

FACTORES DE EFECTIVIDAD PARA REACCIONES IRREVERSIBLES
ANALIZADOS POR COLOCACION ORTOGONAL

(Recibido el 22 de Enero de 1982)

Edison Alvarado - César García
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela.

RESUMEN

Los fenómenos de transporte de todo proceso catalítico, en general, exhiben tres regímenes: control convectivo, control cinético y control difusional.

El grado de conversión para reacciones heterogéneas irreversibles depende de la efectividad del catalizador para controlar los efectos difusionales frente a la cinética química. El modelo diferencial de transferencia de masa involucra difusión a través de la geometría esférica porosa y reacción química a cualquier posición dentro del catalizador en régimen no estacionario; los efectos externos al proceso de difusión - reacción química suelen expresarse por el número de Sherwood. El método de colocación ortogonal transforma la ecuación diferencial de derivadas parciales en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias fácilmente adaptables a esquemas numéricos como Runge Kutta de cuarto orden.

Los resultados son expresados como función de: orden de reacción, número de Sherwood, número de Fourier, Factor de convergencia y simetría de perfil de distribución, para la expresión integral del Factor de Efectividad y el Módulo de Thiele.

ABSTRACT

The transport phenomena of any catalytic process shows three regimes in general: convective control, kinetics control and diffusional control. The conversion for irreversible reaction heterogenous depends on the catalyst by controlling the diffusion effects over the chemical kinetics. The differential model of mass transfer involves diffusion and reaction in a porous catalyst pellet under transient conditions; also, the external effects are considered.

The integral results are expressed for the Effectiveness Factor and the Thiele Modulus influenced by The Sherwood Number, Fourier Number, and the nth-order reaction.

INTRODUCCION

El grado de conversión para reacciones heteróneas irreversibles depende de la efectividad del catalizador por controlar los fenómenos de transporte frente a la cinética química. La actividad catalítica resulta influenciada por una serie de mecanismos i) difusión externa; ii) difusión interna; iii) adsorción; iv) reacción sobre la superficie de los reactantes; v) desorción; vi) transporte intraparticular y vii) difusión de los productos al seno del fluido.

Los tratamientos matemáticos de los problemas de transferencia de calor y masa en reacciones catalíticas son útiles en la interpretación de datos cinéticos y para el diseño de reactores. Las soluciones matemáticas o modelos cinéticos suelen expresar la eficiencia catalítica como una función del módulo de Thiele para geometrías de partículas.

La solución estacionaria (Número de Fourier infinito) para geometría esférica, cinética química de primer orden y resistencia externa despreciable (número de Sherwood infinito), está dada por:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\operatorname{tgh}\phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (1)$$

Para bajos valores del módulo de Thiele, el factor de efectividad se aproxima a la unidad y la cinética química es el proceso controlante de la rata de reacción. Para altos valores del módulo de Thiele, la reacción es notablemente controlada por el proceso difusional, el factor de efectividad obedece a la expresión asintótica:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \quad (2)$$

Obviamente la complejidad matemática depende de la complejidad de la cinética química, por ejemplo para reacciones irreversibles o expresiones de rata del tipo de Langmuir - Hinshelwood, los resultados suelen expresarse en forma de diagrama o con soluciones asintóticas (1).

La solución estacionaria implica consideraciones extremas e ideales de transferencia, lejos de la realidad práctica, sin embargo en la literatura sobre diseño de reactores suele usarse simplificada para cualquier rango de condiciones de operaciones. En efecto, durante el transiente ocurren cambios esencialmente importantes en la actividad catalítica (2) que son característicos para cada catalizador y de difícil generalización como envenenamiento o bloqueo de centros activos, generación de intermediarios adsorbidos, etc. En el presente trabajo (3) el modelo diferencial de transferencia involucra difusión a través de la geometría esférica porosa y reacción química a cualquier posición dentro del catalizador en régimen no estacionario, los efectos externos al proceso de difusión - reacción química están expresados por el número de Sherwood. El método de colocación ortogonal transforma la ecuación diferencial de derivadas parciales en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias fácilmente adaptables a esquemas numéricos como Runge - Kutta de cuarto orden. Los resultados son expresados como función de: orden de reacción, número de Sherwood, módulo de Thiele, factor de efectividad, número de Fourier, factor de convergencia y simetría del perfil de distribución de concentración. En la expresión del Número de Fourier aparece el coeficiente de difusividad efectiva D_{im} considerado como una constante, debiendo ésta sufrir variaciones debido a la naturaleza cambiante de la superficie y a los fenómenos de transporte de difusión superficial (4).

