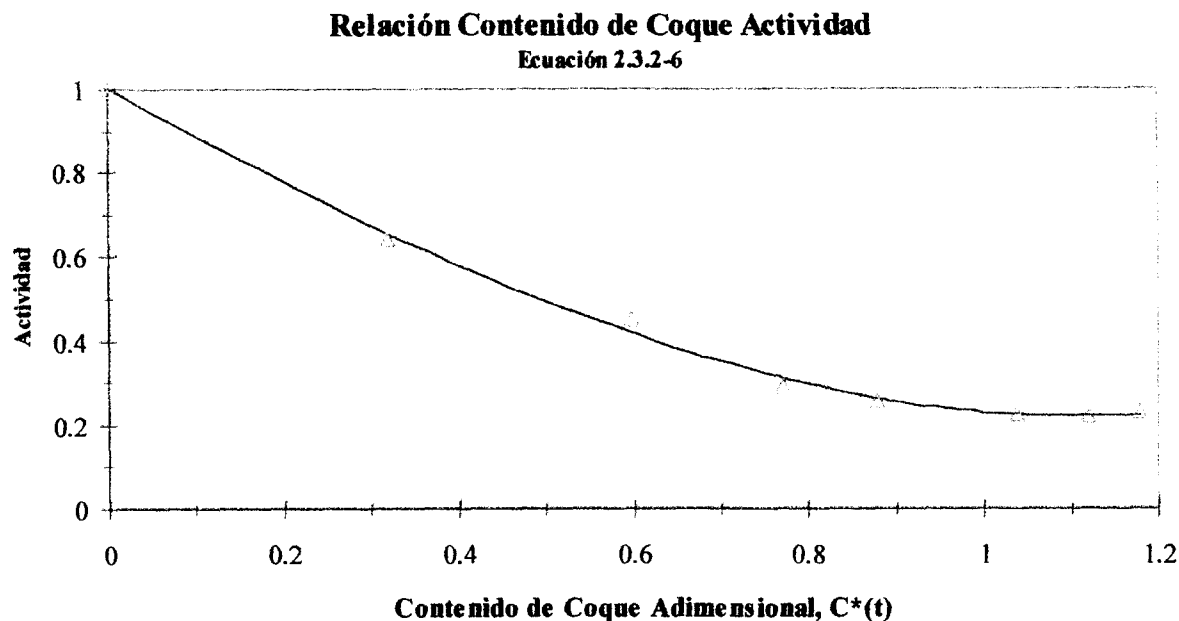
tenemos dos cantidades de orden de magnitud comparable, con las cuales construimos la gráfica:



Gráfica 2.3.3-2) Relación entre actividad - contenido de coque y tiempo a $T = 673$ K

en la que se muestra la relación existente entre la actividad y el contenido de coque. Las líneas continuas corresponden a las predicciones de los modelos basados en la EGLP.

Se presenta, además, una gráfica cruzada de coque-actividad, en la que resalta la relación que existe entre el contenido de coque en el catalizador, como causa de la desactivación, y la actividad. La línea continua se obtiene resolviendo la ecuación 2.3.2-6 para la conversión (x) y sustituyendo dichos valores en la ecuación 2.3.1-3 para encontrar el estimado de la actividad instantánea del catalizador.



Datos: Acharya et. al.

$\triangle$ a (dato)

— a (EGLP)

Gráfica 2.3.3-3) Relación entre actividad - contenido de coque para el cracking catalítico de cumeno a $T = 673$ K

En resumen, la descripción del proceso de cracking en presencia de desactivación por coquizado del catalizador, a lo largo del período de observación, en términos de los modelos basados en la EGLP es superior a la propuesta por Acharya et al. Lo anterior pone en duda la existencia de las dos regiones de desactivación indicadas por los autores y nos lleva a la conclusión de que en este caso, al menos en el rango de observación, la desactivación puede describirse globalmente en términos de una Ecuación Generalizada de Ley de Potencia. Por otra parte, el hecho de que los parámetros de decaimiento para las reacciones de cracking y de formación de coque, k_d y Q_C , sean diferentes sugiere que las reacciones indicadas ocurren en diferentes tipos de sitios o bien que existen sitios que se desactivan rápidamente y otros que siguen activos en las condiciones de coquizado.

Recapitulando, se han presentado varios casos y se ha hecho mención a varios más en los que la conversión tiende asintóticamente a un valor estable diferente de cero, de lo que se infiere que el catalizador no se desactiva totalmente. Cuando así ocurre y no se toma en cuenta explícitamente la actividad en estado estacionario, los modelos resultantes son incapaces de predecir el comportamiento del sistema. Se ha mostrado que en los intentos de correlacionar los datos con los modelos de desactivación convencionales, que no consideran la actividad en estado estacionario y se emplean técnicas de linealización para la estimación de parámetros, se inducen los comportamientos anómalos mencionados. Se ha demostrado también que estos casos pueden ser descritos consistentemente mediante la EGLP, lo anterior es de especial importancia si consideramos que las predicciones de los modelos basados en ésta son, por mucho, mejores que las correspondientes de un modelo basado en contenido de coque en el catalizador en el que se incluye una función de desactivación residual empírica (Acharya et al. (1989)). De aquí surge el siguiente cuestionamiento:

¿ La capacidad de ajuste de los modelos basados en la EGLP es resultado de la inclusión de un parámetro empírico adicional, la actividad en estado estacionario, a_s , o es que existen cambios en la cinética de desactivación que pueden ser descritos mecanísticamente mediante aquella ?.

2.4) Desarrollos mecanísticos que conducen a la actividad en estado estacionario.

Para dar respuesta a la pregunta anterior revisamos el trabajo de Kittrell et al. (1985) en el que se presentan algunos mecanismos que, empleando el método de balance de sitios, conducen a expresiones en las que aparece una función de actividad residual, aunque debemos aclarar que las expresiones presentadas por estos autores no son semejantes a la EGLP. Concretamente, se muestra que al considerar un proceso de desactivación reversible, el valor de la actividad residual está relacionado con la constante de equilibrio de etapa controlante de la reacción de desactivación. Se presentan, además, los contrastes de las predicciones de los modelos desarrollados contra los datos de cracking catalítico de cumeno en un reactor diferencial en el que la desactivación del catalizador ocurre por envenenamiento causado por hidroperóxido de cumeno (Plank et al. (1955) y Prater et al. (1956)) y las correspondientes al envenenamiento de un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por adsorción con quinolina (Mills et al. (1950)), en los tres casos se observa una correlación excelente.

Por otra parte, Corella et al. (1988) demostraron que existen diferentes mecanismos de desactivación que conducen a ecuaciones en las que aparece la actividad residual, dentro de los cuales se incluyen: **1) Desactivación de catalizadores polifuncionales, 2) Formación reversible de coque y 3) Desactivación por transformación de la fase activa del catalizador.** Las ecuaciones obtenidas por los autores pretenden explicar y generalizar las ecuaciones empíricas existentes.

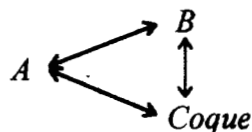
Por nuestra parte, presentamos unas derivaciones propias, basadas en el método de balance de sitios, que difieren ligeramente de las que aparecen en las referencias mencionadas y en base a ellas intentaremos obtener inferencias acerca de la cuestión planteada.

Empezamos por definir un marco teórico en el cual se desarrollan los modelos.

Supuestos y/o restricciones.

- 1) La dinámica de la reacción principal es muy rápida respecto de la de desactivación.
- 2) El coquizado del catalizador es la única causa de desactivación.
- 3) La formación del precursor del coque demanda el mismo tipo de sitios que la reacción principal.
- 4) La red de reacciones puede ser representada mediante una serie de pasos elementales, uno de los cuales es el más lento y del que se dice que es el paso controlante de reacción (p.c.r.), en tanto que los demás están muy próximos al equilibrio (estado pseudoestacionario).

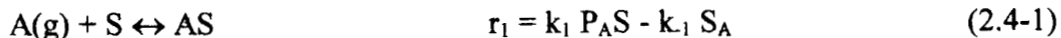
Sea la red de reacciones principal y de desactivación expresada globalmente por:



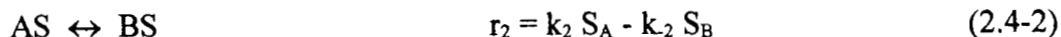
que procede por siguiente mecanismo:

Etapas**Tasa de cambio**

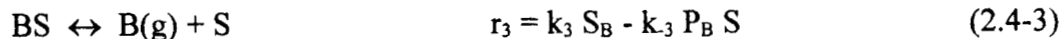
1) Adsorción de A en un sitio activo:



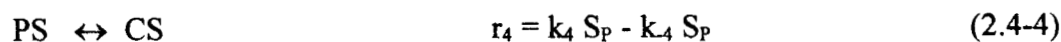
2) Conversión de A en productos:



3) Desorción de productos:



4) Formación del precursor de coque:



en un esquema de autodesactivación P puede ser el reactante, A, y/o el producto, B.

5) Balance de sitios:

$$S_0 = S_A + S_B + S_P + S \quad (2.4-5)$$

6) Definición de actividad.

$$a = \frac{S_0 - S_C}{S_0} = \frac{S_A + S_B + S}{S_0} \quad (2.4-6)$$

donde: $A(g)$, $B(g)$ = Concentración de reactantes y productos, respectivamente, en la fase gas.

AS , BS = Especies adsorbidas.

S = Sitios disponibles para la reacción.

S_0 = Total de sitios en el catalizador fresco.

S_A , S_B = Sitios ocupados por las especies indicadas.

S_C = Sitios desactivados por el coque.

r_i = Tasa de cambio en la etapa i -ésima.

Basados en las consideraciones anteriores y bajo el supuesto de que el precursor de coque es el reactante, obtuvimos las expresiones que corresponden a dos casos que, consideramos, son representativos de los revisados en la literatura. (Chu (1968), Wolf et al. (1977, a, b), Froment et al. (1976, 1980), Jossens et al. (1982, b), Pacheco et al. (1984, a, b), Reiff et al. (1980, 1985), Corella et al. (1980, 1988)), a saber:

1) La adsorción del reactante es el paso controlante de reacción.

De las ecuaciones 2.4-1, 2.4-2, 2.4-3, 2.4-5 y 2.4-6 obtenemos la expresión mecánica de la tasa global de reacción, ésta es:

$$r_1 = -\frac{dP_A}{dt} = \frac{k_1 S_0}{[1 + (1 + K_2) K_3 P_B]} \cdot \left(P_A - \frac{P_B}{K_1 K_2 K_3} \right) \cdot a \quad (2.4-7)$$

K_1 , K_2 y K_3 son las constantes de equilibrio de la etapa indicada por el índice.

La ecuación de decaimiento de la actividad, en el caso en que el precursor de coque es el reactante se obtiene de las ecuaciones 2.4-4 y 2.4-6.

$$\frac{dS}{dt} = -S_0 \frac{da}{dt} = -\frac{k_4 S_0 P_B}{K_2 K_3 \left[1 + \left(\frac{1 + K_2}{K_2 K_3} \right) \cdot P_B \right]} \cdot a - k_{-4} S_0 (1 - a) \quad (2.4-8)$$

además, a tiempos grandes el sistema evoluciona hacia el equilibrio: $a \rightarrow a_s$ y $\frac{da}{dt} \rightarrow 0$: Imponiendo las condiciones anteriores a la ecuación 2.4-8 encontramos una relación entre la actividad en estado estacionario y la constante de equilibrio de la etapa de formación de coque:

$$K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{K_2 K_3 \left[1 + \left(\frac{1 + K_2 + K_4}{K_2 K_3} \right) \cdot P_B \right] \cdot (1 - a_s)}{P_B \cdot a_s} \quad (2.4-9)$$

$$a_s = \frac{1 + \left(\frac{1 + K_2}{K_2 K_3} \right) \cdot P_B}{1 + \left(\frac{1 + K_2 + K_4}{K_2 K_3} \right) \cdot P_B} \quad (2.4-10)$$

de las ecuaciones 2.4-8 y 2.4-9 obtenemos una expresión mecánica de la tasa de desactivación:

$$-\frac{da}{dt} = k_{-4} \left[\frac{1 + \left(\frac{1 + K_2 + K_4}{K_2 K_3} \right) \cdot P_B}{1 + \left(\frac{1 + K_2}{K_2 K_3} \right) \cdot P_B} \right] \cdot (a - a_s) \quad (2.4-11)$$

cuya estructura es semejante a la EGLP.

2) La conversión de A en productos es el paso controlante de reacción.

De las ecuaciones 2.4-1, 2.4-2, 2.4-3, 2.4-5 y 2.4-6 obtenemos la expresión mecanística de la cinética global del proceso:

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{k_2 K_1 S_0}{(1 + K_1 P_A + K_3 P_B)} \cdot \left[P_A - \left(\frac{K_3}{K_1 K_2} \right) \cdot P_B \right] \cdot a \quad (2.4-12)$$

Procediendo de modo semejante al caso anterior obtenemos una relación entre la constante de equilibrio y la actividad en estado estacionario, ésta es:

$$a_s = \frac{1 + K_1 P_A + K_3 P_B}{1 + (1 + K_4) \cdot K_1 P_A + K_3 P_B} \quad (2.4-13)$$

La ecuación de decaimiento de la actividad del catalizador para este caso es:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{k_{-4} [1 + (1 + K_4) K_1 P_A + K_3 P_B]}{[1 + K_1 P_A + K_3 P_B]} \cdot (a - a_s) \quad (2.4-14)$$

una EGLP de primer orden.

Los desarrollos anteriores ponen en evidencia tres aspectos importantes:

- 1) La actividad estacionaria está relacionada a la constante de equilibrio de la etapa controlante de velocidad de reacción.
- 2) La actividad en estado estacionario es función de las concentraciones de las especies relevantes y de la temperatura.
- 3) La forma de la ecuación cinética cambia con el tiempo o con el grado de desactivación.

Los dos primeros resultan obvios de la inspección de las ecuaciones que definen la actividad residual, no así el tercero, por lo que consideramos que es importante hacer una descripción de éste. Para tal efecto tomamos como ejemplo el caso en que la conversión del reactante a productos es el paso controlante de reacción. la cinética global está descrita por la ecuación 2.4-12.

Evaluyendo la tasa de reacción a $t = 0$, en donde $a(0) = 1$;

$$-\frac{dP_A}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{k_2 K_1 S_0}{(1 + K_1 P_A + K_3 P_B)} \cdot \left[P_A - \left(\frac{K_3}{K_1 K_2} \right) \cdot P_B \right]$$

Por otra parte, cuando $t \rightarrow \infty$, $a(\infty) \rightarrow a_s$, la tasa de reacción es:

$$-\frac{dP_A}{dt} \Big|_{t \rightarrow \infty} = \frac{k_2 K_1 S_0}{[1 + (1 + K_4) \cdot K_1 P_A + K_3 P_B]} \cdot \left[P_A - \left(\frac{K_3}{K_1 K_2} \right) \cdot P_B \right]$$

Al comparar las dos expresiones anteriores se observa que la funcionalidad de la tasa de reacción cambia con el tiempo, situación no prevista por los modelos que no consideran la actividad en estado estacionario. La importancia del desarrollo anterior es evidente si consideramos que proporciona una explicación plausible a los cambios inesperados observados en los valores de los parámetros de los modelos que no incluyen explícitamente la actividad en estado estacionario y ocurre que el

catalizador no se desactiva totalmente. Es importante mencionar que si alguna explicación se ha dado a los cambios citados y observados por diversos autores, ésta es en base al trabajo de Khang et al. (1973), en el que se correlaciona empíricamente la importancia de los efectos difusionales con un orden de desactivación aparente.

Recalcamos que el planteamiento que nos condujo a la justificación mecanística de la actividad residual no es menos riguroso que cualquiera de los desarrollos basados en balance de sitios, postulados por los autores antes mencionados. La diferencia fundamental entre lo aquí presentado y lo planteado en otros trabajos estriba en el hecho de considerar la reversibilidad en el proceso de desactivación con lo que aparece de modo natural la actividad en estado estable. Aunque debemos puntualizar que, de acuerdo con Corella et al. (1988), la reversibilidad de la desactivación no es la única causa de que aparezca la actividad en estado estacionario en las ecuaciones de decaimiento del catalizador, sino que pueden haber diferentes mecanismos que nos conducen a expresiones en las que aquella aparece explícitamente. Además, no todas las ecuaciones así obtenidas son semejantes a la EGLP.

Por otra parte, el hecho de que la actividad en estado estacionario dependa de las concentraciones de las especies que intervienen, así como de la temperatura, introduce una complicación no prevista en el inicio del presente análisis, por lo que conviene ahondar en el problema.

2.5) Efecto de la concentración sobre la actividad en estado estacionario.

Los estudios de desactivación de catalizadores sólidos son difíciles de analizar e interpretar debido a que han sido realizados en reactores diferenciales en los que la composición de la mezcla de reacción varía con el tiempo. En los casos en los que los estudios se llevan a cabo en un reactor integral, la composición de la mezcla de reacción es función tanto de la posición espacial como del tiempo, lo que complica aún más la situación. Los datos obtenidos a temperatura y composición de la mezcla de reacción constantes son particularmente simples de interpretar cuando la cinética es separable, ya que, bajo las condiciones indicadas, la variación de la tasa de reacción es debida únicamente a la desactivación, lo cual permite aislarla para su estudio. Jossens et al. (1982, a) diseñaron un sistema que proporciona un entorno que facilita el análisis de la desactivación. Éste consta de un reactor diferencial y un reactor de pastilla única, ambos con recirculación externa. Mediante él es posible obtener datos de desactivación en un entorno de composición constante, lo anterior se consigue variando el espacio-velocidad para compensar el efecto de la desactivación del catalizador. El diseño físico del reactor minimiza el tiempo de respuesta del sistema, siendo éste del orden de unos cuantos segundos, lo que permite obtener un mejor estimado de la tasa de reacción inicial, lo que resulta importante por dos razones:

- 1) Nos permite obtener un estimado de la actividad instantánea del catalizador a partir de la relación de tasa de reacción en un instante t y la correspondiente a tiempo cero.
- 2) Proporciona una referencia para establecer si existen cambios en el mecanismo de reacción cuando el catalizador se desactiva, tal como se apuntó en el apartado anterior.

Jossens et al. (1982, b) reportaron los resultados de una serie de experimentos realizados en el reactor descrito en la referencia anterior, en los que se empleó un catalizador bifuncional de reformado (0.3% Pt, 0.6% Cl soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la reacción prueba fue la deshidrogenación del metil-ciclohexano (MCH) para producir tolueno. El factor de eficacia para las corridas de desactivación reportado en la referencia fue de aproximadamente 0.95, lo cual aseguró un régimen de control cinético. La selectividad del proceso fue mayor de 95 % a 400 Torr de H_2 y 350 °C.

Los resultados se presentan en términos de actividad y tiempo, definida aquella como la razón de las tasas de reacción a un tiempo t , $r(t)$, y r_0 la correspondiente a un tiempo de 15 segundos después de introducir los reactantes; $a(t) = \frac{r(t)}{r_0}$.

Las condiciones de operación variaron en los rangos:

Temperatura:	350 - 400 °C
Presión Parcial de H ₂	200 - 600 torr
Presión Parcial de MCH	10 - 30 torr
Presión Parcial de Tolueno	2 - 30 torr

Los autores sugieren la existencia de dos regiones de desactivación:

- 1) Región I, en la que se presenta una desactivación relativamente rápida y se extiende durante los primeros 40 minutos, aproximadamente.
- 2) Región II o período de desactivación lenta.

Un dato importante, reportado por los autores, es que en la región I la desactivación es totalmente reversible, en tanto no se rebase un valor crítico de la actividad y es posible regenerar completamente el catalizador haciendo fluir H₂ a la temperatura de operación. Cuando se excede el valor límite mencionado, la actividad se recupera solo parcialmente.

El modelo de desactivación propuesto por los autores fue una modificación de la ELP en la que se incluyó una función de la presión de H₂.

Por las características del reactor en el que se llevaron a cabo las pruebas, es posible aislar los efectos de la desactivación. Además, dada la característica de reversibilidad de la desactivación y puesto que ésta fue una de las peculiaridades que nos permitió obtener las ecuaciones mecanísticas de la EGLP, se analizaron los datos de la referencia mediante ésta y su forma reducida, la ELP, de diferentes órdenes, obteniéndose en todos los casos el mejor ajuste mediante la EGLP de segundo orden:

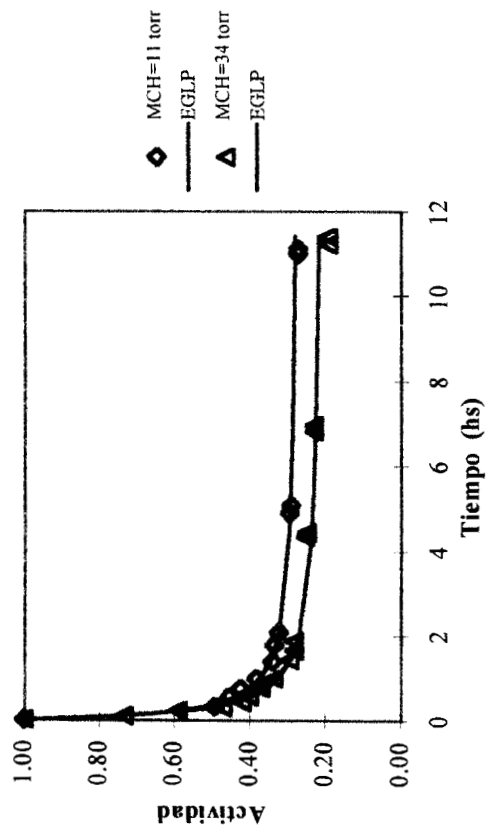
$$a(t) = a_s + \frac{(1 - a_s)}{1 + (1 - a_s) \cdot Q_d \cdot t} \quad (2.5-1)$$

los parámetros de la ecuación anterior son función de las condiciones de operación, de acuerdo al planteamiento teórico indicado previamente, por lo que se tiene un marco conceptual contra el cual podremos contrastar los resultados empíricos obtenidos por regresión no lineal. Éstos se presentan en forma resumida en las tablas 2.5-1 a 2.5-4 en las que se indican las condiciones de operación que se mantienen constantes durante las pruebas. Asimismo, se muestran gráficamente, en la figura 2.5-1 las predicciones de la ecuación 2.5-1 contrastadas contra los datos obtenidos de la referencia.