FUNDAMENTOS TEORICOS

El balance diferencial del componente reactante R a cualquier posición relativa x y tiempo adimensional τ , está dada por

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial Y}{\partial x} \right) - \phi^2 Y^n \quad (3)$$

con la ecuación de borde a la superficie del catalizador

$$-\frac{\partial Y}{\partial x} = Sh (Y^* - 1), x=1, \tau > 0 \quad (4)$$

y con la condición de borde al centro del catalizador

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = 0, \quad x = 0 \quad (5)$$

donde Y es la fracción molar = $c(x, \tau) / C_0$, x posición relativa = r/R ,
 τ número de Fourier = $D_{im} t / R^2$, Sh número de Sherwood = $K_f R / D_{im}$
 ϕ módulo de Thiele = $\sqrt{P_s k R^2 c_0^{n-1} / D_{im}}$, n orden de reacción $R \rightarrow P$.

El factor de efectividad definido como la relación entre la velocidad promedio de reacción química asociado con difusión y la rata promedio de reacción química en ausencia de difusión, puede expresarse así:

$$\eta = \frac{\int_0^1 \phi^2 Y^n x^2 dx}{\int_0^1 \phi^2 Y^{*n} x^2 dx} \quad (6)$$

i) Aplicando colocación ortogonal asumiendo un perfil de distribución simétrica, la Ec. 3 se transforma así:

$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} Y_i - \phi^2 Y_j^n ; \quad J=1, \dots, N \quad (7)$$

donde Y_j es la fracción molar al punto de colocación ortogonal x_j y función del número de Fourier (t).

La condición de borde a la superficie del catalizador se transforma así:

$$-\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} Y_i = Sh (Y_{N+1} - 1) \quad (8)$$

la condición de borde Ec. 5 forma parte de la derivación del método de solución. El factor de efectividad es expresado por la siguiente cuadratura:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} W_i Y_i^n}{Y_{N+1}^n \sum_{l=1}^{N+1} W_l} \quad (9)$$

ii) Aplicando colocación ortogonal para un perfil de distribución generalizada, la Ec. 3 se transforma así:

$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_{l=1}^{N+2} B_{jl} Y_l + \frac{2}{x_j} \sum_{l=1}^{N+2} A_{jl} Y_l - \phi^2 Y_j^n \quad (10)$$

$$j=2, \dots, N+1$$

La condición de borde a la superficie del catalizador se transforma así:

$$- \sum_{l=1}^{N+2} A_{N+2,l} Y_l = \text{Sh} (Y_{N+2} - 1) \quad (11)$$

La condición de borde al centro del catalizador se expresa así:

$$\sum_{l=1}^{N+2} A_{1l} Y_l = 0 \quad (12)$$

El factor de efectividad es expresada por la siguiente cuadratura:

$$\eta = \frac{\sum_{l=1}^{N+2} W_l Y_l^n}{Y_{N+2}^n \sum_{l=1}^{N+2} W_l} \quad (13)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelve mediante el método de Runge - Kutta. Para la integración, se consideró como condición inicial una distribución uniforme para las posiciones interiores $0 < r < R$, $Y(r,0)=0.0001$, mientras a la superficie del catalizador el valor de la fracción molar $Y(R,0)$ está controlada por los efectos convectivos al inicio del proceso, Ec. 4. Los resultados son expresados para los siguientes valores: Número de Sherwood 0.10,

1.00, 10.00, ∞ ; Módulo de Thiele 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 2.00, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00; Número de Fourier 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 hasta 1.5; Orden de Reacción 0.50, 1.00, 2.00, 3.00.

DISCUSION DE RESULTADOS

Mediante un programa de computación (2) se determinan las variaciones de la concentración del componente R en los puntos de colocación ortogonal, sin embargo, los resultados son expresados de manera global, valores promedios a través de las cuadraturas previamente definidas, ecuaciones 9 y 13.

Los efectos externos al proceso de difusión - reacción química, o sea la transferencia desde el seno del fluido a la superficie del catalizador, suelen expresarse por el número de Sherwood, el cual indica la relación de los efectos convectivos al flujo puramente difusional. Si el número de Sherwood es relativamente alto, la resistencia convectiva es despreciable y la concentración en el seno del fluido es aproximadamente igual a la concentración a la superficie del catalizador, mientras valores bajos del número de Sherwood implica que la resistencia controla el proceso de difusión - cinética química.

El módulo de Thiele definido por $\phi^2 = \frac{P_s k R^2 c_0^{n-1}}{D}$, relaciona el flujo por reacción química al flujo puramente difusional, de tal modo que para $\phi \rightarrow 0$ resulta un régimen puramente cinético y para el caso límite $\phi \rightarrow \infty$ resulta un régimen difusional.

El factor de efectividad de manera cualitativa puede expresarse así:

$$|\text{Efectividad}| = \frac{|\text{Efectos Difusionales}| + |\text{Efectos Cinéticos}|}{|\text{Efectos Difusionales}|}$$

esto significa que los efectos difusionales predominan por altos valores del módulo de Thiele. Los valores extremos para el factor de efectividad derivados a partir de la Ec.(3) en ausencia de efectos convectivos, para control cinético.

$$\eta = [1 + (n-1) \phi^2 \tau]^{n/(1-n)} \quad (14)$$

válida para orden de reacción $n \neq 1$, para control difusional

$$\eta = \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-k^2 \pi^2 \tau} \right]^n \quad (15)$$

de acuerdo a la Ec. 14 a bajos valores de τ , el factor de efectividad se aproxima a la unidad, mientras para control difusional resulta $\eta \rightarrow 0$ (Ec. 15).

La Figura No. 1 muestra la variación entre el factor de efectividad y el módulo de Thiele como función del Número de Fourier, para una reacción química de orden 3, Número de Sherwood 0.10, factor de convergencia $W(x) = 1.0$ y 4 puntos de colocación ortogonal (posiciones radiales relativas). La observación común para el control convectivo (bajo número de Sherwood) es la disminución del factor de efectividad con incremento del número de Fourier; los siguientes factores favorecen el control convectivo: i) aumento del tamaño del catalizador, ii) disminución del grado de microporosidad, iii) reducción del tiempo de contacto. La inclusión del factor de convergencia $w(x) = 1-x^2$ produce resultados menos confiables comparados a los resultados para $w(x) = 1.0$, los puntos de colocación ortogonal en su mayoría están dirigidos hacia la superficie $x \rightarrow 1.0$, por la condición de borde a la interface y a la fórmula de cuadratura utilizada genera valores de efectividad superiores a la unidad.

La Figura No. 2 muestra la variación de factor de efectividad como función del módulo de Thiele para una reacción química de orden 3, factor pesante $w(x) = 1.0$, Número de Sherwood $Sh \rightarrow \infty$ y 6 puntos de colocación ortogonal. De

manera general, puede concluirse que para el rango de Thiele estudiado $0 < \theta < 1$ bajo efectos externos despreciables al control cinético domina el proceso de transferencia de masa y el factor de efectividad aumenta con incremento del número de Fourier. Para valores del módulo de Thiele $\theta > 1.0$ la variación entre η y θ es prácticamente lineal para cada número de Fourier.

En la medida que disminuye el orden de reacción, la variación del factor de efectividad con el módulo de Thiele resultó poco apreciable, así para $w(x) = 1.0$, Número de Sherwood $Sh \rightarrow \infty$, Número de Fourier = 1.0, $N = 6$ puntos de colocación ortogonal, en el rango de Thiele $0 < \theta < 1.0$ para orden de reacción 3, η varía entre 1 y 0.85; para orden de reacción 2 η varía entre 1 y 0.89; para orden de reacción 0.50 η varía entre 1 y 0.968, tal como se puede observar en las Figs. 2, 3 y 4 respectivamente. De tales resultados, puede derivarse la conclusión que el control cinético tiende a ser favorecido con disminución del orden de la reacción química.