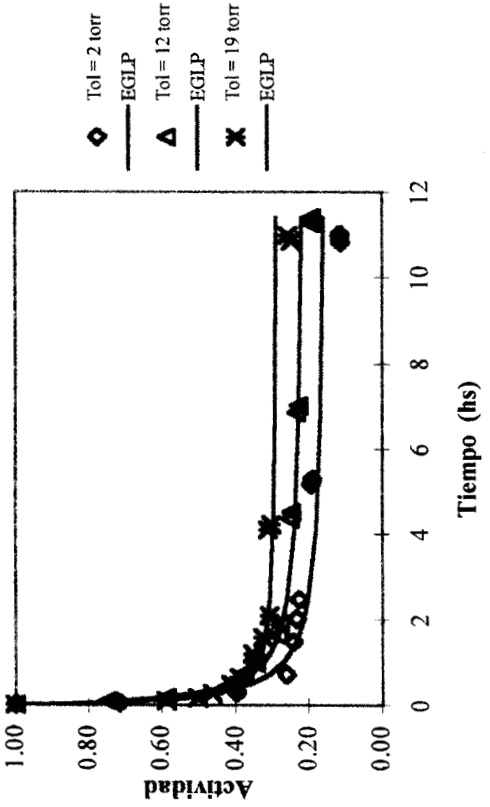
Tabla 2.5-1) EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DEL MCH

Presión parcial de Tolueno		12 torr
Presión parcial de Hidrógeno		405 torr
Temperatura		352 °C
P _{MCH} = 11 torr	$a_s = 0.2704 \pm 0.0065$	$Q_d = 8.3387 \pm 0.6439 \text{ h}^{-1}$
P _{MCH} = 34 torr	$a_s = 0.2050 \pm 0.0068$	$Q_d = 6.9912 \pm 0.4079 \text{ h}^{-1}$

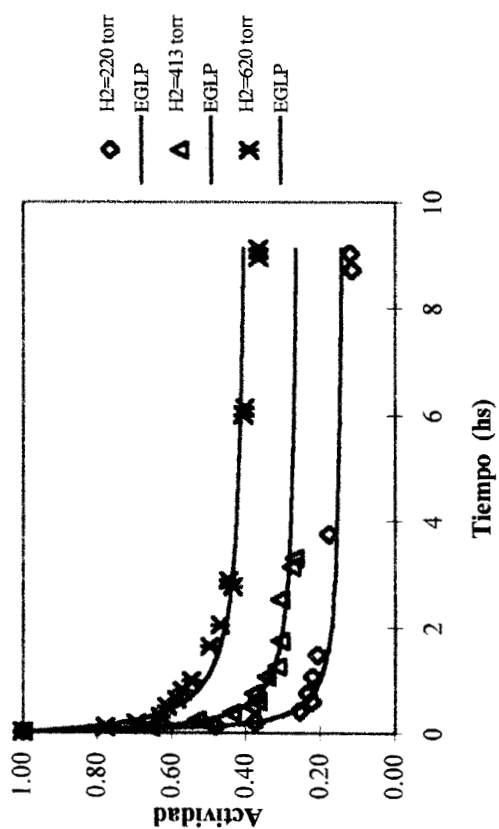
Efecto de la presión parcial de MCH



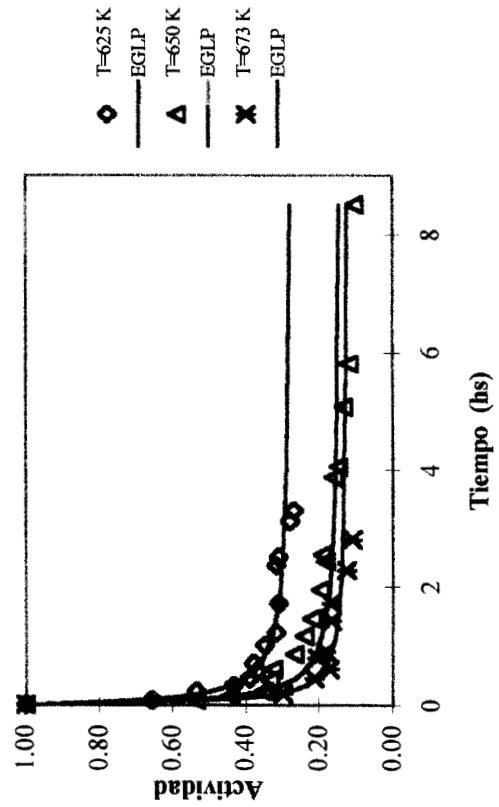
Efecto de la presión parcial de Tolueno



Efecto de la presión parcial de Hidrógeno



Efecto de la Temperatura



Datos: Jossens y Petersen

Gráfica 2.5-1) Efectos de las condiciones de operación sobre los parámetros de desactivación catalítica durante la deshidrogenación del metil-ciclohexano.

Tabla 2.5-2) EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DEL TOLUENO

Presión parcial de MCH 32 torr
 Presión parcial de Hidrógeno 405 torr
 Temperatura 352 °C

$P_{TOL} = 2$ torr	$a_s = 0.1471 \pm 0.0132$	$Q_d = 7.0666 \pm 0.7061 \text{ h}^{-1}$
$P_{TOL} = 12$ torr	$a_s = 0.2075 \pm 0.0068$	$Q_d = 7.3883 \pm 0.4894 \text{ h}^{-1}$
$P_{TOL} = 19$ torr	$a_s = 0.2835 \pm 0.0087$	$Q_d = 16.973 \pm 1.6562 \text{ h}^{-1}$

Tabla 2.5-3) EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DEL H_2

Presión parcial de MCH 18 torr
 Presión parcial de tolueno 7 torr
 Temperatura 352 °C

$P_{H_2} = 220$ torr	$a_s = 0.1370 \pm 0.0108$	$Q_d = 15.113 \pm 1.5548 \text{ h}^{-1}$
$P_{H_2} = 413$ torr	$a_s = 0.2561 \pm 0.0081$	$Q_d = 10.976 \pm 0.8264 \text{ h}^{-1}$
$P_{H_2} = 620$ torr	$a_s = 0.3916 \pm 0.0138$	$Q_d = 7.0360 \pm 0.9798 \text{ h}^{-1}$

Tabla 2.5-4) EFECTO DE LA TEMPERATURA

Presión parcial de MCH 18 torr
 Presión parcial de Tolueno 7 torr
 Presión parcial de Hidrógeno 405 torr

$T = 352$ °C	$a_s = 0.2704 \pm 0.0091$	$Q_d = 13.8350 \pm 1.3332 \text{ h}^{-1}$
$T = 377$ °C	$a_s = 0.1383 \pm 0.0074$	$Q_d = 15.2482 \pm 1.1867 \text{ h}^{-1}$
$T = 400$ °C	$a_s = 0.1191 \pm 0.0074$	$Q_d = 22.8616 \pm 2.6705 \text{ h}^{-1}$

Los resultados anteriores muestran una clara dependencia de la actividad estacionaria con las condiciones de operación, acorde con lo encontrado en los desarrollos mecanísticos. El efecto de la temperatura, como es bien sabido, es complejo y se considera prueba suficientemente buena la verificación de consistencia de parámetros tipo Arrhenius, empleando las funciones linealizadas:

$$\ln(a_s) = \ln(a_s^0) + \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.5-2)$$

$$\ln(Q_d) = \ln(Q_d^0) + \frac{E_Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.5-3)$$

los resultados obtenidos por regresión, en cada caso, son:

Parámetros de la E.G.L.P.		Indice de determinación
$\ln(a_s^0) = -12.2803 \pm 2.4548$	$E_a / R = + 6827.12 \pm 1591.81$	0.9484
$\ln(Q_d^0) = 10.2307 \pm 3.6709$	$E_Q / R = - 4790.07 \pm 2380.40$	0.8020

De lo anterior destaca la pendiente positiva obtenida para la función linealizada correspondiente a la actividad residual, que nos indica que ésta disminuye al aumentar la temperatura. El estimado de la pseudoenergía de activación de -13.56 Kcal/mol, valor que sugiere una relación con una constante de equilibrio, acorde con el planteamiento teórico establecido anteriormente. El coeficiente de determinación para el caso indica una buena correlación. Por otra parte, el parámetro de decaimiento se comporta como un parámetro de Arrhenius típico, es decir, la tasa de desactivación aumenta con la temperatura.

Debe mencionarse que los parámetros, arriba calculados, están afectados por sendas funciones de las presiones parciales de los reactantes, aún no determinadas y que a continuación se discutirán.

2.5.1) Estimación de parámetros de la cinética global.

Sobre la base de las tendencias que tentativamente se apuntaron y en ausencia de mayor información, postulamos una función de productos de potencias de las presiones parciales y parámetros tipo Arrhenius para representar las variaciones indicadas, es decir:

$$Q_d^* = Q_d^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_Q}{RT}\right) \cdot P_{MCH}^{N_1} \cdot P_{TOL}^{N_2} \cdot P_{H_2}^{N_3} \quad (2.5.1-1)$$

$$a_s^* = a_s^0 \cdot \exp\left(+\frac{E_a}{RT}\right) \cdot P_{MCH}^{N_4} \cdot P_{TOL}^{N_5} \cdot P_{H_2}^{N_6} \quad (2.5.1-2)$$

por lo que representamos el proceso de desactivación en términos de la EGLP de segundo orden modificada, en la que los parámetros son función de las condiciones de operación, como se indica en las ecuaciones 2.5.1-1 y 2.5.1-2, es decir:

$$a(P_i, T, t) = a_s^* + \frac{(1 - a_s^*)}{1 + (1 - a_s^*) \cdot Q_d^* \cdot t} \quad (2.5.1-3)$$

Debe mencionarse que los análisis de regresión se efectuaron empleando las ecuaciones:

$$Q_d^* = k_d^0 \cdot \exp\left[\gamma_Q \left(\frac{\theta - 1}{\theta}\right)\right] \cdot P_{MCH}^{N_1} \cdot P_{TOL}^{N_2} \cdot P_{H_2}^{N_3} \quad (2.5.1-4)$$

$$a_s^* = A_s^0 \cdot \exp\left[\gamma_a \left(\frac{1 - \theta}{\theta}\right)\right] \cdot P_{MCH}^{N_4} \cdot P_{TOL}^{N_5} \cdot P_{H_2}^{N_6} \quad (2.5.1-5)$$

donde: $\theta = \frac{T}{T_{MAX}}$ = Temperatura adimensional.

$\gamma_J = \frac{E_J}{RT_{MAX}}$ = Número de Arrhenius para los parámetros de desactivación

$$k_d^0 = Q_d^0 \cdot \exp(-\gamma_Q)$$

$$A_s^0 = a_s^0 \cdot \exp(\gamma_s)$$

T_{MAX} = Temperatura de referencia, en este caso se empleó el valor máximo (673 K).

La reformulación en términos de las variables adimensionales descritas permite suavizar el problema causado por el hecho de que los parámetros puedan ser de muy diferente orden de magnitud.

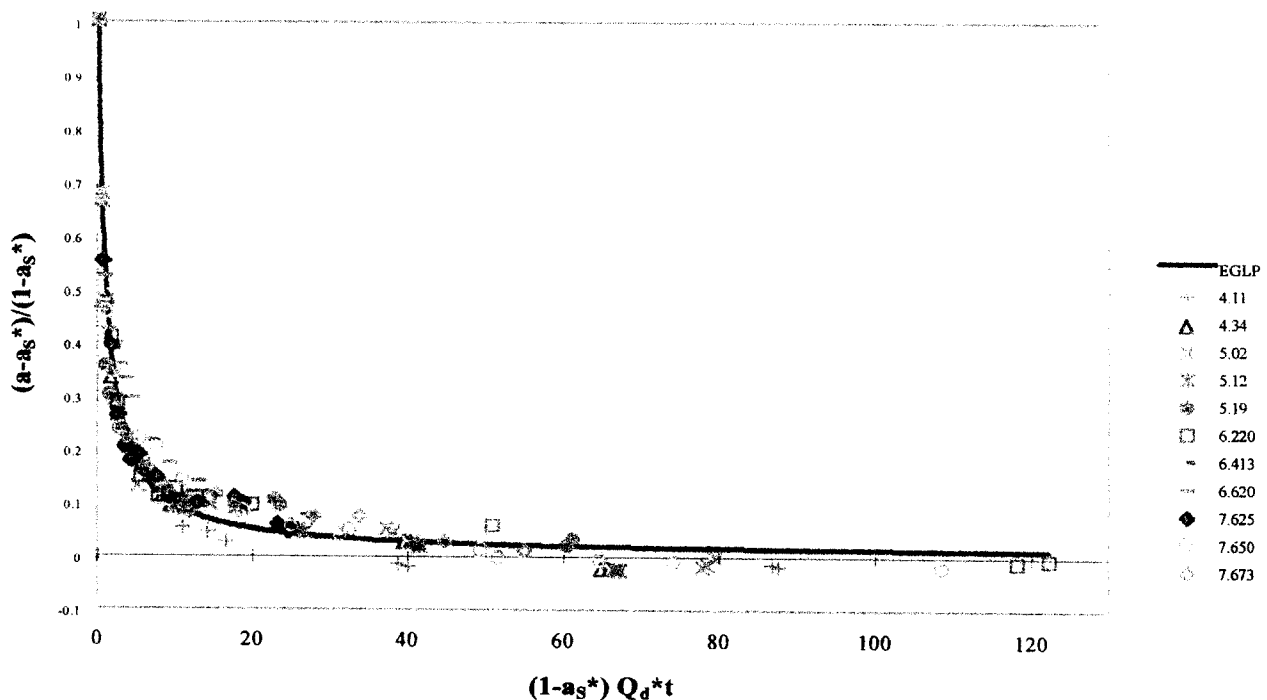
Los resultados obtenidos son:

$k_d^0 = 7.4978 \cdot 10^3 \pm 4.9569 \cdot 10^3$	$A_s^0 = 4.6272 \cdot 10^{-4} \pm 0.7784 \cdot 10^{-4}$
$\gamma_Q = 10.424 \pm 1.834$	$\gamma_a = 11.040 \pm 1.1211$
$N_1 = -0.39054 \pm 0.1019$	$N_4 = -0.3404 \pm 0.04053$
$N_2 = -0.06926 \pm 0.0633$	$N_5 = 0.1865 \pm 0.0355$
$N_3 = -0.76319 \pm 0.1004$	$N_6 = 1.0000 \pm 0.0001$

Por motivos de presentación redefinimos la EGLP, como una Ecuación Hiperbólica Generalizada:

$$\frac{a - a_s^*}{1 - a_s^*} = \frac{1}{1 + (1 - a_s^*) \cdot Q_d^* \cdot t} \quad (2.5.1-6)$$

los parámetros que aparecen ella son definidos en las ecuaciones 2.5.1-4 y 2.4.1-5. Los resultados anteriores de presentan en la gráfica 2.5-2 en la que se contrastan las predicciones de la EGLP con los datos de Jossens et al.. La correlación observada es bastante buena.



Gráfica 2.5-2. Predicciones de la Ecuación Hiperbólica Generalizada, con parámetros dependientes de la concentración.

Es necesario destacar un aspecto de suma importancia y que no se había considerado en los inicios del presente trabajo: Las correlaciones empíricas que nos permitieron estimar los parámetros de desactivación nos proporcionan un medio para obtener modelos con capacidad de predicción, ya que aquellos definen adecuadamente la EGLP.

Debe puntualizarse que a pesar de que los resultados aquí presentados son prometedores, el modelo propuesto emplea demasiados parámetros y los órdenes de magnitud de ellos son muy diferentes, lo anterior introduce una gran incertidumbre al respecto de los valores obtenidos, pues el problema es bastante mal condicionado. No obstante lo anterior, las predicciones de nuestro modelo empírico son, por mucho, mejores que las correspondientes de Pacheco et al. (1984, a), quienes a partir de las observaciones de Jossens et al., desarrollaron un modelo mecanístico (modelo de seis sitios) que emplea una correlación empírica que, según los autores, es capaz de explicar las variaciones observadas en el orden de la desactivación con el tiempo o grado de desactivación. Sin embargo al contrastar las predicciones del modelo con los datos se observan desviaciones considerables. Para corregir lo anterior los autores sugieren el empleo de un modelo de ley de potencia de orden variable (ley Hiperbólica), es decir proponen un **modelo empírico** que incluye parámetros que, por definición, varían con el tiempo y/o grado de desactivación, con lo que se pierde todo el rigor y elegancia del desarrollo mecanístico del modelo de seis sitios. Consideramos que la EGLP con parámetros dependientes de las condiciones de operación ofrece una mejor alternativa para describir consistentemente el caso, a pesar de los inconvenientes arriba mencionados.

Recapitulando lo hasta aquí presentado, tenemos que:

1) Se replanteó el problema de reactores catalíticos heterogéneos introduciendo la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia como modelo descriptivo del proceso de desactivación. Con ella se considera la posibilidad de que el catalizador no se desactive totalmente.

Se presentan las ecuaciones que describen el proceso global en términos de las variables observables conversión y tiempo, tanto para reactores diferenciales como para los casos en los que se tiene un régimen de conversión integral. Además, siguiendo la metodología planteada por Fuentes (1985) se desarrollaron los modelos de la cinética global de otros tipos de reactores.

2) Se seleccionaron una serie de estudios reportados en los que se observan algunas de las siguientes anomalías

- i) Cambio aparente del orden de desactivación con el tiempo y/o la temperatura.
- ii) Cambios en los parámetros y/o ecuaciones cinéticas con el grado de desactivación.

y se analizaron los datos a la luz de las ecuaciones basadas en la EGLP. Se determinaron los valores de los parámetros de los modelos mediante un método de regresión no lineal a fin de evitar “sesgos” normalmente introducidos por los procesos de linealización. Al contrastar los datos obtenidos de las referencias con las predicciones de los modelos antes mencionados encontramos que:

- a) Los modelos basados en la EGLP describen los procesos consistentemente, es decir, no aparecen los cambios en los valores de los parámetros, lo cual nos lleva a la conclusión de que los cambios reportados por diversos autores son resultado del intento de correlacionar un modelo incompleto a las observaciones.
- b) La desactivación es normalmente descrita por una EGLP de primero o segundo orden.

5) Las observaciones anteriores dieron pie a una revisión del parámetro de actividad residual y de los efectos que su inclusión ejerce sobre la cinética global. Para lo cual se presentan algunos desarrollos

mecanísticos propios, empleando balances de sitios, que pretenden ser un intento de validación de la EGLP. En ellos se muestra, que cuando la desactivación es parcial, existen cambios en la funcionalidad de la tasa de reacción con el tiempo, situación no prevista por la ELP, ni por la mayoría de los modelos empleados en las referencias analizadas. Se encontró que la capacidad de ajuste de la EGLP se debe a que la inclusión del parámetro de actividad en estado estacionario o residual permite describir los cambios mencionados de modo natural, quedando, además, justificado mecanísticamente y no como un parámetro de correlación adicional.

6) Se encontró teóricamente que la actividad residual depende de las condiciones de operación. Basados en los datos presentados por Jossens et al. se corroboró lo anterior. Se obtuvieron, además, correlaciones empíricas que permiten estimar los valores de los parámetros de la EGLP a partir de las condiciones de operación para el caso mencionado, por lo que se abrió la posibilidad de contar modelos dotados de cierta capacidad de predicción. Es importante destacar que las predicciones obtenidas mediante las correlaciones empíricas aquí presentadas son mejores que las desarrolladas por diversos autores y entre éstas se incluyen modelos mecanísticos, v.g. el modelo de seis sitios (Pacheco et al. (1984, a, b)).

Considerando la consistencia de los modelos basados en la EGLP, su versatilidad y relativa simplicidad, como lo muestran los resultados antes presentados, concluimos que la adopción de la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia como modelo descriptivo de la desactivación catalítica nos ofrece una alternativa viable para la representación global de los procesos catalíticos, por lo que el resto del presente trabajo será desarrollado basándonos en la ecuación mencionada.

CAPITULO 3

EFFECTOS DE LA DIFUSIÓN SOBRE LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

En los reactores catalíticos heterogéneos la existencia de restricciones difusivas es la situación más general. Es decir, los reactantes deben difundir desde el seno de la corriente de la mezcla de reacción a través de la interfase existente entre aquel y el sólido y de la estructura porosa de éste hasta los sitios activos del catalizador, impulsados por gradientes de concentración que son sostenidos por el sumidero (fuente) de especies que representa la reacción. En el caso descrito se tiene un acoplamiento de dinámicas de diferente orden de magnitud, es decir, cada una de las etapas requiere de “tiempos característicos” que, en general, son diferentes. Por lo anterior se habla de **control cinético ó difusivo** para expresar que la conversión química o la difusión de reactantes o productos de la reacción es la etapa más lenta del proceso global, respectivamente.

En los sistemas catalíticos que están sujetos a desactivación, la tasa de reacción disminuye con el tiempo en línea, es decir, la inclusión de la desactivación al análisis nos conduce a un problema inherentemente transitorio. En términos matemáticos, el modelo de reacción-difusión-desactivación se plantea como un problema de valor en la frontera e inicial. Esto es, si, como en nuestro caso, se pretende obtener una descripción del campo de concentración y del estado que presenta la actividad del catalizador dentro del sólido en cualquier instante, es necesario conocer los patrones de distribución de la concentración y de la actividad en el momento inicial, la geometría y la interacción entre la superficie del sólido y su entorno (condiciones de frontera.).

Las condiciones iniciales son definidas por las distribuciones de concentración y de la actividad puntual que prevalecen dentro del sólido en el momento inicial.

Los tipos de frontera son (Luikov (1980)):

- 1) Frontera de primera clase o Dirichlet; Ocurren cuando es posible preasignar la distribución de la concentración en la frontera en todo instante.
- 2) Frontera de segunda clase o Neuman; Se presentan en los casos en los que es posible preasignar el valor de la densidad de flujo de masa o el gradiente de la concentración para todos los puntos de una superficie en todo tiempo.
- 3) Tercera clase o frontera Robin; Es caracterizada por la ley de transferencia de masa convectiva entre la superficie de sólido y su entorno, es decir el flux de masa es proporcional a la diferencia de concentraciones entre la superficie del sólido y la que prevalece en su entorno. Cabe mencionar que en los casos en los que la constante de proporcionalidad (coeficiente de transferencia de masa) es muy grande, $k_g \rightarrow \infty$, esta frontera se reduce a una de primera clase.
- 4) Frontera de cuarta clase; Se presenta en los casos en que la tasa de reacción química en una superficie puede ser especificada (Bird et al. (1978)).

El problema de difusión-reacción-desactivación es expresado en términos de la ecuación diferencial que representa el balance de especies, acoplada a la ecuación diferencial que establece la trayectoria que sigue la actividad local del catalizador, con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera.

La solución del problema esbozado es importante ya que nos permitirá identificar y destacar los efectos que ejerce la difusión sobre la desactivación catalítica y la cinética global del proceso.

En esta dirección, Masamune et al. (1966) resolvieron numéricamente el sistema de ecuaciones de conservación para una pastilla catalítica esférica isotérmica, empleando cinéticas de reacción y

desactivación de primer orden, considerando que la última es relativamente lenta. Sagara et al. (1967) ampliaron el análisis anterior al caso no isotérmico, en tanto que Murakami et al. (1968) resolvieron el caso de una pastilla isotérmica en la que la desactivación es rápida.

Desde otro ángulo, Khang et al. (1973) probaron la validez de formas simples de la Ley de Potencia para representar las interacciones entre difusión-reacción-desactivación, en las que se correlacionan empíricamente la magnitud de los efectos difusivos con parámetros cinéticos y de desactivación aparentes.

Krishnaswamy et al. (1981,a,b) resolvieron analíticamente los problemas de difusión-reacción-desactivación en los que se tienen resistencias difusivas externas despreciables (frontera Dirichlet) y cuando éstas son finitas (frontera Robin). La dinámica de desactivación considerada es lenta, siendo representada por una ELP de primer orden e independiente de la concentración, en tanto que la cinética de la reacción principal es de primer orden. Uno de los méritos de este trabajo es que pone de manifiesto la existencia del efecto de enmascaramiento de los parámetros de desactivación por efectos de la difusión. La descripción global del sistema es presentada en términos de dos factores de eficacia:

- 1) **Factor de eficacia inicializado**, definido como la relación de las tasas de reacción global de la pastilla a un tiempo t y la que se observaría en el caso de control cinético puro (exento de toda restricción difusiva) a tiempo cero y a las mismas condiciones de operación.
- 2) **Factor de eficacia instantáneo**, definido como la relación de las tasas de reacción global de la pastilla a tiempo t , respecto de la que se observaría en el caso de control cinético puro a las condiciones que prevalecen al tiempo t .