El proceso de transferencia de masa es controlado por la reacción química cuando el Número de Sherwood es relativamente alto, típicamente expresado en las Figuras 2-4. Sin embargo, a bajos valores del Número de Sherwood, el proceso de transporte es controlado por dos resistencias cinética química y difusión intraporosa. Las figuras Nos. 5 ($w = 1.0$) y 6 ($w = 1 - x^2$) muestran la variación del factor de efectividad con el módulo de Thiele para orden de reacción 1, Número de Sherwood 1.00 y $N=6$ puntos de colocación ortogonal. Los resultados demuestran el control de dos resistencias: control cinético para $0 < \theta < 3.0$ y control difusional para $\theta > 3.0$, gráficamente indicado por la convergencia del efecto del Número de Fourier con el Módulo de Thiele.

Para establecer comparaciones entre la solución estacionaria dada por $\eta = 3 (\text{ctg } \theta - 1/\theta) / \theta$ y la consideración transiente se presenta la Fig. No. 7 para una reacción química de primer orden, Factor pesante $w(x) = 1.0$, Número de Sherwood $Sh \rightarrow \infty$ y 5 puntos de colocación ortogonal para distribución simétrica de concentración sobre la geometría

del catalizador. La Fig. No. 8 compara la solución estacionaria para una distribución asimétrica con 6 puntos de colocación ortogonal y $w(x) = 1 - x^2$ como factor pesante. La solución estacionaria ($\tau \rightarrow \infty$) permite trazar las variaciones máximas para el comportamiento del factor de efectividad y el módulo de Thiele. Para efectos convectivos despreciables, aumenta con incremento del número del Fourier hasta la condición extrema ($\tau \rightarrow \infty$): solución estacionaria.

CONCLUSIONES

Para el modelo diferencial de transferencia de masa analizado por el método integro-numérico de Colocación Ortogonal y Runge - Kutta, de cuarto orden, la efectividad del catalizador es controlada por tres regímenes: convectivo, cinético y difusional. De igual manera, para la selección del catalizador debe observarse la variación del Factor de Efectividad con el Número de Fourier. Los resultados obtenidos en este trabajo presentan las ventajas de ser utilizadas para efectos convectivos apreciables $Sh \rightarrow 0$, resistencia externa despreciables $Sh \rightarrow \infty$ y Número de Fourier finitos adaptados a condiciones reales de diseño y/o selección de catalizadores para reacciones irreversibles y condiciones isotérmicas.

REFERENCIAS

- [1] MAYMO J.A. and CUNNINGHAM R.E.: "*Journal of Catalysis*" 6, 186 (1966).
- [2] ALVARADO E. y GARCIA C.: "*Factores de Efectividad para reacciones irreversibles analizados por colocación ortogonal*", Trabajo especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, LUZ, (Mayo, 1979).
- [3] HEGEDUS L.L. and PETERSEN E.E.: "*Chem. Eng. Sci.*" 28,69 (1973).
- [4] GILLILAND E.R. ET.AL.: "*Ind. Eng. Chem. Fund.*" 13, 95 (1974).

FIG. NO. 1. VARIACION DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD COMO FUNCION DEL MODULO DE THELE. DISTRIBUCION ASIMETPTICA ASUMIDA. PARAMETROS UTILIZADOS: ORDEN DE REACCION, $RO=3.0$. NUMERO DE SHEPWOOD, $SH=0.10$. PUNTOS DE COLOCACION ORTOGONAL, $N=4$. FACTOR PESANTE, $M=1.0$. NUMERO DE FOURIER, $\tau = 0.505, 0.1005$.