Fuentes (1986) presentó una extensión al análisis de Krishnaswamy et al. describiendo la desactivación mediante la EGLP, con lo que se considera el caso en el que el catalizador no se desactiva totalmente. La solución presentada por Fuentes al caso de frontera Dirichlet es:

$$\frac{C(X,t)}{C_f} = \frac{1}{X} \cdot \frac{\sinh(3hAX)}{\sinh(3hA)} \quad (3.1)$$

donde: $X = \frac{r}{R}$ = Coordenada radial normalizada.

r = Posición radial en la esfera catalítica.

R = Radio de la esfera catalítica.

$C(X,t)$ = Concentración puntual del reactante en la esfera catalítica.

C_f = Concentración local de reactante en la mezcla de reacción.

$A(t) = [a(t)]^{1/2}$

$a(t)$ = Actividad instantánea del catalizador.

h = Módulo de Thiele generalizado.

La actividad puntual, dependiendo del orden "n" de la desactivación, es:

a) $n = 1$

$$a = a_s + (1 - a_s) \cdot \exp(-Q \cdot t) \quad (3.2)$$

b) $n \neq 1$

$$\alpha = \frac{1 - a_s \cdot \left\{ 1 - [1 + (n-1)(1-a_s)^{n-1} \cdot Q \cdot t]^{1/(n-1)} \right\}}{[1 + (n-1)(1-a_s)^{n-1} \cdot Q \cdot t]^{1/(n-1)}} \quad (3.3)$$

Los factores de eficacia inicializado (η_1) y temporal o instantáneo (η_2), de acuerdo con Fuentes son:

$$\eta_1 = \frac{3A^2}{\phi} \cdot \left[\text{Coth } \phi - \frac{1}{\phi} \right] \quad (3.4)$$

$$\eta_2 = \frac{3}{\phi} \cdot \left[\text{Coth } \phi - \frac{1}{\phi} \right] \quad (3.5)$$

donde: $\phi = 3hA$

Como un complemento al análisis de Fuentes, presentamos nuestra solución al caso de frontera Robin:

$$\frac{C(X,t)}{C_i} = \frac{1}{X} \cdot \frac{\sinh(\phi X)}{\sinh(\phi)} \cdot \left[\frac{\frac{Bi_m}{\phi}}{\text{Coth } \phi - \frac{1}{\phi} + \frac{Bi_m}{\phi}} \right] \quad (3.6)$$

Las expresiones para los factores de eficacia correspondientes son:

$$\eta_1 = \frac{3A^2}{\phi} \cdot \left[\text{Coth } \phi - \frac{1}{\phi} \right] \cdot \left[\frac{\frac{Bi_m}{\phi}}{\text{Coth } \phi - \frac{1}{\phi} + \frac{Bi_m}{\phi}} \right] \quad (3.7)$$

$$\eta_2 = \frac{3}{\phi} \cdot \left[\text{Coth } \phi - \frac{1}{\phi} \right] \cdot \left[\frac{\frac{Bi_m}{\phi}}{\text{Coth } \phi - \frac{1}{\phi} + \frac{Bi_m}{\phi}} \right] \quad (3.8)$$

En las ecuaciones anteriores se evidencia el efecto de enmascaramiento de la desactivación a causa de las restricciones difusivas, ya que la función de tiempo que en ellas aparece es la raíz cuadrada de la actividad y no ésta.

Los trabajos arriba mencionados conservan la limitación de considerar la desactivación independiente de la concentración. Krishna et al. (1990) reportaron una solución al caso de reacción-difusión-desactivación para una pastilla catalítica con frontera Dirichlet, en el que la desactivación se modela mediante una ELP dependiente de la concentración. El esquema de solución empleado por los autores está basado en diferencias finitas.

Aquí presentamos un método generalizado de solución al problema de difusión-reacción-desactivación. Es un método general en el sentido de que permite obtener soluciones numéricas en situaciones en que la desactivación sea o no dependiente de la concentración de los reactantes. Por otra parte, el

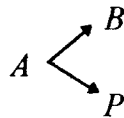
empleo de la EGLP nos permite analizar casos en los que el catalizador se desactiva total o parcialmente. Se cubren tanto las situaciones en las que las resistencias difusivas externas son despreciables (frontera Dirichlet), como en las que son finitas (frontera Robin).

3.1) Modelo de pastilla catalítica en la que concurren los procesos de difusión-reacción-desactivación.

Supuestos y/o restricciones:

1).- La pastilla catalítica es una esfera perfecta de radio R , inmersa en un campo de concentración simétrico, el coeficiente de difusión efectiva de los reactantes y productos es constante en el intervalo de tiempo y/o concentración considerado.

2).- El esquema de reacción empleado en este trabajo es del tipo:



siendo B el producto de la reacción y P el precursor del agente que causa la desactivación. Es decir, se considera únicamente el esquema de reacción-desactivación en paralelo.

3) La pastilla es isotérmica.

4) La cinética de reacción es separable y la desactivación puede ser representada por la EGLP en la que la actividad residual es independiente de la concentración.

5) La reacción principal es de primer orden respecto de A , en tanto que la desactivación puede ser de órdenes arbitrarios respecto a la concentración de A y la actividad. El proceso difusivo es contra-difusión equimolar.

6) La dinámica de desactivación es lenta respecto de las correspondientes de la difusión y de la reacción principal.

Basados en los supuestos anteriores se estableció que un modelo pseudoestacionario es adecuado para la descripción del sistema. Además, las condiciones iniciales de concentración en la pastilla corresponden aproximadamente al perfil de concentración que se obtiene cuando no existe desactivación, en tanto que el perfil de actividad inicial puede ser considerado uniforme con valor unitario.

El balance del reactante, A , alrededor de la esfera es:

$$D_e \left[\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right] = k_m \cdot C(r,t) \cdot a(r,t) \quad \text{para} \begin{cases} 0 < r < R \\ t > 0 \end{cases} \quad (3.1-1)$$

$$-\frac{\partial a(r,t)}{\partial t} = k_d \cdot [C(r,t)]^m \cdot [a(r,t) - a_s]^n \quad (3.1-2)$$

sujetas a:

$$\text{Condición frontera 1: } \frac{\partial C(0,t)}{\partial t} = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.1-3)$$

$$\text{Condición frontera 2: } \begin{cases} C(R,t) = C_f & (3.1-4.a) \\ \text{ó} \\ -D_e \frac{\partial C(R,t)}{\partial r} = k_g [C(R,t) - C_f] & (3.1-4.b) \end{cases}$$

$$\text{Condiciones iniciales: } \begin{cases} C(r,0) = F(r) & ; \quad 0 \leq r \leq R & (3.1-5) \\ a(r,0) = 1 & ; \quad 0 \leq r \leq R & (3.1-6) \end{cases}$$

donde: $C(r,t)$ = concentración puntual de A en la pastilla.

r = Posición radial.

t = Tiempo en línea.

k_g = Coeficiente de transferencia de masa en la interfase fluido-sólido.

C_f = Concentración de A en la corriente de fluido.

D_e = Coeficiente de difusión efectivo de A en la pastilla.

$F(r)$ = Función del radio que representa el perfil inicial de concentración de A en la pastilla.

Introduciendo las variables adimensionales: $Y = \frac{C(r,t)}{C_f}$, $X = \frac{r}{R}$ y $\tau = k_d \cdot C_f^m \cdot t$ en las ecuaciones

3.2-1 a 3.1-6 obtenemos:

$$\left[\frac{\partial^2 Y}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \cdot \frac{\partial Y}{\partial X} \right] = 9 \cdot h^2 \cdot Y \cdot a \quad (3.1-7)$$

$$-\frac{\partial a}{\partial \tau} = Y^m \cdot (a - a_s)^n \quad (3.1-8)$$

sujetas a:

$$\text{Condición frontera 1: } \frac{\partial Y(0,\tau)}{\partial X} = 0 \quad (3.1-9)$$

$$\text{Condición frontera 2: } \begin{cases} Y(1,\tau) = 1 & (3.1-10.a) \\ \text{ó} \\ \frac{\partial Y(1,\tau)}{\partial \tau} = Bi_m \cdot [1 - Y(1,\tau)] & (3.1-10.b) \end{cases}$$

$$\text{Condiciones iniciales: } \begin{cases} Y(X,0) = F(X) & ; \quad 0 \leq X \leq 1 & (3.1-11) \\ a(X,0) = 1 & ; \quad 0 \leq X \leq 1 & (3.1-12) \end{cases}$$

siendo $h = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_m}{D_e}}$ = Módulo de Thiele generalizado.

$$Bi_m = \frac{k_g \cdot R}{D_e} = \text{Número de Biot de masa.}$$

3.2) Solución.

El método de solución propuesto emplea una discretización del dominio del radio (discretización en espacio) basada en colocación ortogonal, con lo que la ecuación diferencial parcial de segundo orden que representa el proceso de difusión se transforma a un sistema de $(N+1)$ ecuaciones algebraicas lineales, esto debido a la restricción impuesta a la reacción principal (cinética de primer orden e isotérmica). N es el número de puntos de la malla de discretización (grado del polinomio de aproximación), en tanto que la ecuación $(N+1)$ -ésima corresponde a la frontera $X = 1$. Por otra parte, la ecuación diferencial parcial en tiempo que describe la desactivación se transforma a un sistema de $(N+1)$ ecuaciones diferenciales ordinarias en tiempo que, acopladas con el sistema de ecuaciones algebraicas, conforman un problema de valor inicial.

La formulación del problema de difusión discretizado y frontera Dirichlet:

$$\begin{bmatrix} B_{11} - 9h^2 a_1 & B_{12} & \dots & \dots & B_{1(N+1)} \\ B_{21} & B_{22} - 9h^2 a_1 & \dots & \dots & B_{2(N+1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{N1} & B_{N2} & \dots & \dots & B_{N(N+1)} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ \dots \\ Y_N \\ Y_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.2-1)$$

En el caso de frontera Robin:

$$\begin{bmatrix} B_{11} - 9h^2 a_1 & B_{12} & \dots & \dots & B_{1(N+1)} \\ B_{21} & B_{22} - 9h^2 a_1 & \dots & \dots & B_{2(N+1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{N1} & B_{N2} & \dots & \dots & B_{N(N+1)} \\ A_{(N+1)1} & A_{(N+1)2} & \dots & \dots & A_{(N+1)(N+1)} + Bi_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ \dots \\ Y_N \\ Y_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ Bi_m \end{bmatrix} \quad (3.2-2)$$

La desactivación es representada por el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$-\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ \dots \\ a_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_1^m \cdot (a_1 - a_s)^n \\ Y_2^m \cdot (a_1 - a_s)^n \\ \dots \\ \dots \\ Y_{N+1}^m \cdot (a_1 - a_s)^n \end{bmatrix} \quad (3.2-3)$$

sujetas a: $a_i(0) = 1$ $Y_i(0) = F(X_i)$ $i = 1, 2, \dots, N+1$

El significado y el método para determinar las matrices A_{ij} y B_{ij} se presentan en el apéndice A. En el apéndice B se presenta un análisis del efecto del número de puntos de colocación sobre la solución.

La secuencia del esquema de solución empleada es:

- 1) Se resuelve el sistema de ecuaciones algebraicas con la condición inicial $a_i(0)=1$, $i = 1, 2, \dots, N+1$, con lo que obtiene el “perfil discretizado” de concentración del reactante en la pastilla a $\tau = 0$. Lo anterior puede realizarse mediante cualquier rutina de solución de ecuaciones lineales, en este trabajo se empleó la subrutina LEQT2F de IMSL, basada en el algoritmo de Crout. En un proceso iterativo, las condiciones iniciales de la iteración k -ésima corresponden a la actividad puntual del catalizador obtenida en la iteración $(k-1)$ -ésima.
- 2) El perfil de concentración encontrado en el paso anterior define el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con valor inicial.
- 3) Se integra el sistema de ecuaciones diferenciales. En este trabajo se empleó el método extrapolado de Runge-Kutta-Verner. Específicamente, se usa una modificación hecha *ex profeso* a la subrutina DVERK de IMSL. La modificación permite actualizar el perfil de concentración en las iteraciones exitosas intermedias del proceso de integración de las ecuaciones diferenciales.
- 4) Para calcular valores de concentración y actividad en puntos diferentes a las raíces de los polinomios de colocación se emplea interpolación de Lagrange.
- 5) Los factores de eficacia instantáneo e inicializado pueden ser calculados en cada iteración por cuadratura o por la fórmula de sumas, en nuestro caso se usó esta última. Las ecuaciones empleadas son:

$$\eta_1(\tau) = \frac{\int_0^R C(r, \tau) a(r, \tau) r^2 dr}{\int_0^R C_f(0) a(r, 0) r^2 dr} = \sum_{j=1}^{N+1} w_j Y_j(\tau) a(\tau) \quad (3.2-4)$$

$$\eta_2(\tau) = \frac{\int_0^R C(r, \tau) a(r, \tau) r^2 dr}{\int_0^R C_f(\tau) \hat{a}(\tau) r^2 dr} = \frac{\sum_{j=1}^{N+1} w_j Y_j(\tau) a(\tau)}{\hat{a}(\tau)} \quad (3.2-5)$$

donde:

$\hat{a}$ = Actividad independiente de la concentración, función exclusiva del tiempo.

w_i = Pesos de cuadratura normalizados a $\sum w_i = 1$.

En el contexto descrito y de acuerdo con Levenspiel (1972) podemos definir una nueva variable, la actividad media (aparente) de la pastilla catalítica, $A(t)$, que es función del tiempo, a saber:

$$A(\tau) = \frac{3 \int_0^R C(r, \tau) \cdot a(r, \tau) \cdot r^2 \cdot dr}{C_f(0) \cdot \eta_1(0) \cdot R^3} = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} w_i \cdot Y_i(\tau) \cdot a_i(\tau)}{\eta_1(0)} \quad (3.2-6)$$

Basados en el esquema arriba descrito se construyó el programa que simula el comportamiento de la pastilla catalítica bajo las condiciones determinadas por el **tipo de frontera**, los **valores del módulo de Thiele**, **número de Biot de masa**, la **actividad residual** y los **órdenes de la desactivación respecto de la concentración y la actividad**.

La información generada es:

- 1) El perfil instantáneo de concentración.
- 2) El perfil instantáneo de actividad.
- 3) Los factores de eficacia inicializado $\eta_1(\tau)$ e instantáneo $\eta_2(\tau)$.
- 4) La actividad aparente de la pastilla, $A(\tau)$.

Que nos permite conocer la evolución del sistema en el tiempo.

3.3) Análisis de las soluciones del problema de la pastilla catalítica sujeta a desactivación.

Se presentan y analizan algunas soluciones del modelo planteado y que fueron obtenidas mediante el programa desarrollado de acuerdo al esquema indicado en la sección anterior.

Los parámetros que definen el modelo de la pastilla catalítica son:

I) Modelo de la cinética de desactivación; EGLP con:

- a) $a_s \equiv 0$ (en este caso la EGLP se reduce a la ELP)
- b) $a_s \neq 0$

II) Orden de desactivación respecto a:

- a) Concentración (N_C).
- b) Actividad (N_A).

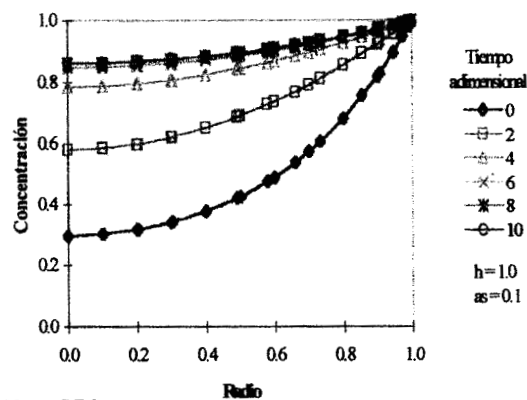
III) Tipo de frontera:

- 1) Dirichlet.
 - a) Módulo de Thiele inicial (h).
- 2) Robin.
 - a) Módulo de Thiele inicial (h).
 - b) Número de Biot de masa (Bi_m).

Las soluciones han sido clasificadas para su presentación considerando el tipo de frontera y el modelo de desactivación empleado. En todos los casos mostrados los órdenes de desactivación respecto de la concentración y la actividad son iguales a uno y varían los valores del módulo de Thiele y/o el número de Biot de masa.

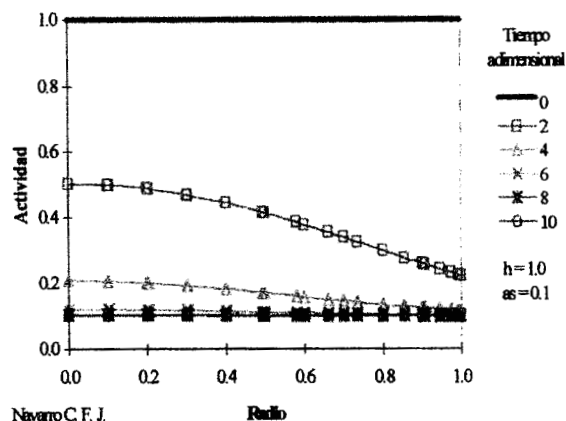
Caso 1) Ecuación generalizada de Ley de Potencia dependiente de la concentración y frontera Dirichlet.

En la gráficas 3.1 se muestra la evolución en el tiempo de los perfiles de concentración y actividad de una pastilla de catalizador que presenta diferentes grados de restricciones difusivas (valores de módulo de Thiele de 1, 6 y 10), lo cual nos permite observar el efecto que éstas ejercen sobre la desactivación.



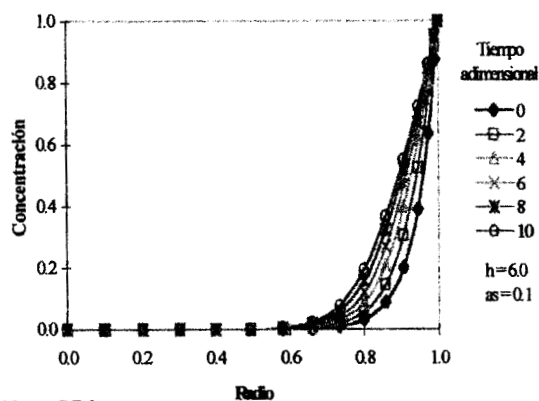
Navarro C.F.J.

a) Restricciones difusionales ligeras.



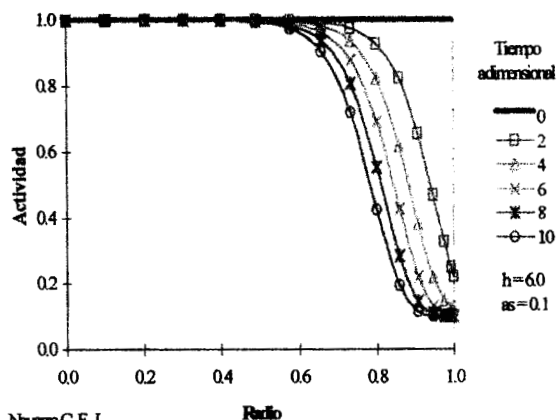
Navarro C.F.J.

b) Restricciones difusionales ligeras.



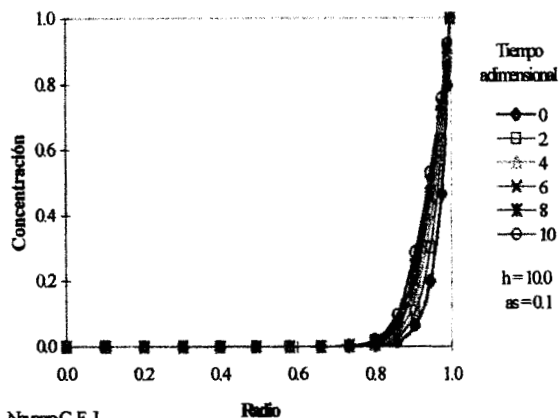
Navarro C.F.J.

c) Restricciones difusionales moderadas.



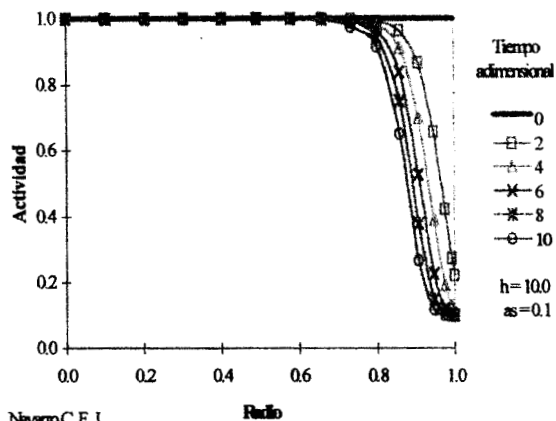
Navarro C.F.J.

d) Restricciones difusionales moderadas.



Navarro C.F.J.

e) Restricciones difusionales de moderadas a severas.



Navarro C.F.J.

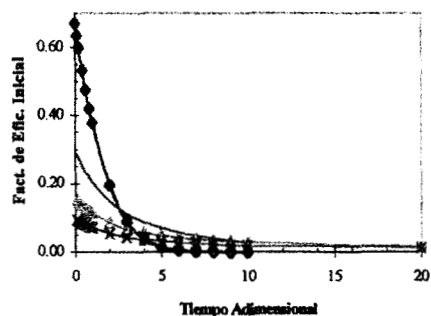
f) Restricciones difusionales de moderadas a severas.

Gráfica 3.1) Evolución de los perfiles de concentración y actividad en función del módulo de Thiele. La cinética de desactivación es la EGLP de primer orden respecto de la actividad y la concentración con parámetro $a_S = 0.1$.

El comportamiento global de la pastilla se describe en términos de los factores de eficacia inicializado e instantáneo. En la gráficas 3.2 se presenta el efecto que tiene la desactivación parcial sobre el comportamiento global de la pastilla.

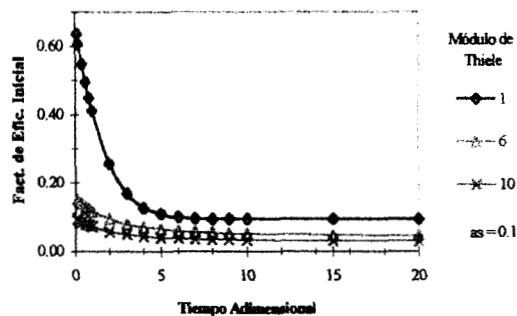
Las observaciones del caso pueden resumirse a:

- 1) Los perfiles de concentración son similares a los obtenidos por Masamune et al. (1966), para el caso de desactivación en paralelo. Cabe mencionar que los perfiles de concentración y actividad correspondientes a los valores de módulo de Thiele de 6 y 10 son cualitativamente iguales, solo aumenta el tiempo de respuesta de la pastilla por efectos de las restricciones difusivas.
- 2) Los perfiles de actividad son sigmoidales, es decir, presentan inflexiones más pronunciadas cuanto mayor es el valor del módulo de Thiele, siendo casi lineales a valores de $h \leq 1$. En este caso la comparación contra los perfiles de actividad reportados por Masamune et al. (1966) solo puede darse en términos cualitativos, puesto que el modelo de desactivación empleado por estos autores y el nuestro son intrínsecamente diferentes.
- 3) La dependencia de la desactivación respecto de la concentración modifica la dinámica de aquella, haciéndola más lenta, es decir se tienen tiempos de decaimiento mayores que los correspondientes a los casos en que la desactivación es independiente de la concentración. Estos fueron reportados en los trabajos de Krishnaswamy et al. (1981), en el que se empleó la ELP, y en el de Fuentes (1986), quien usó la EGLP.



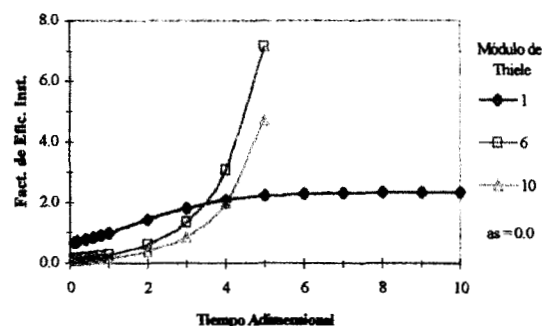
Navarro C. F. J.

(a)



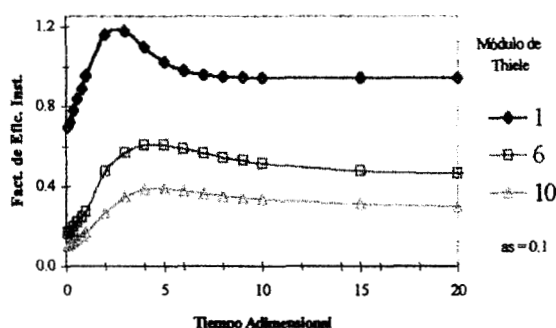
Navarro C. F. J.

(b)



Navarro C. F. J.

(c)



Navarro C. F. J.

(d)

Gráfica 3.2).- Efectos del módulo de Thiele y la actividad residual sobre la evolución de la cinética global del proceso, expresada en términos de los factores de eficacia inicial e instantáneo.

La cinética de desactivación es la EGLP de primer orden respecto de la actividad y la concentración.

4) La actividad residual diferente de cero ejerce una fuerte influencia sobre la dinámica de desactivación haciéndola más lenta, lo que modifica radicalmente la evolución del factor de eficacia instantáneo.

En la gráfica 3.2 se observa que:

El factor de eficacia inicializado (η_1), de acuerdo con lo reportado por Fuentes (1986), disminuye al transcurrir el tiempo hasta un valor límite que depende del valor de la actividad en estado estacionario y el módulo de Thiele, gráfica 3.2b. Una diferencia entre el caso en que se tiene una actividad residual diferente de cero y el correspondiente a la desactivación total ($a_s = 0$), es que no se presentan intersecciones de las curvas que representan la evolución en el tiempo de η_1 al aumentar el valor del módulo de Thiele, por lo que se concluye que la presencia de restricciones difusivas reduce la conversión total promediada en el tiempo, es decir el área bajo la curva disminuye al aumentar el valor de h , lo cual puede ser observado en la gráfica 3.2-b. En tanto que para el caso de desactivación total del catalizador las restricciones moderadas favorecen la estabilidad de éste, como se observa en la curva correspondiente a $h = 3$ en la gráfica 3.2a, que fue incluida para mostrar este efecto.

Krishnaswamy et al. (1981) reportaron el caso en el que se describe la cinética mediante la ELP independiente de la concentración y mostraron que el factor de eficacia instantáneo (η_2) tiende a uno para cualquier valor de h . La dependencia de la desactivación respecto a la concentración modifica radicalmente este comportamiento, como se muestra en la gráfica 3.2c. A valores pequeños de módulo de Thiele ($h=1$), η_2 tiende a un valor de aproximadamente 2.345, en tanto que para valores de módulo de Thiele $h>1$, aumenta indefinidamente. Por otra parte, Fuentes (1986), empleando la EGLP independiente de la concentración demostró que η_2 aumenta y tiende a un valor que depende del módulo de Thiele y del valor de la actividad residual. Por nuestra parte encontramos que, por efecto de la dependencia de la desactivación respecto a la concentración, η_2 aumenta, aunque no monótonamente, sino que crece hasta un valor máximo y posteriormente disminuye hasta un valor estable que depende de los valores de la actividad en estado estacionario y del módulo de Thiele, tal como se muestra en la gráfica 3.2d. El comportamiento anterior indica la existencia de al menos dos efectos transitorios opuestos que, consideramos, pueden ser:

- i) Una tendencia a disminuir la tasa de reacción debido a la relativamente baja concentración de reactante a causa de la existencia de gradientes de concentración.
- ii) En oposición a la anterior, la dependencia de la cinética de desactivación respecto a la concentración y la existencia de gradientes de ésta promueven una desactivación relativamente lenta, manteniendo un valor alto de la actividad aparente y por ende una tasa de reacción relativamente alta.

El valor máximo de η_2 , en cada caso, se alcanza aproximadamente en el tiempo en el que aparece la inflexión en el perfil de actividad correspondiente. Es de observarse que, por efecto de la dependencia de la desactivación respecto a la concentración, η_2 puede alcanzar valores mayores que la unidad.

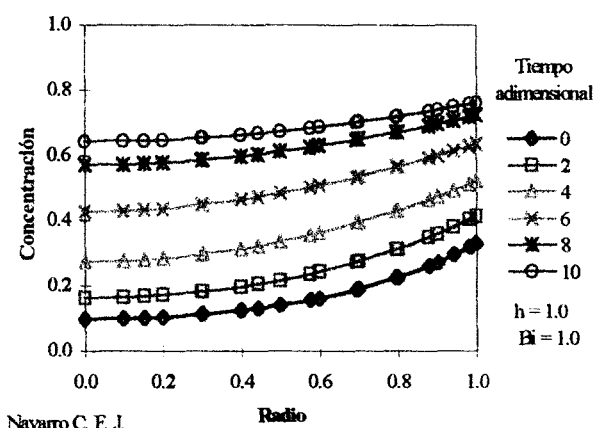
5) Los valores límite de los factores de eficacia inicializado e instantáneo, en los casos en los que la actividad residual es diferente de cero, son independientes del orden de la desactivación respecto de la actividad y/o concentración, no así el tiempo característico de desactivación del catalizador que depende fuertemente de aquellos, pudiendo variar en 2 ó 3 órdenes de magnitud al aumentar el orden de la desactivación respecto de la concentración de 0 a 1, dependiendo del valor del módulo de Thiele.

Caso 2) Ecuación Generalizada de Ley de Potencia de primer orden respecto de la concentración y frontera Robin.

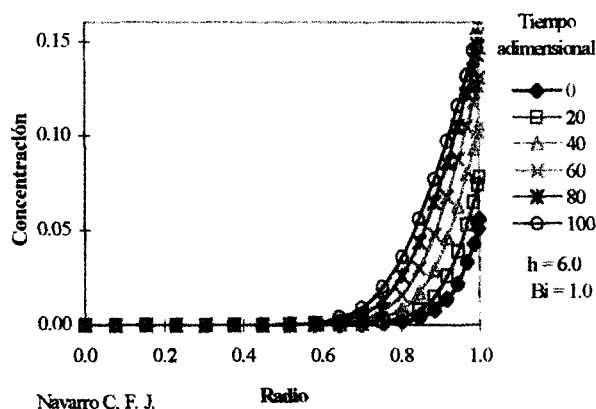
Para analizar el efecto de las restricciones difusivas externas sobre la desactivación del catalizador se presentan dos situaciones:

- La difusión interna es rápida ($h = 1.0$) y la difusión a través de la interfase es lenta ($Bi_m = 1.0$)
- Las restricciones difusionales internas son importantes, pero sin llegar a los límites de un comportamiento de núcleo decreciente o de un sólido no poroso, la difusión a través de la interfase es lenta. Los valores de los parámetros son $h = 6.0$ y $Bi_m = 1.0$.

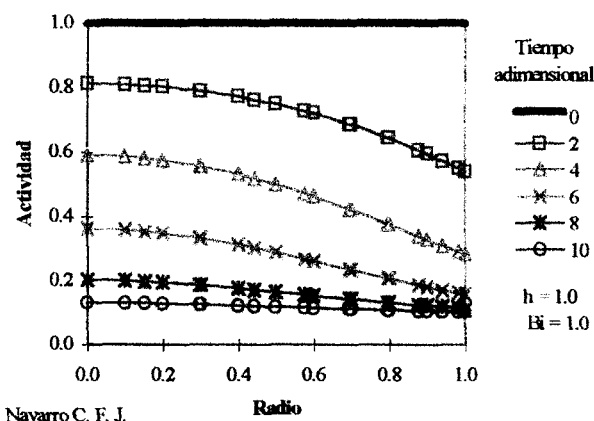
Tomando como referencia los resultados de la sección anterior, donde se muestra que la disminución de la concentración en la pastilla, por efectos de la difusión, hace más lenta su dinámica, podemos adelantar que la presencia de una resistencia extraparticular adicional dará como resultado una disminución más acentuada en la dinámica del sistema. Sin embargo, es interesante observar los efectos que la conjunción de los procesos difusivos internos y externos causa en la dinámica global de la pastilla. La gráfica 3.3 presenta los perfiles de concentración y actividad de la pastilla catalítica sujeta a restricciones difusivas externas severas ($Bi_m = 1.0$) a dos valores diferentes de módulo de Thiele a fin de facilitar su comparación.



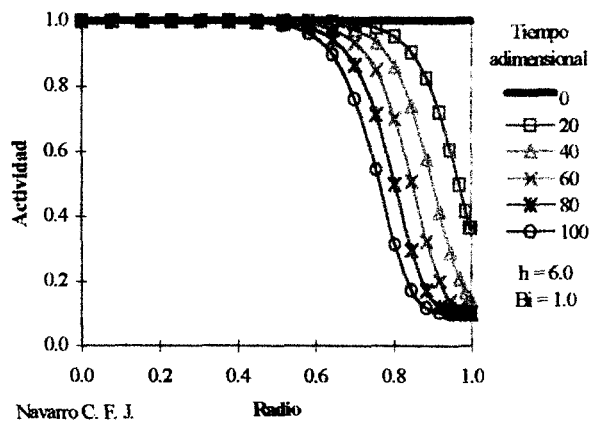
(a)



(b)



(c)

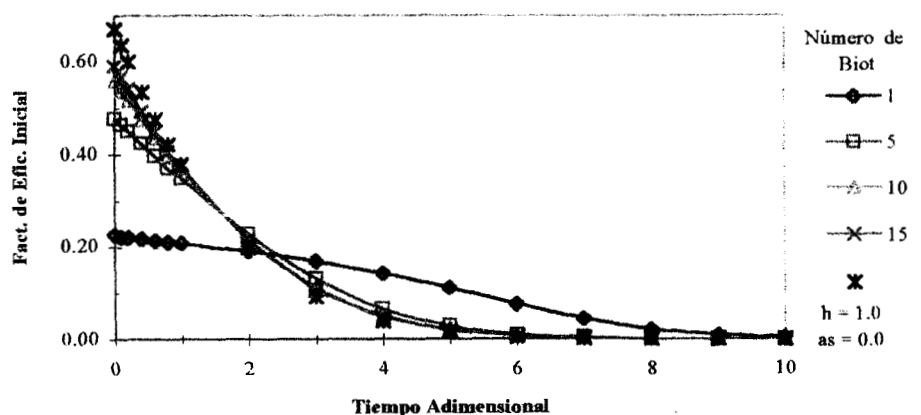


(d)

Gráfica 3.3.- Efecto del valor de módulo de Thiele sobre la evolución de los perfiles de concentración y actividad de la pastilla catalítica que presenta resistencias difusionales internas y externas. $a_s = 0.1$

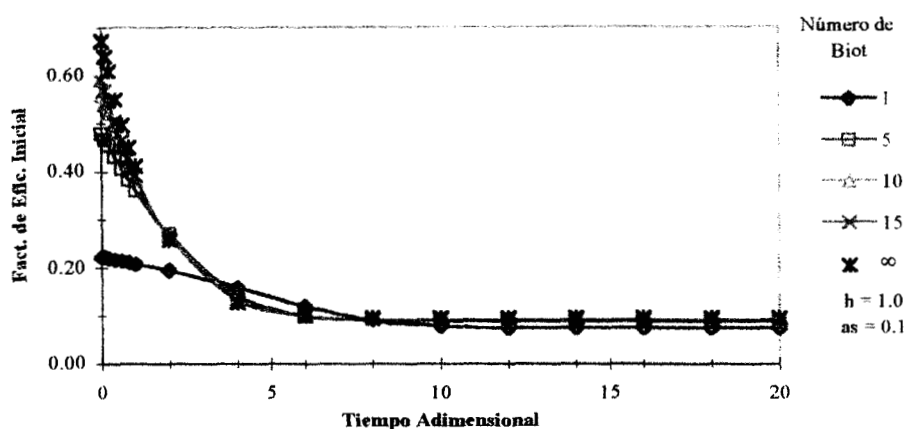
Las observaciones del caso pueden resumirse a lo siguiente:

A) Restricciones difusivas externas grandes (Números de Biot pequeños) y restricciones internas pequeñas (valores del módulo de Thiele pequeños), gráficas 3.3a y 3.3c. En estas condiciones se observa un rápido incremento en los valores de la concentración puntual, dicho aumento es causado por la disminución en la tasa de reacción como consecuencia de la desactivación del catalizador. La velocidad de desactivación es relativamente alta y la actividad promedio de la pastilla tiende rápidamente al valor de la actividad residual, alcanzando dicho valor en aproximadamente 10 unidades de tiempo adimensional, lo mismo que en el caso de frontera Dirichlet. Una vez que la actividad promedio se aproxima al estado estable, el perfil de concentración es casi lineal, lo cual refleja el establecimiento de un régimen controlado por difusión, con un gradiente de concentración promedio en estado estacionario de 0.121 unidades de concentración adimensional/unidad de longitud adimensional. Comparado con el gradiente encontrado en el caso en que $Bi_m \rightarrow \infty$ (frontera Dirichlet) e igual módulo de Thiele, que es de 0.136, podemos establecer que la existencia de restricciones difusionales externas severas causa una disminución de solo un 11% en la tasa de reacción en estado estable. El efecto de las restricciones difusionales externas se refleja preponderantemente en la etapa inicial del periodo de operación, lo que puede ser observado en la gráfica 3.4.



Navarro C. F. J.

(a)



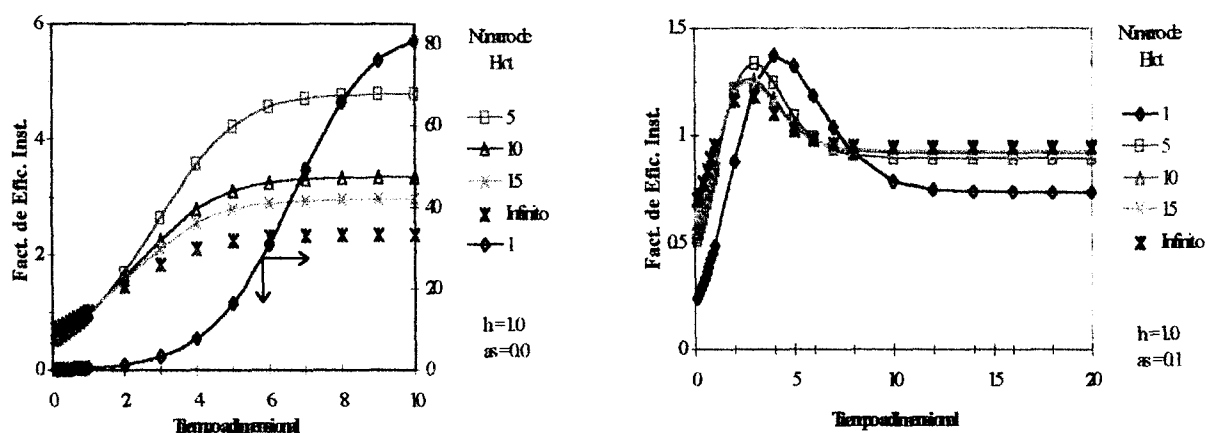
Navarro C. F. J.

Gráfica 3.4).- Efectos del número de Biot y actividad (b) ual sobre la cinética global del proceso, expresada en términos del factor de eficacia inicial. La cinética de desactivación es la EGLP de primer orden respecto de la concentración y la actividad.

Se observa también que para valores de $Bi_m > 10$, los efectos difusionales externos son despreciables para tiempos mayores a una unidad de tiempo adimensional. Esto es importante desde el punto de vista operacional ya que, de acuerdo a lo anterior, las velocidades de flujo muy altas no mejoran sustancialmente la eficiencia del sistema, lo cual permite reducir el costo de bombeo.

El comportamiento del factor de eficacia instantáneo, η_2 , pone de manifiesto la existencia de un periodo inicial de inducción de la pastilla, en el que el aumento en la tasa de reacción causado por el incremento en la concentración promedio es compensado por la desactivación del catalizador. La existencia de este efecto es acentuado mediante una gráfica log-log de η_1 v.s. tiempo.

Por otra parte, en el caso de desactivación total se muestran los diferentes ordenes de magnitud que la dinámica de la pastilla catalítica presenta al variar la contribución relativa de las resistencias difusionales externas. Lo anterior se presenta en la gráfica 3.5a.

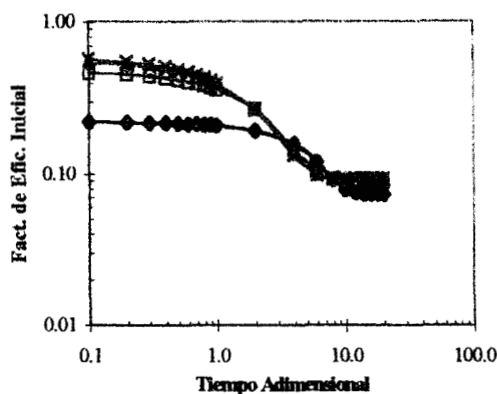


NarroC.F.I

NarroC.F.I

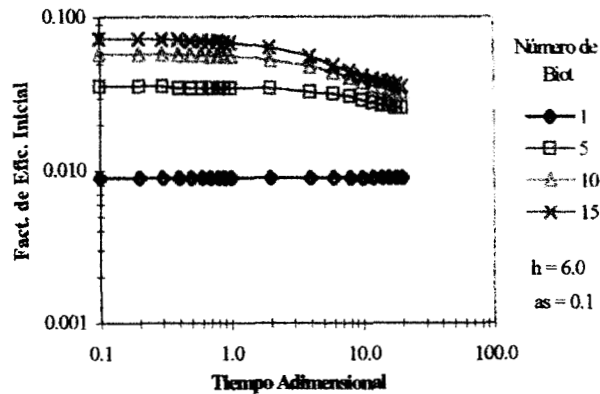
Gráfica 3.5).- Efectos del número de Biot y actividad residual sobre la cinética global del proceso, expresada en términos del factor de eficacia instantáneo.

B) Restricciones difusivas externas e internas grandes ($Bi_m = 1.0$, $h = 6.0$), gráficas 3.3b y 3.3d. Bajo estas condiciones los valores de la concentración y sus variaciones en el tiempo son muy pequeños, tal como se observa en la gráfica 3.3b (note la diferente escala de tiempo empleada). En tanto que la actividad mantiene valores altos y su variación en el tiempo es muy lenta. Es decir, la pastilla catalítica sujeta a las condiciones indicadas se comporta como un sólido no poroso y en los casos en los que la resistencia externa es menor ($Bi \geq 5$) evoluciona muy lentamente como un núcleo decreciente. Lo anterior se aprecia más claramente al observar la evolución del factor de eficacia inicial, lo cual se presenta en la gráfica 3.6b. En ésta se usó escala log-log, para resaltar el efecto del valor de módulo de Thiele en la conjunción de resistencias difusionales.



Navarro C. F. J.

(a)



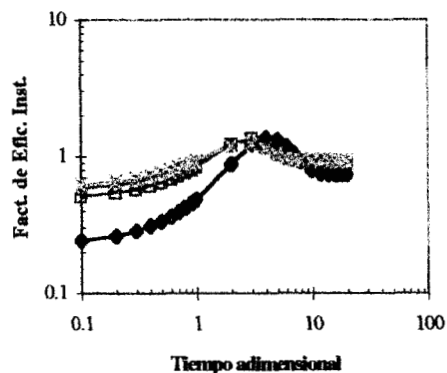
Navarro C. F. J.

(b)

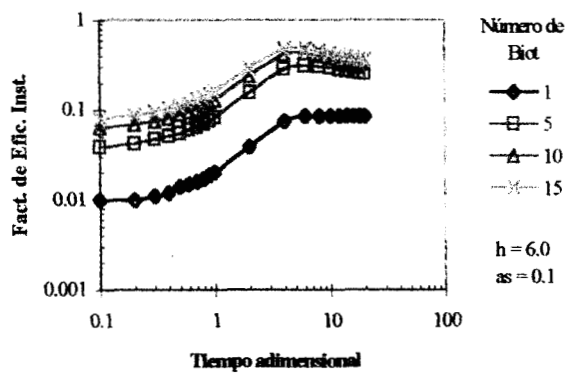
Gráfica 3.6).- Efectos del valor de módulo de Thiele sobre la cinética global del proceso, expresada en términos de η_1 , cuando existen restricciones difusionales internas y externas.

La gráfica anterior evidencia que, a pesar de que en este caso las resistencias internas no son muy severas, el efecto es tal que parece existir sinérgismo en la conjunción de resistencias difusionales, dando como resultado una resistencia global extrema, siendo determinantes en tal efecto el valor de las restricciones internas.

La evolución de los factores de eficacia instantáneo, η_2 , para el caso se presenta en la gráfica 3.7.



Navarro C. F. J.



Navarro C. F. J.

Gráfica 3.7).- Efectos del valor de módulo de Thiele sobre la cinética global del proceso, expresada en términos de η_2 , en el caso de existencia de restricciones difusionales internas y externas.

Una particularidad de las restricciones externas es que acentúan la diferencia entre los valores mínimo, máximo y en estado estable del factor de eficacia instantáneo, como puede observarse en la gráfica 3.7.

3.4 Discusión global de resultados.

Basados en los resultados aquí presentados, podemos decir que el orden de la desactivación respecto de la concentración modifica fuertemente la dinámica de la pastilla en los casos en los que existen restricciones difusivas, siendo más lenta cuanto mayor sea aquel.

Por otra parte, los valores de los factores de eficacia inicializado e instantáneo son mayores que los observados en los casos en que la desactivación es independiente de la concentración bajo las mismas

condiciones. Los valores del factor de eficacia instantáneo aquí mostrados pueden ser mayores que la unidad en los casos en que las restricciones difusivas sean pequeñas, presentando un máximo. Esto refleja el retraso que la desactivación experimenta a causa de su dependencia respecto a la concentración. Es importante resaltar que el comportamiento anterior no ha sido reportado previamente.

Por otro lado, los valores límite de los factores de eficacia son independientes de los órdenes de la desactivación respecto a la actividad y/o la concentración. Dependen solo de los valores de la actividad residual y el módulo de Thiele.