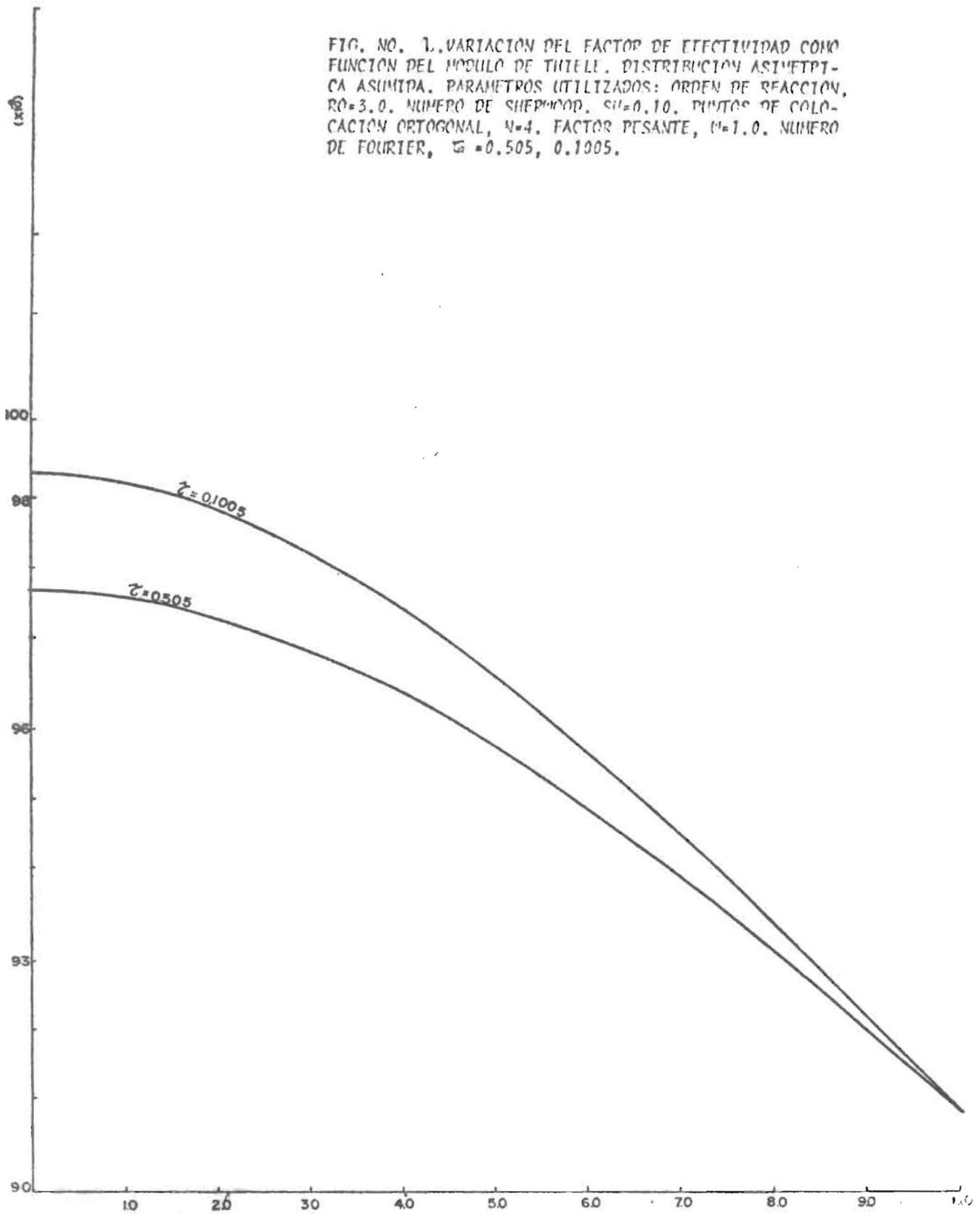


Figura 1

FIG. NO. 2. VARIACION DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD COMO FUNCION DEL MODULO DE THIELE. DISTRIBUCION ASIMETRICA ASUMIDA. PARAMETROS UTILIZADOS: ORDEN DE REACCION, $\rho=3$. NUMERO DE SHERWOOD, $Sh=\infty$. PUNTOS DE COLOCACION ORTOGONAL, $N=6$. FACTOR PESANTE, $\nu=1$. NUMERO DE FOURIER, $\sigma=0.50, 1.0$.