Este análisis fue desarrollado a partir de consideraciones teóricas, por lo que debe validarse mediante datos experimentales, los cuales no se consiguen fácilmente, ya que los estudios experimentales reportados son escasos. Por lo anterior consideramos que el trabajo de Saim et al. (1991) ofrece evidencias de la validez de lo aquí presentado. En la referencia mencionada se estudió experimentalmente el efecto de la desactivación de catalizadores de $\text{Pt-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por deposición de coque durante la isomerización del 1-hexeno, en un reactor continuo de tanque agitado operando en estado supercrítico. Se reportó el comportamiento global del catalizador en términos de un “factor de eficacia inicializado”. Los autores mostraron que en condiciones supercríticas la mezcla de reacción presentó una mayor capacidad de disolución y extracción del coque formado. Esto promueve la existencia de una actividad residual en el catalizador (desactivación parcial), aún a las altas tasas de coquizado observadas ($11\% < C_C < 26\%$). Por otra parte, la extracción del coque disuelto puede inducir y/o acentuar las restricciones difusivas en la interfase sólido-fluido, creando una frontera Robin. Los comportamientos teóricos aquí presentados concuerdan con las observaciones realizadas por Saim et al. bajo condiciones subcríticas (densidad de la mezcla igual a $0.45 \cdot \rho_c$), en las que se reporta que no existe una extracción apreciable de coque y, sin embargo, el “factor de eficacia” evoluciona hacia un valor estable diferente de cero en todos los casos. Cabe mencionar que en el experimento reportado la presión de la autoclave fue un parámetro transitorio, ya que ésta fue variando de acuerdo al llenado del tanque. Es importante revisar la equivalencia de la definición usada en nuestro trabajo y la que emplean los autores para obtener los valores del factor de eficacia reportados en la referencia, ya que en ésta hay aspectos que no son claros. La descripción detallada de los experimentos fue presentada en una disertación doctoral (Saim S. (1990)) que no nos fue posible obtener. Existen diferencias entre las predicciones de nuestro modelo y lo observado en condiciones supercríticas, donde se extrae el coque en cantidades apreciables. En este caso el factor de eficacia inicializado aumenta hasta un valor máximo y posteriormente disminuye hasta un valor estable, es decir se comporta de modo semejante al factor de eficacia instantáneo encontrado en nuestro análisis. Creemos que las diferencias entre nuestra descripción y lo reportados por los autores pueden ser debidas, quizás, a que la interacción del proceso de lixiviación de coque con la difusión-reacción-desactivación resulte más compleja de lo que se planteó y se produzcan efectos que van más allá que el crear una frontera Robin.

Otra explicación al comportamiento anterior es que tal vez se produzcan variaciones extremas en los valores del coeficiente de difusión efectivo y que los valores reportados correspondan a un comportamiento transitorio, producto de la variación en la difusividad efectiva y quizás de la presión, situación no prevista en nuestro modelo.

No obstante las diferencias mencionadas, la similitud del comportamiento predicho en nuestro análisis y el observado en condiciones subcríticas nos parece bastante estimulante y creemos que es un buen punto de partida para elaborar el marco teórico en el cual basar el diseño de experimentos que permitan validar nuestros postulados.

CAPÍTULO 4

EFFECTOS DE LA DIFUSIÓN SOBRE LOS PARÁMETROS DE DESACTIVACIÓN

Un aspecto importante del análisis de sistemas reaccionantes en los que concurren procesos difusionales y el fenómeno de desactivación catalítica, que surge de lo presentado en el capítulo anterior, es el establecimiento de las relaciones que existen entre los valores de los parámetros cinéticos y de desactivación intrínsecos y los observados (aparentes).

En esta dirección, Krishnaswamy et al. (1981), empleando una cinética de desactivación descrita por la ELP independiente de la concentración, establecieron que bajo régimen difusional, $hA > 5.0$, el factor de eficiencia inicializado puede ser aproximado por;

$$\eta_1 \approx \frac{A}{h} \quad (4.1)$$

donde la actividad aparente, A , está relacionada a la actividad instantánea por:

$$A = \sqrt{a} \quad (4.2)$$

Al aplicar la solución asintótica al caso de un reactor tubular de flujo pistón, por ejemplo, se obtiene:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) = \ln(k \cdot \theta \cdot \eta) + \frac{1}{2} \ln(a) \quad (4.3)$$

donde: x = fracción convertida.

$$k = \text{Constante cinética de la reacción principal} = \frac{k_i \cdot \varepsilon}{\rho_b}$$

k_i = Constante cinética intrínseca de la reacción principal.

ε = Porosidad del lecho empacado.

ρ_b = Densidad del catalizador en el lecho empacado.

θ = Masa-velocidad (s-g. de cat./ cm³).

η = Factor de eficacia en el caso en el que no existe desactivación $\approx 1/h$.

Así, en los casos en los que la desactivación es descrita por la ELP de primer orden respecto de la actividad e independiente de la concentración:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) = \ln(k \cdot \theta \cdot \eta) - \frac{1}{2} k_d \cdot t \quad (4.4)$$

Las gráficas de Levenspiel son rectas con pendiente igual a la mitad del parámetro de desactivación. La ecuación anterior puede ser generalizada en términos de un factor de eficacia para la desactivación, η_d , (Krishnaswamy et al. (1981)):

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) = \ln(k \cdot \theta \cdot \eta) - \eta_d \cdot k_d \cdot t \quad (4.5)$$

donde:

$$\eta_d = \frac{Q}{k_d} \quad (4.6)$$

Q = Parámetro aparente de velocidad de decaimiento de la actividad del catalizador.

k_d = Parámetro intrínseco de velocidad de decaimiento de la actividad del catalizador.

Es importante destacar que, en los casos en que la cinética de desactivación es descrita por la ELP de orden $n \neq 1$ y $(n-1) \cdot k_d \cdot t \ll 1$, la ecuación 4.3 se reduce a una ecuación idéntica a 4.4. Es decir, el orden de la desactivación es enmascarado por la presencia de restricciones difusionales.

Fuentes (1986) extendió la solución planteada por Krishnaswamy et al. a los casos en los que la desactivación del catalizador es parcial, empleando la EGLP independiente de la concentración y sostiene que planteó relaciones más fundamentales entre las variables intrínsecas y las observadas.

Bajo régimen difusional, es decir, para valores del módulo de Thiele modificado por la desactivación

$\phi = 3 \cdot h \cdot A > 15$; el factor de eficacia inicializado $\eta_1 \rightarrow \frac{3 \cdot A^2}{\phi}$, y la tasa de reacción observada;

$$r_{obs} = r_f^0 \cdot \eta_1 = \frac{k}{h} \cdot C_f \cdot \sqrt{a} \quad (4.7)$$

Por otra parte; $r_{obs} = k_{obs} \cdot C_f^M \cdot A \quad (4.8)$

Al comparar las dos últimas ecuaciones, resulta evidente que la solución planteada por Fuentes para el caso en el que la actividad residual sea cero es equivalente a la de Krishnaswamy et al., es decir:

$$k_{obs} = \frac{k}{h} \quad y \quad (4.9)$$

$$A = \sqrt{a} \quad (4.10)$$

Más aún, al expresar la EGLP en términos de los parámetros aparentes, A , Q y N se tiene:

$$-\frac{dA}{dt} = Q \cdot (A - A_s)^N \quad (4.11)$$

combinando las ecuaciones 4.2, 4.11 y la EGLP de orden “ n ” resulta:

$$\frac{Q}{k_d} = \frac{1}{2\sqrt{a}} \cdot \frac{(a - a_s)^n}{(\sqrt{a} - \sqrt{a_s})^N} \quad (4.12)$$

Donde a es la actividad instantánea del catalizador descrita por la EGLP. La ecuación anterior predice que el parámetro de tasa de decaimiento aparente, Q , cambia en el tiempo y su variación es función de las cinéticas de desactivación intrínseca y aparente (Fuentes (1986)).

4.1) Relaciones entre los parámetros intrínsecos y aparentes en el caso de control difusional.

Se verificó la validez de la ecuación 4.10 empleando los valores de la actividad media, definida en la ecuación 3.2-6, que fueron encontrados en las soluciones del modelo de la pastilla catalítica sujeta a régimen difusional, caracterizado por un valor de módulo de Thiele en el rango $20 \leq h \leq 40$. La desactivación es descrita por la EGLP independiente de la concentración y valores de actividad residual en el rango $0 \leq a_s \leq 0.9$. Se observa una excelente concordancia entre los valores de la actividad aparente empleada en este trabajo y la predicción de la ecuación 4.10, la

$Desviación\% = \left| \frac{A - \sqrt{a}}{A} \right| \cdot 100$ es menor que 3.8% a lo largo del periodo de desactivación y disminuye

cuando a_s aumenta. Por lo anterior, se concluye que, en sistemas catalíticos heterogéneos controlados por difusión, la actividad media obtenida en la solución del modelo de la pastilla catalítica es un buen estimador de la actividad aparente de la pastilla.

Por otra parte, indagamos acerca de la validez de la ecuación 4.11 y su variante, la ecuación 4.12. Se estimaron los parámetros de ellas para algunos casos y encontramos que el orden de desactivación aparente, N , presenta dos comportamientos que dependen de los valores de n y de a_s .

1) Si $n=1$, el orden aparente, N , fluctúa en las cercanías de la unidad para valores de actividad residual en el rango $0 \leq a_s \leq 0.9$, por lo que concluimos que, en este caso, el orden de desactivación aparente $N = n = 1$, independientemente del valor de la actividad residual. La ecuación 4.12, en este caso, se reduce a:

$$\frac{Q}{k_d} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{a_s}{a}} \right) \quad (4.1-1)$$

i) Cuando $a_s \equiv 0$, $\frac{Q}{k_d} = \frac{1}{2}$. El valor estimado por regresión para este caso $\left(\frac{Q}{k_d} \right)_{RNL} = 0.5083 \pm 0.0014$, y concuerda con el valor esperado, es decir el parámetro de desactivación intrínseco $k_d = 2Q$.

ii) Si $a_s \neq 0$, la ecuación 4.1-1 predice que el factor de eficacia de desactivación varía en el tiempo dependiendo del valor de a_s en el rango $0.5 < \frac{Q}{k_d} < 1$ y será posible determinar el valor del parámetro de desactivación intrínseco solo cuando la actividad instantánea del catalizador se aproxima a su valor residual, cualquiera que éste sea, donde $\left(\frac{Q}{k_d} \right)_{lim} = 1$. En la gráfica 4.1-1 se presenta el comportamiento teórico descrito por la ecuación 4.1-1.

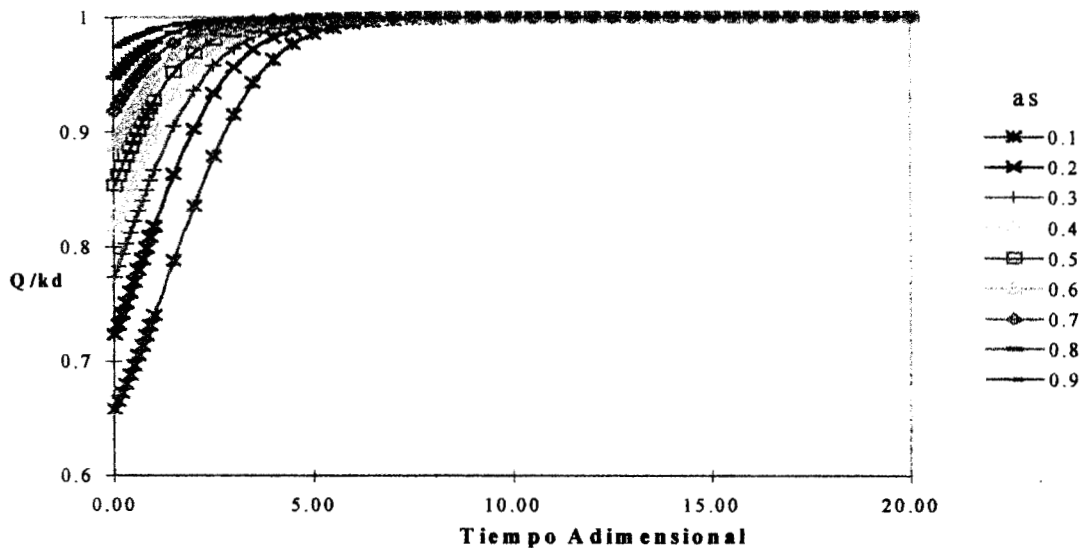
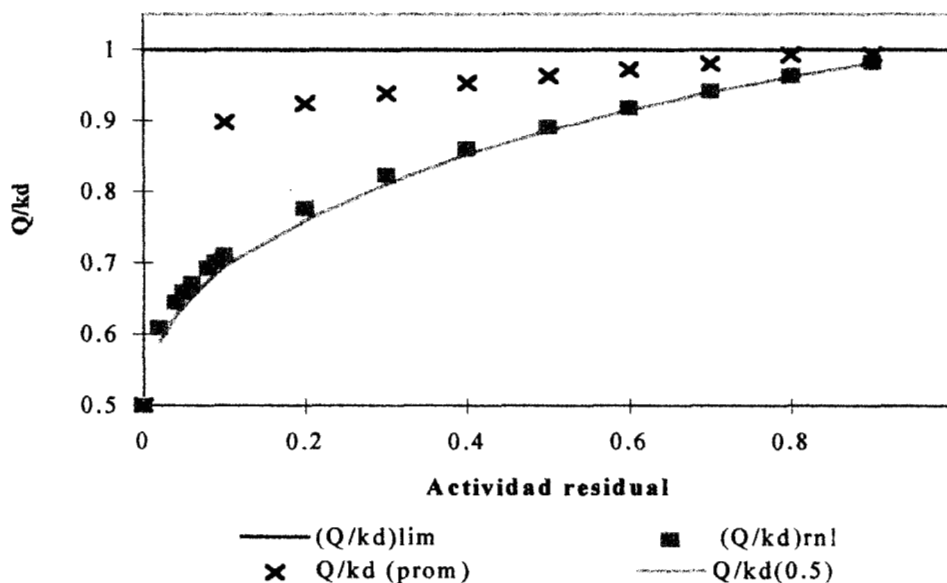


Gráfico 4.1-1.- Variación teórica del factor de eficacia de desactivación en el tiempo en función del valor de a_s , EGLP de primer orden independiente de la concentración y $h=40$.

Los valores de los estimados del parámetro de desactivación aparente obtenidos por regresión, expresado en términos del factor de eficacia de desactivación, $\left(\frac{Q}{k_d}\right)_{RNL}$, no muestran la variación en el tiempo, pero si presentan dependencia con el valor de la actividad residual. Lo anterior se muestra en la gráfica 4.1-2, en la cual se incluyen los comportamientos límite de los valores del factor de eficacia de desactivación y sus valores teóricos promediados en el tiempo en que la actividad de la pastilla alcanza su valor residual promedio. Además y solo como una referencia del tiempo en línea, se presentan los valores del factor de eficacia calculados mediante la ecuación 4.1-1 a un tiempo adimensional de 0.5 unidades, $\left(\frac{Q(0.5)}{k_d}\right)$.



Gráfica 4.1-2. Variación del parámetro de desactivación aparente con la actividad residual.
EGLP de primer orden independiente de la concentración y $h=40$.

2) Cuando $n=2$, el orden aparente, N , presenta dos comportamientos que dependen del valor de a_s .

i) Si $a_s = 0$, el orden aparente estimado, $N \approx 3$. El valor estimado de $\left(\frac{Q}{k_d}\right)_{RNL} = 0.4958 \pm 1.5 \cdot 10^{-7}$ concuerda con el valor esperado de 0.5. Las observaciones anteriores coinciden con las correspondientes de Khang et al. (1973), referentes al efecto de la difusión sobre los parámetros aparentes de desactivación. Concuerdan, también, con las predicciones del desarrollo teórico de Krishnaswamy et al. (1981).

ii) Cuando $a_s \neq 0$, el estimado del orden aparente, $N = n$. Por otra parte, teóricamente Q varía en el tiempo dependiendo del valor de a_s , de acuerdo a:

$$\frac{Q}{k_d} = \frac{\sqrt{a}}{2} \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{a_s}{a}}\right)^2 \quad (4.1-2)$$

y se predicen valores límite de $2\sqrt{a_s}$, como se muestra en la gráfica 4.1-3.

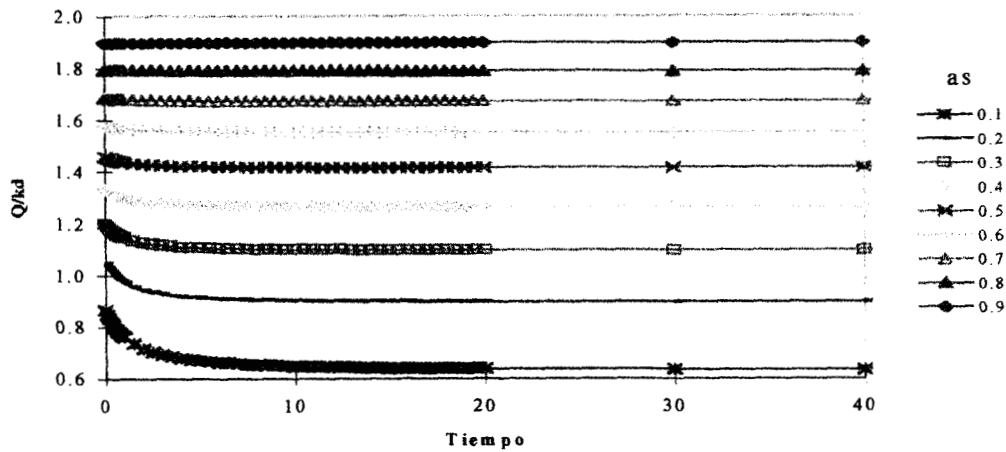
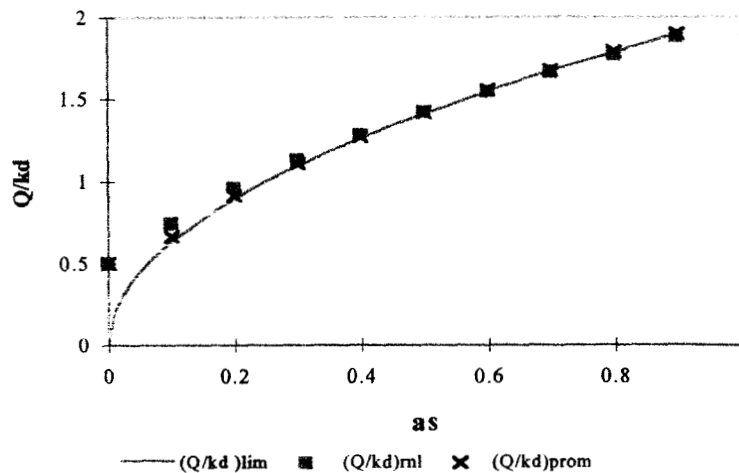


Gráfico 4.1-3.- Variación teórica del factor de eficacia de desactivación en el tiempo en función del valor de a_s .
EGLP de segundo orden independiente de la concentración y $h = 40$.

El valor del factor de eficacia de desactivación estimado varía en el rango $0.5 < \left(\frac{Q}{k_d} \right)_{RNL} < 2$, dependiendo del valor de la actividad residual, cuando ésta toma valores en el intervalo $0 < a_s < 1$. En este caso, los estimados del parámetro aparente de desactivación corresponden aproximadamente a los valores teóricos límite predichos por la ecuación 4.1-2, como se muestra en la gráfica 4.1-4.



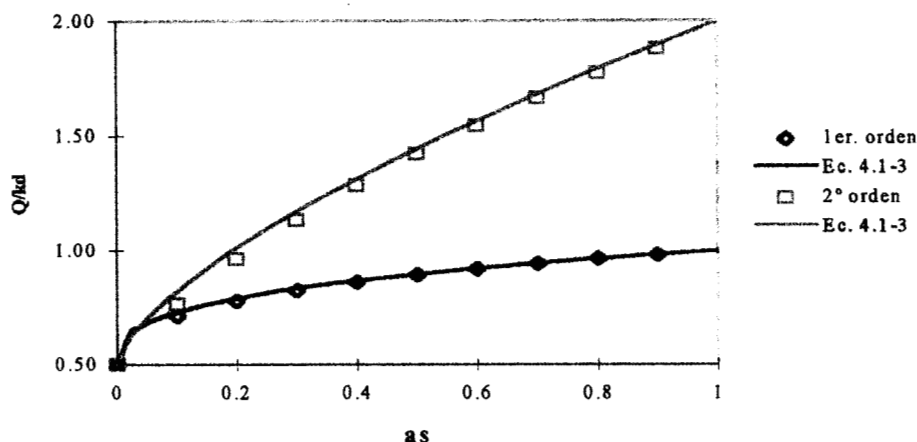
Gráfica 4.1-4. Variación del parámetro de desactivación aparente con la actividad residual.
EGLP de segundo orden independiente de la concentración y $h = 40$.

De lo anterior, se concluye que la actividad media de la pastilla y la ecuación 4.12, en el mejor de los casos, proporcionan una descripción parcial de la situación. Las predicciones teóricas y los estimados concuerdan solo asintóticamente.

El cambio de orden aparente observado cuando $n = 2$ y $a_s = 0$, no puede ser explicado en términos de las ecuaciones teóricas y queda como un parámetro de correlación (empírico). Encontramos que el comportamiento del factor de eficacia de desactivación, en los casos arriba mencionados, puede ser descrito empíricamente por la ecuación:

$$\frac{Q}{k_d} = \frac{1}{2} \cdot (1 + 3^{(n-1)} \cdot a_s^{n/3}) \quad (4.1-3)$$

Lo anterior se muestra en la gráfica 4.1-5. En ésta, las líneas continuas corresponden a las predicciones de la ecuación 4.1-3.



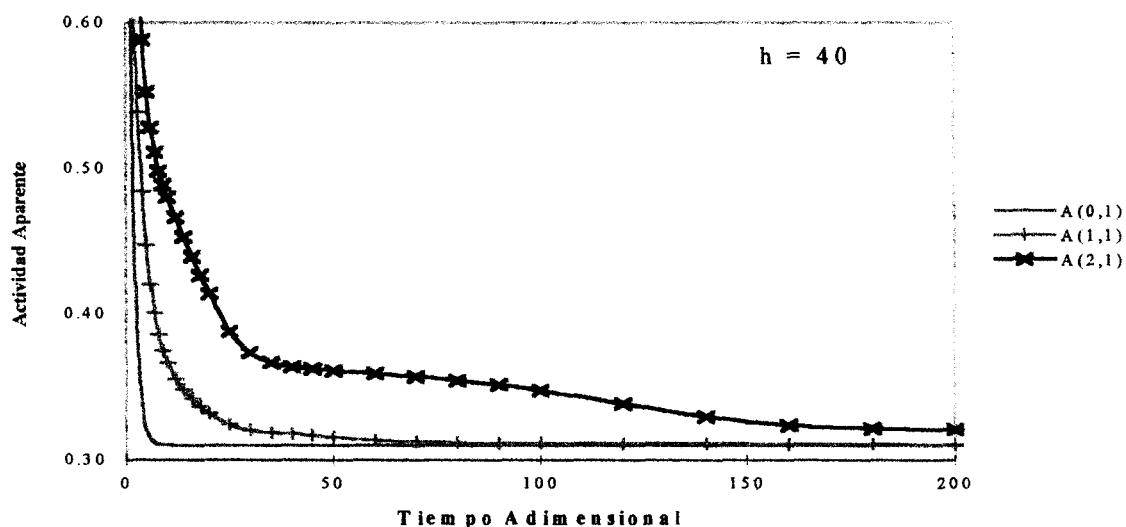
Gráfica 4.1-5 Variación del factor de eficacia de desactivación con la actividad residual y el orden de desactivación.

Por lo antes asentado, se concluye que para valores del módulo de Thiele $h > 20$, la actividad media es un buen estimador de la actividad aparente de la pastilla catalítica y su evolución en el tiempo puede ser descrita mediante una EGLP definida en término de los parámetros aparentes A_s , Q y N . En tanto que la relación entre el parámetro de desactivación, Q , el orden de desactivación intrínseco y la actividad residual se puede describir empíricamente por la ecuación 4.1-3.

Cabe aclarar que el modelo empleado para determinar el orden de desactivación aparente, N , arriba reportado, son las formas integradas de la ecuación 4.11 en las que Q , A_s y N son parámetros de correlación, cuyos valores fueron determinados mediante regresión en dos etapas. En un primer análisis de regresión se determinaron los valores del orden aparente arriba indicados. Los valores del factor de eficacia de desactivación se obtuvieron de un segundo análisis de regresión en el que se empleó la EGLP del orden aparente determinado en la primera etapa, ya que en ésta la matriz de correlación encontrada en cada caso muestra una alta correlación entre los parámetros Q y N , indicando que existe una relación entre ellos, lo cual, de acuerdo a los datos empleados, es incorrecto. Este problema no se presentó en la segunda etapa y en ella el coeficiente de correlación encontrado en todos los casos es superior a 0.999, sin menoscabo en el valor final de la función a minimizar.

Otro aspecto importante se observó al intentar correlacionar los datos de actividad media, obtenidos en diversas corridas de simulación en las que $a_s \neq 0$, con la ELP de orden aparente N . En estas circunstancias, los valores estimados del orden de desactivación aparente son muy grandes; v.gr. en el análisis de correlación en el que se empleó una ELP de orden N y los datos de actividad media generados en una corrida en la que se usó la EGLP de segundo orden respecto a la actividad e independiente de la concentración con $a_s = 0.1$ y un valor de módulo de Thiele de 40, obtuvimos un valor de $N=11.36$. Los valores de N estimados son mayores cuando el valor de la actividad residual aumenta. De lo anterior podemos concluir que los órdenes de desactivación aparentes anormalmente altos pueden ser indicadores de desactivación parcial.

Por otra parte, la inclusión de la dependencia de la desactivación respecto de concentración agrava fuertemente las desviaciones arriba apuntadas, como se muestra en la gráfica 4.1-6, en la que se contrastan los valores de la actividad media de la pastilla catalítica cuando la desactivación es de primero o segundo orden respecto de la concentración contra el caso en que aquella es independiente de la concentración. En los tres casos que presentamos, la desactivación es de primer orden respecto de la actividad. $A(0,1)$ representa la evolución de la actividad media de la pastilla en el tiempo, para el caso en el que la desactivación es independiente de la concentración. $A(1,1)$ representa la evolución de la actividad media de la pastilla, cuando la desactivación es de primer orden respecto de la concentración. $A(2,1)$ corresponde al caso en el que la desactivación es de segundo orden respecto de la concentración. En todos los caso el módulo de Thiele, $h = 40$.



Gráfica 4.1-6) Efectos de la dependencia de la desactivación respecto de la concentración sobre la actividad media de la pastilla catalítica.

Cabe mencionar que la actividad residual aparente en los tres casos arriba mostrados es la misma, aunque el tiempo en línea que el sistema requiere para alcanzarla varía en varios órdenes de magnitud, dependiendo del orden de la desactivación respecto de la concentración, siendo mayor cuando éste aumenta.

Lo arriba asentado es válido para el caso de control difusional y aparentemente pudiera ser un buen punto de partida para interpretar las observaciones cinéticas tendientes a establecer los valores intrínsecos de los parámetros, al menos en los casos en que la desactivación es independiente de la concentración. Sin embargo, para valores de módulo de Thiele menores que 20 existen desviaciones importantes respecto de las predicciones teóricas, que serán discutidas a continuación.

4.2) Relaciones entre los parámetros intrínsecos y aparentes en la región intermedia de restricciones difusionales.

En el caso de un sistema catalítico heterogéneo con reacción de primer orden, en el que la desactivación es independiente de la concentración, la tasa de reacción observada es:

$$r_{obs}(t) = r_0 \cdot \eta_1 = \left(\frac{k}{h}\right) \cdot \left(\text{Coth}(3h\sqrt{a}) - \frac{1}{3h\sqrt{a}} \right) \cdot C_b \cdot \sqrt{a} \quad (4.2-1)$$

O alternativamente, en términos de variables observables:

$$r_{obs}(t) = k_{obs} \cdot C_f^M \cdot a_{obs} \quad (4.2-2)$$

Comparando ambas ecuaciones podemos establecer dos correspondencias diferentes entre los valores observables y sus similares teóricos, congruentes con los resultados presentados en la sección anterior, a saber:

$$k_{obs} = \frac{k \cdot C_f^{M-1}}{h} \cdot \left(\coth(3h\sqrt{a}) - \frac{1}{3h\sqrt{a}} \right) \quad y \quad (4.2-3)$$

$$a_{obs} = A = \sqrt{a} \quad (4.2-4)$$

ó

$$k_{obs} = \frac{k \cdot C_f^{M-1}}{h} \quad y \quad (4.2-5)$$

$$a_{obs} = A = \left(\coth(3h\sqrt{a}) - \frac{1}{3h\sqrt{a}} \right) \cdot \sqrt{a} \quad (4.2-6)$$

Empleando la actividad media de la pastilla como estimador de la actividad observable, en el primer caso, los valores de la actividad media de la pastilla, A , obtenidos en la solución del modelo con valores de módulo de Thiele en el rango $1 \leq h < 20$, se desvían ostensiblemente del comportamiento teórico esperado, ecuación 4.2-4. En todos los casos analizados $A < \sqrt{a}$.

Respecto de la segunda posibilidad, cabe aclarar que a valores grandes de $3h\sqrt{a}$:

$$\lim_{3h\sqrt{a} \rightarrow \infty} \left(\coth(3h\sqrt{a}) - \frac{1}{3h\sqrt{a}} \right) = 1 \quad \text{por lo que,} \quad \lim_{3h\sqrt{a} \rightarrow \infty} \left(\coth(3h\sqrt{a}) - \frac{1}{3h\sqrt{a}} \right) \cdot \sqrt{a} = \sqrt{a}.$$

Es decir, el caso de control difusional, descrito en la sección anterior, es un límite de éste. Sin embargo, al considerar valores de módulo de Thiele en el rango $1 < h < 20$ y $a_s \neq 0$, ocurre que $\left(\cosh(3h\sqrt{a}) - \frac{1}{3h\sqrt{a}} \right) < 1$. Por lo que las desviaciones del valor de la actividad promedio de la pastilla respecto del teórico, ecuación 4.2-6, son mayores que las correspondientes de la ecuación 4.2-4. De donde se concluye que en el rango intermedio de valores de módulo de Thiele, $1 < h < 20$, la actividad media no es un buen estimador de la actividad instantánea (teórica) de la pastilla.

Considerando los dos casos en los que la desactivación es independiente de la concentración, arriba discutidos, así como la incapacidad de los modelos para describir el caso en el que la desactivación es dependiente de la concentración resulta claro que los enfoques del problema basados en la actividad promedio de la pastilla no son planteamientos fundamentales y en el mejor de los casos presentan una descripción parcial del problema.

Por lo antes expuesto, postulamos que el mejor punto de partida en la búsqueda de los valores de los parámetros intrínsecos de los sistemas aquí tratados, es el establecimiento de las ecuaciones de conservación y la declaración explícita y clara de las hipótesis relevantes al respecto de los sistemas en estudio, lo que permite diseñar los experimentos que conduzcan a su comprobación o invalidación. Además, nuestro conocimiento incompleto de las leyes que rigen la cinética de las transformaciones

químicas, nos obliga a definirla en términos empíricos, es decir, debemos incluir parámetros ajustables en nuestras ecuaciones. Por lo que debemos considerar este tipo de análisis desde una perspectiva estadística, en la que los análisis de regresión y correlación son herramientas insustituibles.

Congruentes con la afirmación anterior, proponemos la siguiente estrategia para determinar los parámetros cinéticos y de desactivación en el problema de difusión-reacción-desactivación en reactores catalíticos heterogéneos.

4.3) Propuesta metodológica para determinar experimentalmente los parámetros intrínsecos de reacción y desactivación catalítica en sistemas isotérmicos que operan bajo régimen difusional.

Hipótesis:

- I. La dinámica de la desactivación es muy lenta respecto a las correspondientes de la reacción y de la difusión.
- II. La reacción es de primer orden. En tanto que la desactivación puede ser modelada por la EGLP de orden “ n ” respecto de la actividad y , solo para fines de exposición, independiente de la concentración. Es decir:

$$a(t) = a_s + (1 - a_s) \exp(-k_d t) \quad \text{si } n = 1$$

$$a(t) = a_s + \frac{(1 - a_s)}{\left[1 + (n - 1)(1 - a_s)^{(n-1)} k_d t\right]^{\frac{1}{(n-1)}}} \quad \text{si } n \neq 1$$

Ecuaciones en las que la actividad residual, a_s , es independiente de la concentración.

- III. El sistema opera bajo régimen difusional e isotérmicamente.
- IV. Podemos considerar que el comportamiento promedio de todas las pastillas del lecho catalítico puede ser representado por una pastilla catalítica esférica de diámetro d_p , inmersa en un campo de concentración simétrico, operando bajo régimen difusional. El coeficiente de difusividad efectiva de los reactantes y/o productos es constante e independiente de la concentración en el intervalo de tiempo o concentraciones considerado.

De acuerdo con lo anterior, el comportamiento promedio del lecho catalítico puede ser representado intensivamente por el modelo de la pastilla catalítica desarrollado en el capítulo anterior y que aquí, por fines de exposición, hemos limitado al caso de desactivación independiente de la concentración.

Debemos mencionar que las restricción referentes a la independencia de la desactivación respecto de la concentración y el régimen difusional pueden ser relajadas, dentro de un contexto determinado, cuando así lo requiramos, conservando la generalidad del análisis que presentaremos.

Objetivo: Determinar los parámetros intrínsecos de reacción y desactivación catalítica en sistemas que operan bajo régimen difusional, a saber;

- 1) La velocidad específica intrínseca de reacción, k_i ,
- 2) La actividad residual, a_s .
- 3) La velocidad intrínseca de desactivación, k_d .

Se tratarán dos tipos de reactores catalíticos heterogéneos:

- I. Reactor continuo de tanque agitado con cesto catalítico giratorio y flujo estable.
- II. Reactor catalítico continuo de lecho fijo y flujo pistón.

Empezamos por hacer una clasificación de las variables observables comunes a ambos tipos de reactores:

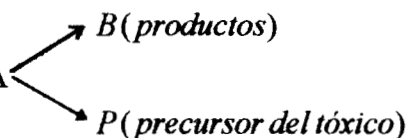
Variables observables:	Variables seleccionables (Parámetros de control):
Q_{ent} = Flujo de alimentación.	Q_{ent} = Flujo de alimentación
C_{A0} = Concentración de la alimentación.	C_{A0} = Concentración de la alimentación.
$Q_{sal} = Q_{ent}$ = Flujo de Efluentes del reactor.	V_r = Volumen del reactor
C_{Asal} = Concentración de los efluentes del reactor.	w = Masa del catalizador.
t = Tiempo.	d_p = Tamaño promedio de las pastillas catalíticas (diámetro de las esferas catalíticas)

Las particularidades del tipo de reactor se tratarán en el apartado correspondiente.

Datos Físicoquímicos del sistema reaccionante:

D_e = Coeficiente de difusividad efectiva del reactante en la pastilla.

ρ_p = Densidad aparente de la pastilla catalítica.

La reacción es del tipo A 

La cinética global de reacción-desactivación puede ser descrita globalmente por:

$$R_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_i C_A a$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d (a - a_s)^n$$

Ecuaciones en las que se definen operacionalmente los parámetros que son el objeto de nuestra búsqueda, a saber; k_i , k_d y a_s .

4.3-1) Reactor continuo de tanque agitado con cesto catalítico giratorio y flujo estable, operando bajo régimen difusional.

En este tipo de reactor es posible establecer rápidamente un flujo estable, con un tiempo de estadio promedio del reactante igual a $\frac{V_r}{Q}$. La concentración del reactante, C_A , en el reactor varía en el tiempo por efecto de la desactivación, es decir, $C_A = C_A(t)$. Por lo que, el balance de materia correspondiente conduce a un modelo transitorio; a saber:

$$V_r \frac{dC_A}{dt} = -w k C_A^* \eta_1(t) + Q(C_{ent} - C_A)$$

sujeto a: $C_A(0) = C_{A0}$

Una ecuación diferencial que, además de los parámetros de interés, incluye dos cantidades que, en términos estrictos, son “no observables”. Estas son:

- $C_A^*(0)$. La concentración que prevalecería en el “arranque” del reactor si no hubiese restricciones difusionales ni desactivación. Es decir, la solución en estado estable de un reactor homogéneo en el que idealmente se llevara a cabo la reacción.
- C_{A0} . La concentración de reactante en el reactor al inicio de la operación, que, por la hipótesis de desactivación lenta, puede aproximarse a la concentración que se observaría en el reactor heterogéneo sin desactivación operando en estado estable.

Expresado la ecuación del reactor en términos adimensionales, obtenemos el problema de valor inicial:

$$\frac{dy}{d\tau} = y^* \eta_1(\tau) + \beta(1 - y) \quad (4.3-1)$$

sujeta a $y(0) = y_0 \quad (4.3-1.a)$

donde:

$$y(\tau) = \frac{C_A(\tau)}{C_{A0}}$$

$$\tau = \frac{wk}{V_r} t = \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 t$$

$$\beta = \left(\frac{\alpha}{h}\right)^2 \left(\frac{Q}{V_r}\right)$$

$$h = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k\rho_p}{D_e}}$$

$$\alpha = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{V_r \rho_p}{w D_e}}$$

Esta última depende solo de parámetros operacionales y tiene dimensión (tiempo)^{1/2}.

Determinación de las variables “no observables.”

- $C_A^*(0)$: Por la hipótesis de mezcla perfecta en el reactor, $C_A^*(0)$ es la concentración que se observaría a la salida de éste si no hubiese restricciones difusionales ni desactivación. Corresponde a la concentración en la descarga de un reactor homogéneo operando en estado estable.

En las condiciones descritas, $y = y_0^*$, $\frac{dy}{d\tau} = 0$ y $\eta_1(\tau) = 1$. Resolviendo la ecuación 4.3-1 con las particularidades indicadas encontramos que: $y_0^* = \frac{\beta}{1+\beta}$.

b) C_{A0} : Concentración en la descarga del reactor en el instante $\tau = 0$. Por la hipótesis de que la dinámica de la desactivación es muy lenta respecto de la correspondiente de la reacción, una selección apropiada de volumen del reactor y flujo de alimentación nos permitirá establecer un flujo estable y la medir la concentración en la descarga del reactor en un tiempo del orden de $\left(\frac{V_r}{Q}\right)$, que puede ser comparado con algún estimado grueso del tiempo característico de reacción, $t^*_R < \left(\frac{V_r}{Q}\right)$.

Por otra parte, la elección de la velocidad de agitación, ω , y el diseño del cesto catalítico determinan la existencia o no de restricciones difusionales externas, lo cual exige un análisis de la hidrodinámica del reactor. En la nuestro caso, resulta conveniente que haya un mínimo de resistencias difusionales externas, con lo que el factor de eficacia pertinente, $\eta_1(\tau)$, corresponde al caso de frontera Dirichlet, descrito en el capítulo anterior de este trabajo. Aunque aquello no es estrictamente indispensable.

Provisto lo anterior, podemos obtener estimados de la tasa de reacción inicial en condiciones de operación reales. Bajo las condiciones anteriores se establece que: $\frac{dy}{d\tau} = 0$ y $\eta_1(0) = \frac{1}{h}$ por lo que,

$$y_0 = 1 - \frac{y_0^*}{\beta h} = 1 - \frac{1}{h \cdot (1 + \beta)}.$$

Resuelto el problema de definir adecuadamente las variables no observables del modelo, procedemos a su solución. Reordenando términos de la ecuación 4.3-1 obtenemos:

$$\frac{dy'(\tau)}{d\tau} + \beta y(\tau) = \beta - \frac{y_0^*}{h} \sqrt{a(\tau)} \quad (4.3-2)$$

$$\text{Sujeta a} \quad y(0) = y_0 = 1 - \frac{y_0^*}{\beta} \eta_1(0) = 1 - \frac{y_0^*}{\beta h} \quad (4.3-2-a)$$

donde:

$$a(\tau) = a_s + (1 - a_s) \exp \left[- \left(\frac{\phi_d}{h} \right)^2 \tau \right] \quad \text{si } n = 1 \quad (4.3-3-a)$$

$$a(\tau) = a_s + \frac{(1 - a_s)}{\left[1 + (n-1)(1 - a_s)^{(n-1)} \left(\frac{\phi_d}{h} \right)^2 \tau \right]^{\frac{1}{(n-1)}}} \quad \text{si } n \neq 1 \quad (4.3-3b)$$

$$\text{Siendo} \quad \phi_d^2 = \alpha^2 k_d = \frac{d_p^2 k_d V_r \rho_p}{36 D_e W}$$

Cuya solución es:

$$y(\tau) = 1 - (1 - y_0) \exp(-\beta \tau) - \frac{y_0^*}{h} \int_0^\tau \exp\{-\beta(\tau - \xi)\} \sqrt{a(\xi)} d\xi.$$

O mejor aún:

$$y(\tau) = 1 - (1 - y_0) \exp(-\beta \tau) - (1 - y_0) \beta h \int_0^\tau \exp\{-\beta(\tau - \xi)\} \frac{\sqrt{a(\xi)}}{h} d\xi.$$

Ecuación en la que no aparece el parámetro y_0^* , que no corresponde a las observaciones propias del reactor. Además, la fracción convertida, x , está relacionada a la variable y por la ecuación $x = (1 - y)$. Expresando la solución en términos de x , obtenemos:

$$\frac{x(\tau)}{x(0)} = \left\{ 1 + \beta h \int_0^\tau \exp\{\beta \xi\} \frac{\sqrt{a(\xi)}}{h} d\xi \right\} \exp(-\beta \tau) \quad 4.3-4$$

$$x(0) = \frac{1}{(1 + \beta)h} \quad y \quad (4.3-4.a)$$

$$\beta = \frac{\alpha^2 Q}{V_r h} \quad (4.3-4b)$$

$$a(\tau) = a_s + (1 - a_s) \exp\left[-\left(\frac{\varphi_d}{h}\right)^2 \tau\right] \quad (4.3-4c.1)$$

Si la desactivación es de primer orden, ó;

$$a(\tau) = a_s + \frac{(1 - a_s)}{\left[1 + (n-1)(1 - a_s)^{(n-1)} \left(\frac{\varphi_d}{h}\right)^2 \tau\right]^{\frac{1}{(n-1)}}} \quad (4.3-4.c.2)$$

si la desactivación es de orden $n \neq 1$.

Es decir, la solución es un sistema de ecuaciones no lineales en el que una corresponde a una ecuación integral, con tres parámetros, a saber: a_s , h , y φ_d en los que están implícitos los parámetros motivo de esta búsqueda, a_s , k_i y k_d .

La determinación de los parámetros a_s , h , y φ_d se hace mediante mínimos cuadrados no lineales, empleando como función objetivo:

$$F[a_s, h, \varphi_d, \{(X_j(\tau_j), \tau_j), j = 1, 2, \dots, M\}] = X_j(\tau_j) - x(\tau_j) \quad (4.3-5)$$

Donde $\{(X_j(\tau_j), \tau_j), j = 1, 2, \dots, M\}$ es un conjunto de $M > 3$ observaciones experimentales.

El hecho de incluir a la variable $x(0)$ en nuestro análisis nos permite obtener un estimado “aceptable” de la condición inicial del modelo, $x(0)$, si el tiempo de estadio promedio de la mezcla de reacción en el reactor no es muy grande, y por tanto un “buen estimado inicial” del módulo de Thiele, h , requerido en el análisis de regresión. La ecuación integral del sistema se resuelve numéricamente por cuadratura en cada iteración del proceso de estimación.

Como un corolario a lo anterior, los estimados iniciales “aceptables” de a_s , h , y ϕ_d , requeridos en el análisis de regresión, pueden establecerse sistemáticamente si describimos el caso como un modelo pseudohomogéneo. Es decir, los valores iniciales de los estimados pueden ser los parámetros aparentes. Así, la determinación de los estimados iniciales requeridos se reduce al análisis de regresión ya empleado.

Por otra parte, en el caso de que la desactivación sea dependiente de la concentración, el modelo del reactor corresponde al sistema de ecuaciones diferenciales formados por las ecuaciones 4.3.1 y 4.3. en las que el factor de eficacia de la pastilla es determinado en la solución del modelo de la pastilla catalítica presentado en el capítulo 3 de este trabajo. En estas circunstancias obtenemos una solución numérica del modelo de reactor, cosa que no afecta al problema de estimación de parámetros.

4.3-2) Reactor catalítico continuo de lecho fijo operando en régimen difusional, flujo pistón y conversión integral.

En este tipo de reactor el campo de concentración es función de la posición y el tiempo, es decir, $C_A = C_A(z, t)$. Por otra parte, la elección del diámetro del reactor, la velocidad de alimentación y el tamaño y forma de las pastillas catalíticas determinan la velocidad superficial de la corriente de reactantes que, para valores de viscosidad, densidad, etc. de la mezcla de reacción dados, establece la importancia de las restricciones difusionales externas a la pastilla catalítica. En nuestra búsqueda es deseable que éstas sean mínimas, ya que de acuerdo con la IV hipótesis general de este planteamiento la descripción del sistema puede hacerse mediante el factor de eficacia correspondiente a una frontera Dirichlet. Por otra parte, la hipótesis de flujo pistón nos permite eliminar los términos de dispersión radial y axial del balance de materia. Bajo las condiciones arriba descritas, el balance de reactante alrededor del reactor es:

$$\varepsilon \frac{\partial C_A(z, t)}{\partial t} = -\frac{QL}{V_r} \cdot \frac{\partial C_A(z, t)}{\partial z} - \frac{w}{V_r} \cdot k C_A^*(0) \cdot \eta_1(t) \quad \text{para } \begin{cases} 0 < z \leq L \\ t > 0 \end{cases}$$

sujeta a: $\begin{cases} \text{Condición Inicial: } C_A(z, 0) = C_{A0} & \text{para } 0 \leq z \leq L \\ \text{Valor en la Frontera: } C_A(0, t) = C_{Aent} & \text{para } t \geq 0 \end{cases}$

donde; ε = Porosidad del lecho catalítico

L = Longitud del lecho catalítico

V_r = Volumen del lecho catalítico

z = Posición axial

$$k = \frac{k_i}{\rho_p}$$

ρ_p = Densidad de la pastilla catalítica.

Las otras variables son las que previamente fueron definidas.

Expresando el modelo en términos adimensionales y empleando la fracción convertida $x = (1 - y)$, como variable dependiente, obtenemos:

$$\frac{\partial x(\zeta, \theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial x(\zeta, \theta)}{\partial \zeta} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot y_0^*(\zeta) \cdot \eta_1(\theta) \quad \text{en } 0 < \zeta \leq \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon \quad \text{y } \theta > 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Condición inicial:} \quad x(\zeta, 0) = x_0(\zeta) \quad \text{para } 0 \leq \zeta \leq \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon \\ \text{Condición frontera:} \quad x(0, \theta) = 0 \quad \text{para } \theta \geq 0 \end{array} \right.$$

donde: $x(\zeta, \theta) = 1 - \frac{C_A(z, t)}{C_{Aent}} \quad \theta = \frac{36 w D_e}{d_p^2 V_r \rho_p} \cdot \frac{d_p^2 k \rho_p}{36 D_e} \cdot t = \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \cdot t$

$$\alpha = \sqrt{\frac{d_p^2 V_r \rho_p}{36 w D_e}} \quad \zeta = \left(\frac{z}{L}\right) \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon$$

En estas ecuaciones se incluyen las variables no observables $y_0^*(\zeta)$ y $x_0(\zeta)$, que, por un razonamiento similar al empleado en el caso anterior, podemos determinar. Estas son:

$$y^*(\zeta) = \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right) \quad \text{y} \quad x_0(\zeta) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)\right] \eta_1(0)$$

En estos términos el modelo del reactor es la ecuación diferencial parcial lineal, con valores inicial y de frontera, es:

$$\frac{\partial x(\zeta, \theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial x(\zeta, \theta)}{\partial \zeta} = \frac{1}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right) \eta_1(\theta) \quad \text{en } 0 < \zeta \leq \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon \quad \text{y } \theta > 0 \quad (4.3-6)$$

$$\text{Sujeta a: } \left\{ \begin{array}{l} \text{V. inicial: } x(\zeta, 0) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)\right] \eta_1(0) \\ \quad = \left[1 - \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)\right] \left(\frac{1}{h}\right) \quad \text{para } 0 \leq \zeta \leq \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon \\ \text{Valor en la frontera: } x(0, \theta) = 0 \quad \text{para } \theta \geq 0 \end{array} \right. \quad (4.3-6a \text{ y } b)$$

Cuya solución es: $x(\zeta, \theta) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta - \zeta}{\varepsilon}\right)\right] \eta_1(0) + \frac{1}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right) \int_0^\theta \exp\left(-\frac{\theta - \Theta}{\varepsilon}\right) \eta_1(\Theta) d\Theta \quad (4.3-7)$

La solución detallada se anexa en el apéndice C.

Por otra parte, si las observaciones de la concentración de reactantes se efectúan solo en la descarga del reactor; $\zeta = \zeta_L$.

$$x(\zeta_L, \theta) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta - \zeta_L}{\varepsilon}\right) \right] \eta(0) + \frac{1}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\zeta_L}{\varepsilon}\right) \int_0^\theta \exp\left(-\frac{\theta - \Theta}{\varepsilon}\right) \eta(\Theta) d\Theta \quad (4.3-8)$$

$$\zeta_L = \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon \quad : \quad \eta(\theta) = \frac{\sqrt{a(\theta)}}{h} \quad \text{y} \quad \theta = \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \cdot t$$

Siendo: $a(\theta) = a_s + (1 - a_s) \exp\left[-\left(\frac{\varphi_d}{h}\right)^2 \theta\right]$ Si la desactivación es de primer orden, ó;

$$a(\theta) = a_s + \frac{(1 - a_s)}{\left[1 + (n - 1)(1 - a_s)^{(n-1)} \left(\frac{\varphi_d}{h}\right)^2 \theta \right]^{\frac{1}{(n-1)}}}$$

Si la desactivación es de orden $n \neq 1$.

Ecuaciones en las que: $\varphi_d^2 = \alpha^2 k_d = \left(\frac{d_p^2 k_d}{36 D_e}\right) \left(\frac{V_r \rho_p}{W}\right)$

Θ = Una variable auxiliar cuya definición corresponde a la de θ .

La solución del modelo es un sistema de ecuaciones no lineales con tres parámetros, a_s , h y φ_d .

El problema de estimación de los parámetros a_s , h y φ_d es básicamente el mismo que fué descrito en la sección anterior.

Por otra parte, si la desactivación es dependiente de la concentración, podemos incluir en el modelo del reactor los valores de eficacia obtenidos en la solución del modelo de la pastilla catalítica descrito en el capítulo anterior y resolver numéricamente

Es importante mencionar que la solución aquí presentada difiere de la propuesta por Krishna et al (1990), ya que estos autores no tomaron en cuenta el término transitorio del modelo del reactor y lo resolvieron como si éste estuviese operando en Estado y Flujo Estables, dejando toda la descripción de las variaciones en el tiempo al factor de eficacia, con lo que extendieron la hipótesis del estado pseudoestable a una escala mayor de tiempo. Consideramos que tal extensión no es correcta.

La propuesta anterior es un marco teórico de referencia que nos permitirá diseñar los experimentos e interpretar los resultados de las observaciones que, esperamos, permitirán establecer los mecanismos de la desactivación y nos conduzcan a esclarecer las relaciones causales de ella.

Conclusiones

Se replantearon los modelos de los reactores catalíticos heterogéneos operando en régimen cinético, introduciendo la Ecuación Generalizada de Ley de Potencia como modelo descriptivo del proceso de desactivación. Con ella se consideró la posibilidad de que el catalizador no se desactive totalmente. Se presentaron las ecuaciones que describen el proceso global en términos de las variables observables conversión-tiempo. Además, siguiendo la metodología planteada por Fuentes (1985) se desarrollaron los modelos de la cinética global de otros tipos de reactores.

Se seleccionaron una serie de estudios reportados en los que se observa alguna de las siguientes anomalías:

- Cambio aparente del orden de desactivación con el tiempo y/o la temperatura.

- Cambios aparentes en los parámetros y/o ecuaciones cinéticas con el grado de desactivación.

- Órdenes aparentes de desactivación anormalmente grandes.

Se analizaron los datos, tomados de las referencias, a la luz de las ecuaciones basadas en la EGLP. Se determinaron los valores de los parámetros de los modelos empleando técnicas de estimación de parámetros no lineales a fin de evitar “sesgos” introducidos por los procesos de linealización. Al contrastar los datos obtenidos de las referencias encontramos que los modelos basados en la EGLP describen consistentemente los procesos, es decir, no presentan cambios en los valores de sus parámetros, lo que nos lleva a la conclusión de que los cambios en mención, reportados por diversos autores, resultan del intento de correlacionar un modelo incompleto con los datos y posiblemente de los métodos de estimación de parámetros lineales empleados en los estudios mencionados.

Se presentó una validación mecanística del parámetro de actividad residual y se muestra que en los casos en los que la desactivación es parcial, la funcionalidad de la tasa de reacción cambia en el tiempo, situación no prevista por los modelos que no la incluyen explícitamente, lo cual nos permite afirmar que la capacidad de ajuste de los modelos basados en la EGLP se debe a que la inclusión del parámetro de actividad residual permite describir los cambios mencionados de modo natural. Se mostró, además, que los parámetros de actividad residual y de decaimiento de la actividad son función de las condiciones de operación, lo cual abrió la posibilidad de contar modelos dotados de cierta capacidad de predicción, ya que aquellos definen convenientemente a la EGLP.

Se planteó un modelo general de una pastilla catalítica esférica que, con la inclusión de la EGLP, cubre las posibilidades de que la desactivación sea total o parcial, la cinética de desactivación sea o no dependiente de la concentración. Contempla las situaciones en las que las resistencias difusionales externas son finitas, determinadas por el valor del número de Biot, es decir, con frontera de tercera clase (Robin), o cuando aquellas son despreciables, frontera de primera clase (Dirichlet), y para diferentes grados de restricciones difusionales internas, determinadas por el valor del módulo de Thiele. Conserva sin embargo las limitaciones de que la reacción es de primer orden en paralelo e isotérmica.

Se describe un método numérico apropiado para la solución del problema antes descrito y se implementó un programa de cómputo que nos permite obtener:

- El perfil instantáneo de concentración en la pastilla.

- El perfil instantáneo de actividad en la pastilla.

- Los factores de eficacia inicializado, $\eta_1(\tau)$ e instantáneo, $\eta_2(\tau)$.

La actividad media de la pastilla, $A(\tau)$.

El análisis de las soluciones encontradas nos muestra que la dependencia de la desactivación respecto de la concentración modifica la dinámica de aquella, haciéndola más lenta, es decir se tienen tiempos de decaimiento mayores que los correspondientes a los casos en los que la desactivación es independiente de la concentración.

Por otra parte, la actividad residual diferente de cero ejerce una fuerte influencia sobre la dinámica de desactivación, haciéndola más lenta, y modifica radicalmente la evolución de los factores de eficacia.

Al indagar sobre los efectos que la difusión ejerce sobre los parámetros de desactivación, desde la perspectiva de parámetros globales como lo es la actividad media o aparente de la pastilla catalítica, observamos que, los efectos de enmascaramiento sobre el orden aparente de la desactivación y el parámetro de decaimiento son complejos y dependen del orden de desactivación intrínseco, así como del hecho de que la actividad residual sea o no igual a cero. Es decir, depende de factores que no podemos establecer a priori, lo que nos llevó a la conclusión de que este enfoque del problema no es adecuado y que la perspectiva fundamental para establecer los parámetros intrínsecos de los sistemas aquí tratados, es el establecimiento de las ecuaciones de conservación y la declaración explícita de las hipótesis pertinentes al caso, lo cual nos permitirá diseñar los experimentos que nos conduzcan a su comprobación o invalidación. En otros términos, el problema de la determinación de los parámetros intrínsecos deberá ser considerado desde una perspectiva estadística apoyada básicamente en los análisis de regresión y correlación.

Congruentes con lo anterior, se hace una propuesta metodológica y presentamos la aplicación de ella a los casos de los reactores de tanque agitado con cesto catalítico giratorio y de lecho catalítico fijo, con los que mostramos que el problema de la determinación de los parámetros intrínsecos de las cinéticas de reacción y desactivación es un problema de estimación de parámetros no lineales estándar.

Como conclusión general, consideramos que se han desarrollado y presentado en este trabajo los elementos necesarios para abordar el problema de la desactivación dependiente de la concentración, que actualmente resulta poco trivial. Obviamente que se requerirán ajustes y adecuaciones a lo aquí presentado para resolver un problema en particular, sin embargo, esperamos que esta contribución al análisis de reactores heterogéneos resulte útil. Si así fuere, el esfuerzo invertido en su realización habrá valido la pena.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Absil R.P.L., Butt J.B., Dranoff J.S. J. Catal. 85,415(1984,a)
- 2) Absil R.P.L., Butt J.B., Dranoff J.S. J. Catal. 87,530(1984)
- 3) Acharya D.R., Hughes R., Li K. Appl. Catal. 52,115(1989)
- 4) Bard Y. "Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press Inc. New York 1974
- 5) Beeckman J.W., Froment G. F. Chem. Eng. Sci. 35,805(1980)
- 6) Bird R., B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. "Fenómenos de Transporte", Ed. Reverte 1978
- 7) Butt J.B. Adv. Chem. Ser. 109,259(1972)
- 8) Butt J.B., Wachter C. K., Billimoria R. M. Chem. Eng. Sci. 33,1321(1978)
- 9) Butt J.B. en "Catalysis Science and technology" Ed. J.R. Anderson, M. Boudart Vol. VI Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1986
- 10) Carberry J.J "Chemical and Catalytic Reaction Engineering" Mc Graw Hill Inc. 1976
- 11) Corella J., Asúa J.M. Ind. Eng. Chem. Fund. 19,128(1980)
- 12) Corella J., Aldanez J., Monzón A. Ind. Eng. Chem. Res. 27,375(1988)
- 13) Corma A., Wojciechowski B. W. Cat. Rev. Sci. Eng. 24,1,1(1982)
- 14) Corma A., Llopis F., Monton J.B., Weller S. W. Chem. Eng. Sci. 43,4,785(1988)
- 15) Chu C. Ind. Eng. Chem. Fund. 7,509(1968)
- 16) Des Rochetes B.M., Marcilly C., Gueguen C. Bousquet J. Appl. Catal. 58,35(1990)
- 17) De Pauw R. P., Froment G. F. Chem. Eng. Sci. 30,789(1975)
- 18) Dumez F. J. Froment G. F. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 15,2,29,(1976)
- 19) Eberly P.E., Kimberlin C.N., Miller W.H., Drushel H.V. Ind. Eng. Chem Proc. Des. Dev. 5,293(1966).
- 20) Finlayson B. A. Chem. Eng. Sci. 26,1081(1971)
- 21) Finlayson B.A. "The Method of Weighted Residuals and Variational Principles" Academic Press Inc. New York 1972.
- 22) Finlayson B. A. Cat. Rev. Sci. Eng. 10,1,69(1974)
- 23) Finlayson B. A. "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering" Mc Graw Hill 1980
- 24) Froment G.F., Bischoff R.B. Chem Eng. Sci. 16,189(1961)
- 25) Froment G. F. Proc. Int. Cong. Catal. 6th. Londres 1976, p 10 y ss.
- 26) Froment G.F, en 'Progress in Catalyst Deactivation' Ed. Figueredo J.L Nijhoff den Haguen (1982) p. 103 ss
- 27) Fuentes S. Figueras F. J. Catal. 54,397(1978,a)
- 28) Fuentes S. Figueras F. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 74,174(1978,b)
- 29) Fuentes. S. Díaz G. Pedraza F., Rojas H., Rosas N. J. Catal. 113,535(1988)
- 30) Fuentes G.A., Gates B.C. J. Catal. 76,440(1982)
- 31) Fuentes G.A., Boegel J.V, Gates B.C. J. Catal. 78,436(1982)
- 32) Fuentes G. A. Appl. Catal. 15,33(1985)
- 33) Fuentes G. A. Avances en Ing. Química 1985
- 34) Fuentes G. A. Avances en Ing. Química 1986
- 35) Fuentes G. A., Gamás E. D. en "Catalyst Deactivation" p. 637 y ss. Ed. Bartholomew C.H. Butt J.B. Elsevier Science Publishers Amsterdam 1991.
- 36) Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A. "Chemistry of Catalytic Processes" Mc Graw Hill 1979
- 37) Guisnet M., Magnoux P. Appl. Catal. 54,1(1989)
- 38) Hadjiloizou G. C. Butt J. B., Dranoff J.S. J Catal. 131,545(1991)
- 39) Hegedus L.L., Petersen E.E. Ind. Eng. Chem. Fund. 11,4,579(1972)
- 40) Hegedus L.L., Petersen E.E., Cat. Rev. Sci. Eng. 9,245(1974)

- 41) Hougen O.A., Watson K.M. "Chemical Process Principles" Vol. III 'Kinetics and Catalysis', Wiley New York 1947.
- 42) Hughes R. "Deactivation of Catalysts" p. 60 y ss refs. Academic Press Inc. New York 1984
- 43) Jossens L.W., Petersen E.E. J. Catal. 73,366(1982,a)
- 44) Jossens L.W., Petersen E.E. J. Catal. 73,377(1982,b)
- 45) Khang S., Levenspiel O. Ind. Eng. Chem. Fund. 12,2,185(1973)
- 46) Kittrell J. R. Tam. P.S. Elridge J.W. Hydrocarbon Proc. aug.,63(1985)
- 47) Krishnaswamy S., Kittrell J.R. AIChE J. 27,1,120,(1981)
- 48) Krishnaswamy S., Kittrell J.R. AIChE J. 27,1,131,(1981)
- 49) Krishnaswamy S., Kittrell J.R. AIChE J. 28,2,273,(1982)
- 50) Krishna S., Kittrell J.R. AIChE J. 36,5,779(1990)
- 51) Krishna S. Cat. Rev. Sci. Eng. 32,4,279(1991)
- 52) Levenspiel O. J. Catal. 25, 256(1972,a)
- 53) Levenspiel O. "Chemical Reaction Engineering" 2a. Edición Wiley 1972
- 54) Luikov A.V. "Heat and Mass Transfer" Mir Publishers, p. 122 y ss. Moscow 1980.
- 55) Masamune S., Smith J.M. AIChE J. 12,2,384(1966)
- 56) Maxted E. B. Adv. Catalysis 3,129(1951)
- 57) Mills G. A., Boedeker E. R. Oblad A. G. J. Am. Chem. Soc. 72, 2554 (1950)
- 58) Murakami Y., Kobayashi T., Hattori T., Masuda M. Ind. Eng. Chem. Fund. 7,4,599(1968)
- 59) Nguyen M. Tai, Greenfield P.F. Biotech. & Bioengineering XXIII, 805(1981)
- 60) Pacheco M.A., Petersen E.E. J Catal. 86,75(1984)
- 61) Pacheco M.A., Petersen E.E. J Catal. 88,400(1984)
- 62) Pedraza. F. Diaz G. Fuentes S. XI Simp. Iberoam. Cat. Guanajuato, Gto. México. Ed. Catálogo IMP SIC junio 1988 p. 179.
- 63) Petersen E.E. en "Catalyst Deactivation", Editado por Petersen E.E. y Bell A.T. p. 39 y ss. ref. Marcel Dekker Inc. 1987.
- 64) Planck C.J., Nace D.M. Ind. Eng. Chem. 47, nov.,2374(1955)
- 65) Prater C.D., Lago R.M. Adv. in Catalysis 8, 293 (1956)
- 66) Ozawa Y., Bischoff K.B. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 7,67(1968)
- 67) Ozawa Y., Bischoff K.B. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 7,72(1968)
- 68) Reiff E.K., Kittrell J.R. Ind. Eng. Chem. Fund. 19,128(1980)
- 69) Saim S., Subramaniam B. J. Catal. 131,445(1991)
- 70) Satterfield C. N. "Heterogeneous Catalysis in Practice" Mc Graw-Hill 1980.
- 71) Stewart W. E. 'Simulation and Estimation by Orthogonal Collocation' en Chem. Eng. Education, Fall 1984 p. 204
- 72) Szepe S., Levenspiel O. Chem. Eng. Sci. 26, 881(1968)
- 73) Thiele E.W. Ind. Eng. Chem. 31,916(1939)
- 74) Thomas M. J. Pachovsky R. A. Wojciechowski Adv. Chem. Ser. 133,422(1974).
- 75) Trimm D. L. Cat. Rev. Sci. Eng. 16,155(1977)
- 76) Villadsen J.V., Stewart W.E. Chem. Eng. Sci. 22,1483(1967)
- 77) Villadsen J.V., Michelsen M.L. "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation" Prentice Hall Inc. Englewood Cliff N.J. 1978
- 78) Voorhies A. Jr. Ind. Eng. Chem. 37,129(1945)
- 79) Weisz P.B., Hicks J.S. Chem. Eng. Sci. 17,265(1962)
- 80) Wojciechowski B.W. Cat. Rev. Sci. Eng. 9,1,79(1974)
- 81) Wojciechowski B. W., Corma A. 'Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry and Kinetics' Marcel Dekker Inc. New York 1986

- 82) Wolf E.E., Petersen E.E., J Catal. 46,190(1977,a)
- 83) Wolf E.E., Petersen E.E., J Catal. 47,28(1977,b)
- 84) Yang K. H., Hougen O.A. Chem. Eng. Prog. 46,146(1950)

Apéndices

Apéndice A

La técnica de colocación ortogonal es descrita en detalle en los trabajos de Finlayson et al. (1972) y Villadsen (1978), aquí se mencionan únicamente las particularidades del caso.

El procedimiento básico de colocación en ecuaciones diferenciales es el siguiente: Consideremos una función y , desconocida, de la coordenada x que satisface las ecuaciones:

$$L_V(y) = f_V(x, y) \quad \text{en una región } V \quad (\text{a-1})$$

$$L_S(y) = f_S(x, y) \quad \text{en una región } S \quad (\text{a-2})$$

donde L_V y L_S son las partes locales del operador diferencial L . La ecuación (a-1), representa el modelo que se desea resolver en la región principal V , en tanto que (a-2) denota las condiciones iniciales y de frontera pertinentes.

La función desconocida $y(x)$, se aproxima mediante una expansión en serie de potencias $y^{(n)}$ con n parámetros ajustables, es decir, con una combinación lineal de un conjunto de funciones prueba. Introduciendo la aproximación $y^{(n)}$ en las ecuaciones (a-1) y (a-2) encontramos las funciones residuos:

$$L_V(y^{(n)}) - f_V(x, y^{(n)}) = \varepsilon_V \quad \text{en } V \quad (\text{a-3})$$

$$L_S(y^{(n)}) - f_S(x, y^{(n)}) = \varepsilon_S \quad \text{en } S \quad (\text{a-4})$$

que proporcionan una medida local de los errores introducidos por la aproximación. Una vez que se seleccionan las funciones para construir la aproximación, los residuos son función de la coordenada x y de los parámetros ajustables de la combinación lineal.

Se reconocen tres métodos de colocación, tipificados en base al conocimiento que se tiene de las funciones residuo:

1) Colocación Interior: Requiere una función $y^{(n)}$ que satisfaga idénticamente las condiciones de frontera, es decir $\varepsilon_S \equiv 0$. La función $y^{(n)}$, se ajusta para que satisfaga la ecuación (a-1) en cada uno de n puntos en V seleccionados (Puntos de Colocación).

En los casos de colocación interior se emplea una aproximación de la forma:

$$y^{(n)} = y(1) + \sum_{k=0}^{n-1} a_k \Phi_k(x)$$

Donde $\Phi_k(x)$ = funciones prueba para construir la aproximación a la solución de (a-1) y (a-2).

a_k = coeficientes ajustables.

2) Colocación en las fronteras: Si se conoce una solución general a la ecuación (a-1), entonces $\varepsilon_V \equiv 0$. La función $y^{(n)}$, se ajusta para que satisfaga la ecuación (a-2) en cada uno de n puntos en S seleccionados.

3) Colocación Mixta: En los casos en los que no se dispone de una solución general ni de valores conocidos en la frontera, entonces $\varepsilon_S \neq 0$ y $\varepsilon_V \neq 0$. La forma de la aproximación en estos casos es:

$$y^{(n)} = \sum_{k=1}^{n+1} a_k \Phi_k(x)$$

Los coeficientes, a_k , se determinan usando algún Método de Residuos Ponderados (método de Proyección). Los criterios estandares de minimización de error son descritos en Finlayson et al. (1972).

En este trabajo se emplean polinomios de Jacobi $P_N^{(1,0)}(x^2)$ como funciones prueba, ya que nos permiten obtener una mejor aproximación, aún con órdenes bajos. Lo anterior es porque presentan una mejor distribución de los puntos de colocación en el dominio (las raíces del polinomio de Jacobi de grado n). El uso de los polinomios en x^2 nos permite aprovechar la simetría del sistema.

Los polinomios de Jacobi $P_N^{(1,0)}(x^2)$ en el dominio $0 \leq x^2 \leq 1$ empleados se definen como:

$$\int_0^1 (1-x^2) P_i(x^2) P_N(x^2) x^\alpha dx = C_i \delta_{iN} \quad (\text{a-5})$$

donde:

α = Factor Geométrico.

= 0 para geometrías planas.

= 1 para geometrías cilíndricas.

= 2 para geometrías esféricas.

δ_{iN} = Delta de Krönecker.

i, N = Grados de los polinomios.

x^α = Cantidad proporcional al diferencial de volumen.

Las aproximaciones polinomiales a las soluciones para los casos aquí considerados son:

1) Problema con frontera Dirichlet (Colocación interior).

$$y_j(x) = y(1) + (1-x^2) \sum_{i=1}^N a_i P_i(x^2) \quad (\text{a-6})$$

2) Problema con frontera Robin (Colocación Mixta)

$$y^{(n)}(x) = (1-x^2) \sum_{i=1}^{N+1} a_i P_i(x^2) \quad (\text{a-7})$$

Los operadores Gradiente, Laplaciano e Integral para las aproximaciones polinomiales son, respectivamente:

$$\nabla y^{(n)}|_{x_i} = \left(\frac{dy^{(n)}}{dx} \right)_{x_i} = \sum_{j=1}^{n+1} A_{i,j} y_j^{(n)} \quad (\text{a-8})$$

$$\nabla^2 y^{(n)}|_{x_i} = \left(\frac{1}{x^\alpha} \frac{d}{dx} \left(x^\alpha \frac{dy^{(n)}}{dx} \right) \right)_{x_i} = \sum_{j=1}^{n+1} B_{i,j} y_j^{(n)} \quad (\text{a-9})$$

$$\int_0^1 f(x^2) x^\alpha dx = \sum_{i=1}^{n+1} w_i f(x_i^2) \quad (\text{a-10})$$

donde las matrices **A** y **B** y el vector **w** son definidos como:

$$A = \begin{pmatrix} \frac{d(x^0)}{dx}|_{x_1} & \frac{d(x^2)}{dx}|_{x_1} & \dots & \frac{d(x^{2n})}{dx}|_{x_1} \\ \frac{d(x^0)}{dx}|_{x_2} & \frac{d(x^2)}{dx}|_{x_2} & \dots & \frac{d(x^{2n})}{dx}|_{x_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{d(x^0)}{dx}|_{x_{n+1}} & \frac{d(x^2)}{dx}|_{x_{n+1}} & \dots & \frac{d(x^{2n})}{dx}|_{x_{n+1}} \end{pmatrix} Q^{-1} \quad (\text{a-11})$$

$$B = \begin{pmatrix} \nabla^2 x^0|_{x_1} & \nabla^2 x^2|_{x_1} & \dots & \nabla^2 x^{2n}|_{x_1} \\ \nabla^2 x^0|_{x_2} & \nabla^2 x^2|_{x_2} & \dots & \nabla^2 x^{2n}|_{x_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nabla^2 x^0|_{x_{n+1}} & \nabla^2 x^2|_{x_{n+1}} & \dots & \nabla^2 x^{2n}|_{x_{n+1}} \end{pmatrix} Q^{-1} \quad (\text{a-12})$$

$$w = \left(\int_0^1 x^{(0+\alpha)} dx, \int_0^1 x^{(2+\alpha)} dx, \dots, \int_0^1 x^{(2n+\alpha)} dx \right) Q^{-1} \quad (\text{a-13})$$

donde

$$Q = \begin{pmatrix} 1 & x_1^2 & \dots & x_1^{2n} \\ 1 & x_2^2 & \dots & x_2^{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{n+1}^2 & \dots & x_{n+1}^{2n} \end{pmatrix} \quad (\text{a-14})$$

Sobre la base anterior, podemos establecer una aproximación al modelo de la pastilla catalítica, con la salvedad de que debemos reformular el modelo en términos de la coordenada simétrica $\xi = x^2$.

Los operadores gradiente (∇) y laplaciano (∇^2) para flujo radial en un campo esférico son:

$$\nabla = \frac{d}{dx} \hat{\delta}_x \quad \text{y} \quad \nabla^2 = \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{d}{dx} \right)$$

La transformación a la nueva variable ξ con dominio $0 < \xi < 1$, se realiza empleando la regla de la cadena, por lo que:

$$\nabla = \frac{d}{dx} \hat{\delta}_x = \frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} \hat{\delta}_\xi = 2\xi^{1/2} \frac{d}{d\xi} \hat{\delta}_\xi$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{d}{dx} \right) = 4 \left[\xi \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{\alpha+1}{2} \frac{d}{d\xi} \right]$$

En los nuevos términos, el modelo de la pastilla catalítica planteado en el capítulo 3, resulta:

$$4 \left[\xi \frac{\partial^2 Y(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \frac{\alpha+1}{2} \frac{\partial Y(\xi, \tau)}{\partial \xi} \right] = 9h^2 Y(\xi, \tau) a(\xi, \tau) \quad (\text{a-15})$$

$$\frac{\partial a(\xi, \tau)}{\partial \tau} = -Y^M(\xi, \tau) (a(\xi, \tau) - a_s)^N \quad (\text{a-16})$$

sujetas a:

$$\text{Condiciones iniciales: } a(\xi, 0) = 1 \quad \text{para } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (\text{a-17})$$

$$Y(\xi, 0) = F(\xi) \quad \text{para } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (\text{a-18})$$

$$\text{Condición Frontera 1: } \frac{\partial Y(0, \tau)}{\partial \tau} = 0 \quad \text{para } \tau \geq 0 \quad (\text{Frontera Neumann}) \quad (\text{a-19})$$

$$\text{Cond. Frontera II: } \begin{cases} Y(1, \tau) = 1 & \text{para } \tau \geq 0 \quad (\text{Frontera Dirichlet}) \\ \text{ó} \\ 2 \frac{\partial Y(1, \tau)}{\partial \xi} = Bi_m [1 - Y(1, \tau)] & \text{para } \tau \geq 0 \quad (\text{Frontera Robin}) \end{cases} \quad (\text{a-20})$$

Sustituyendo las expresiones de los operadores discretizados en el modelo de la pastilla catalítica y en las condiciones frontera, podemos formular el problema discretizado en forma matricial:

$$\mathbf{M}(\tau) \mathbf{Y}(\tau) = \mathbf{b}(\tau)$$

donde la matriz $\mathbf{M}$ y los vectores $\mathbf{y}$ y $\mathbf{b}$ están definidos en las siguientes expresiones:

1) Para el caso de frontera Dirichlet:

$$\begin{bmatrix} B_{11} - 9h^2 a_1 & B_{12} & \dots & \dots & B_{1(N+1)} \\ B_{21} & B_{22} - 9h^2 a_2 & \dots & \dots & B_{2(N+1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{N1} & B_{N2} & \dots & B_{NN} - 9h^2 a_N & B_{N(N+1)} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ Y_N \\ Y_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{a-21})$$

2) En el caso de frontera Robin:

$$\begin{bmatrix} B_{11} - 9h^2 a_1 & B_{12} & \dots & \dots & B_{1(N+1)} \\ B_{21} & B_{22} - 9h^2 a_2 & \dots & \dots & B_{2(N+1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{N1} & B_{N2} & \dots & B_{NN} - 9h^2 a_N & B_{N(N+1)} \\ A_{(N+1)1} & A_{(N+1)2} & \dots & A_{(N+1)N} & A_{(N+1)(N+1)} + Bi_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ Y_N \\ Y_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ Bi_m \end{bmatrix} \quad (\text{a-22})$$

En las que se resalta el caracter discreto de la actividad, la parte dependiente del tiempo. Por lo que el modelo de desactivación discretizado en espacio se transforma a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias en tiempo, que conforman un problema de valor inicial. Dicho sistema es:

$$-\frac{d}{d\tau} \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{N+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} Y_1^m(a_1 - a_s)^n \\ Y_2^m(a_2 - a_s)^n \\ \vdots \\ Y_{N+1}^m(a_{N+1} - a_s)^n \end{vmatrix} \quad (\text{a-23})$$

sujetas a: $a_i(0) = 1 \quad Y_i(0) = F(\xi_i) \quad i = 1, 2, \dots, N+1 \quad (\text{a-24})$

Cabe mencionar que el programa que nos permite simular la evolución del sistema se desarrolló con base en las ecuaciones (a-15)-(a-20), empleando algunas subrutinas tomadas de Villadsen et al. (1978) y, en general, se suplieron las subrutinas de utilería dadas en la referencia por sus semejantes de IMSL.

Apéndice B

Efecto del orden de la aproximación sobre la solución numérica.

Cuando se emplean métodos numéricos es importante establecer el grado de precisión de la solución encontrada. Uno de los factores que impacta fuertemente al método de colocación es el orden de la aproximación, es decir el número de puntos de colocación empleados, N . Por otra parte, el esquema de solución usado en este trabajo, además del método de colocación, utiliza otra rutina para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. Como es bien sabido, cada una de las rutinas contribuye con una componente de error que, por efectos de propagación, pudiera, eventualmente, producir resultados catastróficos. A fin de establecer qué tan graves son los efectos de propagación se analizan los resultados obtenidos en una corrida a diferentes tiempos.

Por otra parte, tenemos que el comportamiento del modelo es influenciado por el valor del módulo de Thiele, ya que éste determina qué tan abrupto es el gradiente de la función. A mayor valor de h , los gradientes de las funciones que representan la concentración y la actividad son más pronunciados.

Con el fin de establecer el número de puntos de colocación adecuado al caso, consideramos el problema con frontera de primera clase (Problema Dirichlet), reacción de primer orden, desactivación descrita por la EGLP de primer orden respecto de la actividad e independiente de la concentración y con diferentes grados de restricciones difusionales, determinados por el valor del módulo de Thiele, para el cual se tiene solución analítica.

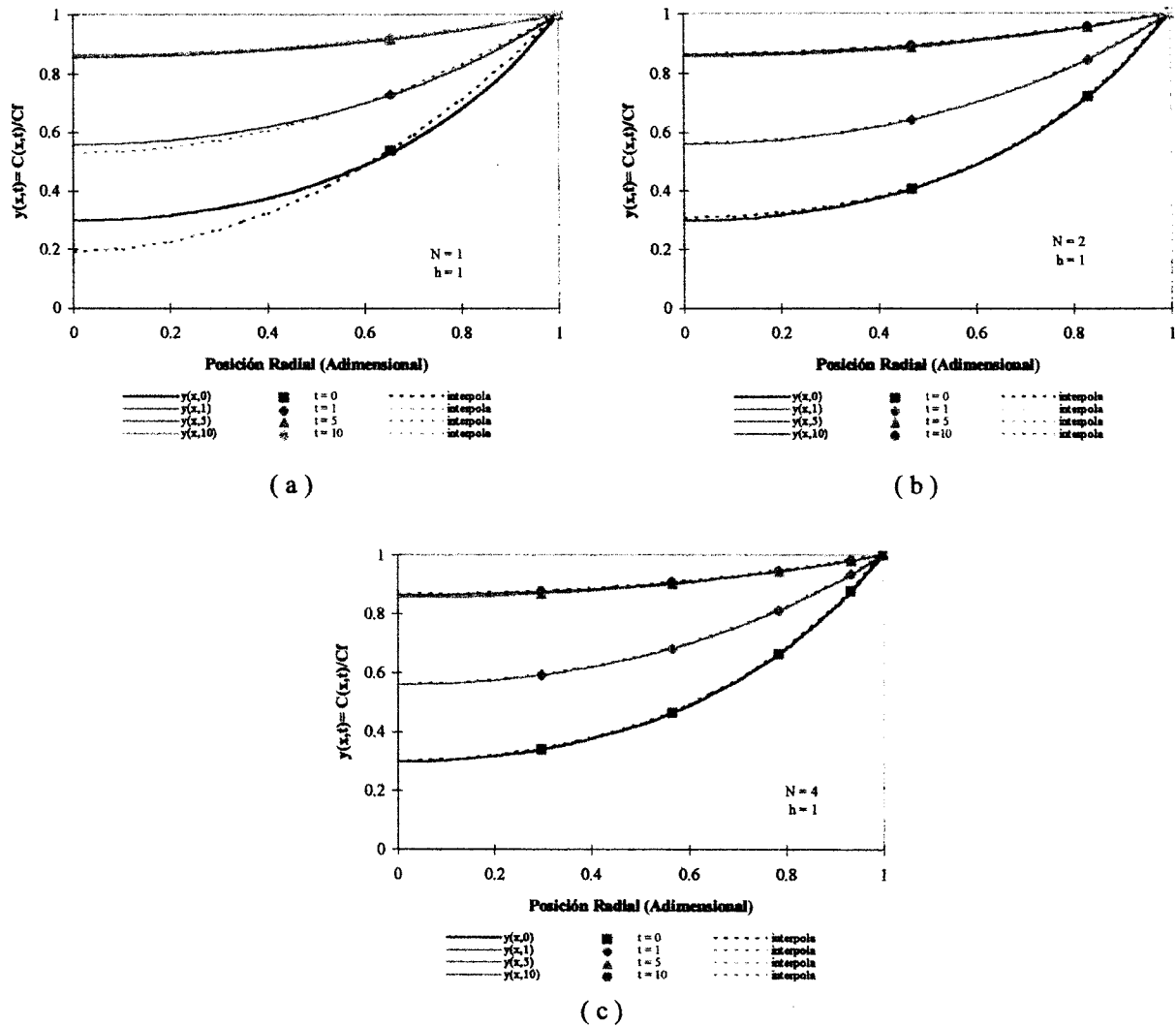
Lo anterior nos permite contrastar heurísticamente la solución numérica contra la analítica y evidenciar el error de la aproximación, así como la evolución de éste al variar el número de puntos de colocación.

Presentamos tres casos que corresponden a situaciones típicas descritas en el cuerpo de este trabajo, a saber:

1) Problema con frontera de primera clase (Problema Dirichlet), reacción de primer orden, desactivación descrita por la EGLP de primer orden respecto de la actividad e independiente de la concentración y módulo de Thiele $h = 1$.

- i. Cuando empleamos solo un punto de colocación, $N = 1$, se observan diferencias importantes entre las soluciones analítica y numérica en el período inicial de la corrida y tienden a desaparecer conforme el tiempo aumenta.
- ii. Cuando empleamos dos puntos de colocación, $N = 2$. Las diferencias (residuos) son reativamente pequeñas y, como en el caso anterior, se atenúan conforme el tiempo aumenta.
- iii. Cuando empleamos cuatro puntos de colocación, $N = 4$. Las diferencias entre la solución analítica y la aproximación polinomial son imperceptibles y podemos decir que coinciden. Lo anterior se muestra en la gráfica B-1.

Podemos decir que en este caso un orden de aproximación (número de puntos de colocación) de 4 es adecuado. En la solución del mismo problema presentada en el capítulo tres, se emplearon 6 puntos de colocación y se incluyeron en la gráfica los puntos obtenidos por interpolación en una malla fija de 0.1 unidades de longitud adimensional de separación. Por lo que consideramos que la solución mencionada es muy buena.



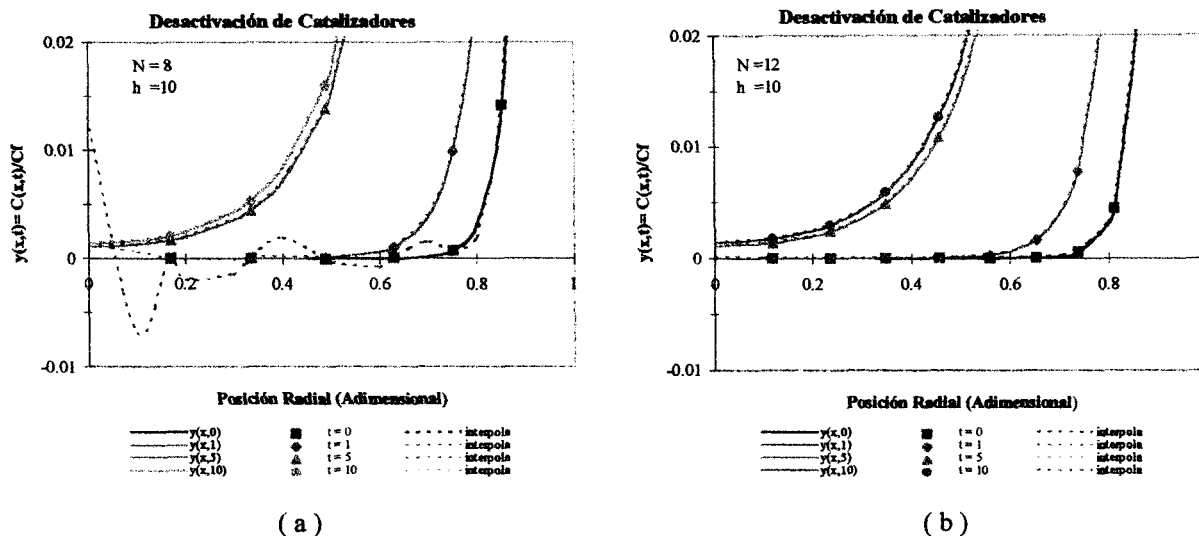
Gráfica B.1) Efecto del orden de la aproximación sobre la precisión de la solución.
Modelo de pastilla catalítica con módulo de Thiele $h = 1$.

2) Problema con frontera de primera clase (Problema Dirichlet), reacción de primer orden, desactivación descrita por la EGLP de primer orden respecto de la actividad e independiente de la concentración y módulo de Thiele $h = 10$.

Para el valor de módulo de Thiele empleado en esta corrida, observamos que inicialmente el gradiente de las funciones es muy abrupto en la parte externa de la pastilla catalítica y se aplanan en las cercanías de una posición radial de aproximadamente 0.70, lo cual describe un problema mal condicionado. Se observa también que el gradiente de concentración se suaviza conforme transcurre el tiempo.

- Cuando empleamos 8 puntos de colocación observamos que la aproximación oscila con amplitud creciente alrededor de la solución en la parte plana de la curva, en el período inicial de la corrida pero las oscilaciones se atenúan conforme el tiempo transcurre. En este caso el orden de la aproximación no es bueno.
- Si se emplean 12 puntos de colocación, el refinamiento de la red de puntos de colocación los redistribuye de tal manera que el 75% de éstos quedan en la parte plana de la curva. Esta

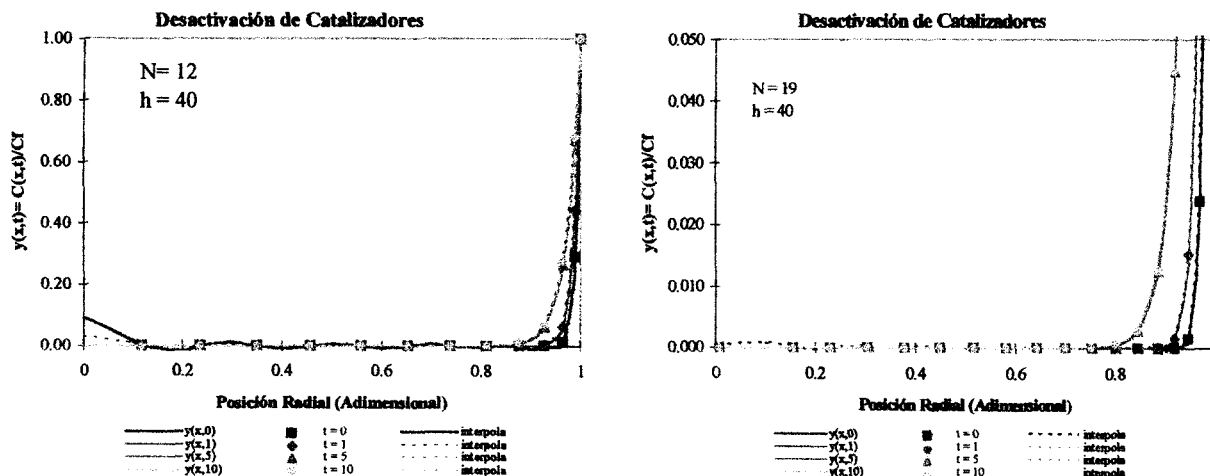
redistribución atenúa las oscilaciones hasta un punto en que son casi imperceptibles. En este caso la aproximación de orden 12 es muy buena.



Gráfica B.2) Efecto del orden de la aproximación sobre la precisión de la solución.
Modelo de pastilla catalítica con módulo de Thiele $h = 10$.

3) Problema con frontera de primera clase (Problema Dirichlet), reacción de primer orden, desactivación descrita por la EGLP de primer orden respecto de la actividad e independiente de la concentración y módulo de Thiele $h = 40$.

Este problema es un extremo de los mencionados en este trabajo y, en términos generales, se comporta como el caso anterior, es decir en el período inicial la solución numérica oscila alrededor de la solución analítica y se atenúan las oscilaciones conforme aumenta el tiempo. Encontramos que en este caso el número de puntos de colocación $N = 19$, reduce sensiblemente el problema y consideramos que la solución con $N = 19$, el número de puntos empleado en los resultados presentados en el cuerpo de este trabajo, es bastante buena.



Gráfica B.2) Efecto del orden de la aproximación sobre la precisión de la solución.
Modelo de pastilla catalítica con módulo de Thiele $h = 40$.

Apéndice C

Solución del modelo del reactor catalítico continuo de lecho fijo operando en régimen difusional, flujo pistón estable y conversión integral, que sufre una desactivación descrita por la EGLP independiente de la concentración.

El modelo del reactor es la ecuación diferencial parcial lineal, con valores inicial y de frontera, 4.3-6 descrita en el capítulo 4 de este trabajo:

$$\frac{\partial x(\zeta, \theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial x(\zeta, \theta)}{\partial \zeta} = \frac{1}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right) \eta_1(\theta) \quad \text{en } 0 < \zeta \leq \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon \quad \text{y } \theta > 0 \quad (4.3-6)$$

$$\text{Sujeta a: } \begin{cases} V. \text{ inicial: } x(\zeta, 0) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)\right] \eta_1(0) \text{ para } 0 \leq \zeta \leq \left(\frac{h}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{V_r}{Q}\right) \varepsilon \\ \text{Valor en la frontera: } x(0, \theta) = 0 \quad \text{para } \theta \geq 0 \end{cases} \quad (4.3-6a \text{ y } b)$$

Podemos ver el método de solución del problema descrito, como una secuencia de tres pasos:

1) Empleando Transformada de Laplace reducimos la anterior a una ecuación diferencial lineal ordinaria en posición, ζ , que puede ser resuelta fácilmente.

Sean: $X(\zeta, s) = L\{x(\zeta, \theta)\}$, la Transformada de Laplace de $x(\zeta, \theta)$

$$N(s) = L\{\eta(\theta)\} = L\left\{\frac{\sqrt{a(\theta)}}{h}\right\} = \frac{1}{h} L\{\sqrt{a(\theta)}\}, \text{ en la que } a(\theta) \text{ es de orden exponencial.}$$

$$X(0, s) = L\{x(0, \theta)\} = 0, \text{ la transformada de Laplace del valor en la frontera.}$$

La Transformada de Laplace de la ecuación diferencial es:

$$\frac{dX(\zeta, s)}{d\zeta} + s X(\zeta, s) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)\right] \eta(0) + \frac{\exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)}{\varepsilon} N(s) \quad \text{s. a } X(0, s) = 0$$

2) Solución de la ecuación diferencial lineal ordinaria de primer orden:

$$X(\zeta, s) = \left[\frac{1}{s} - \frac{\exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)}{\left(s - \frac{1}{\varepsilon}\right)} \right] \eta(0) + \frac{\exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)}{\varepsilon} \left(\frac{1}{s - \frac{1}{\varepsilon}} \right) N(s)$$

3) Obtener la Transformada inversa de Laplace con lo que obtenemos:

$$x(\zeta, \theta) = \left[1 - \exp\left(\frac{\theta - \zeta}{\varepsilon}\right)\right] \eta(0) + \frac{\exp\left(-\frac{\zeta}{\varepsilon}\right)}{\varepsilon} \int_0^\theta \exp\left(-\frac{\theta - \Theta}{\varepsilon}\right) \eta(\Theta) d\Theta$$

que corresponde a la solución del problema.