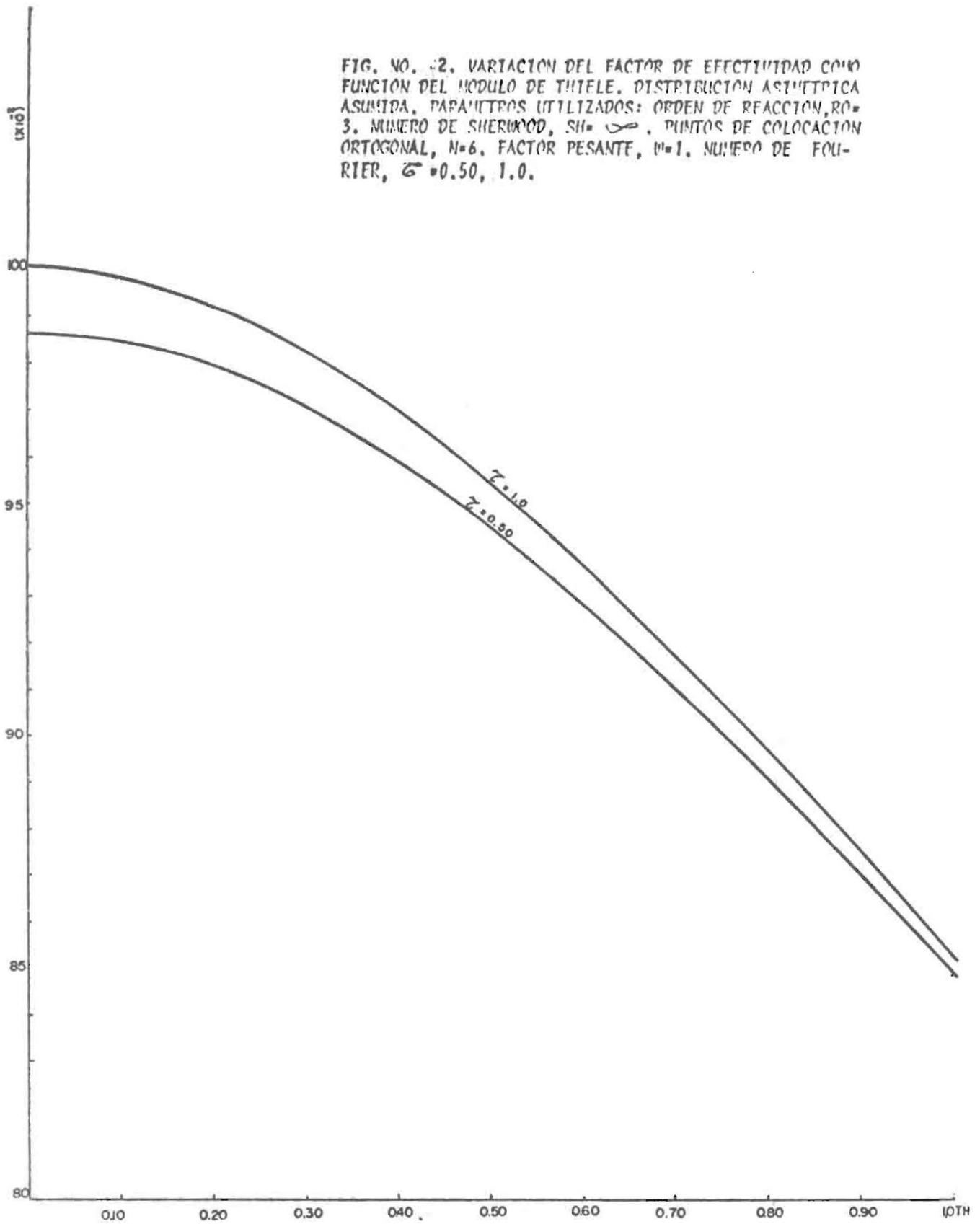


Figura 2

FIG. NO. 3. VARIACION DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD COMO FUNCION DEL MODULO DE THIELE. DISTRIBUCION ASIMETRICA ASUMIDA. PARAMETROS UTILIZADOS: ORDEN DE REACCION, $\rho = 2$. NUMERO DE SHEPWOOD, $SH = \infty$. PUNTOS DE COLOCACION ORTOGONAL, $N = 6$. FACTOR PESANTE, $\omega = 1$. NUMERO DE FOURIER, $\tau = 0.50, 1.0$.

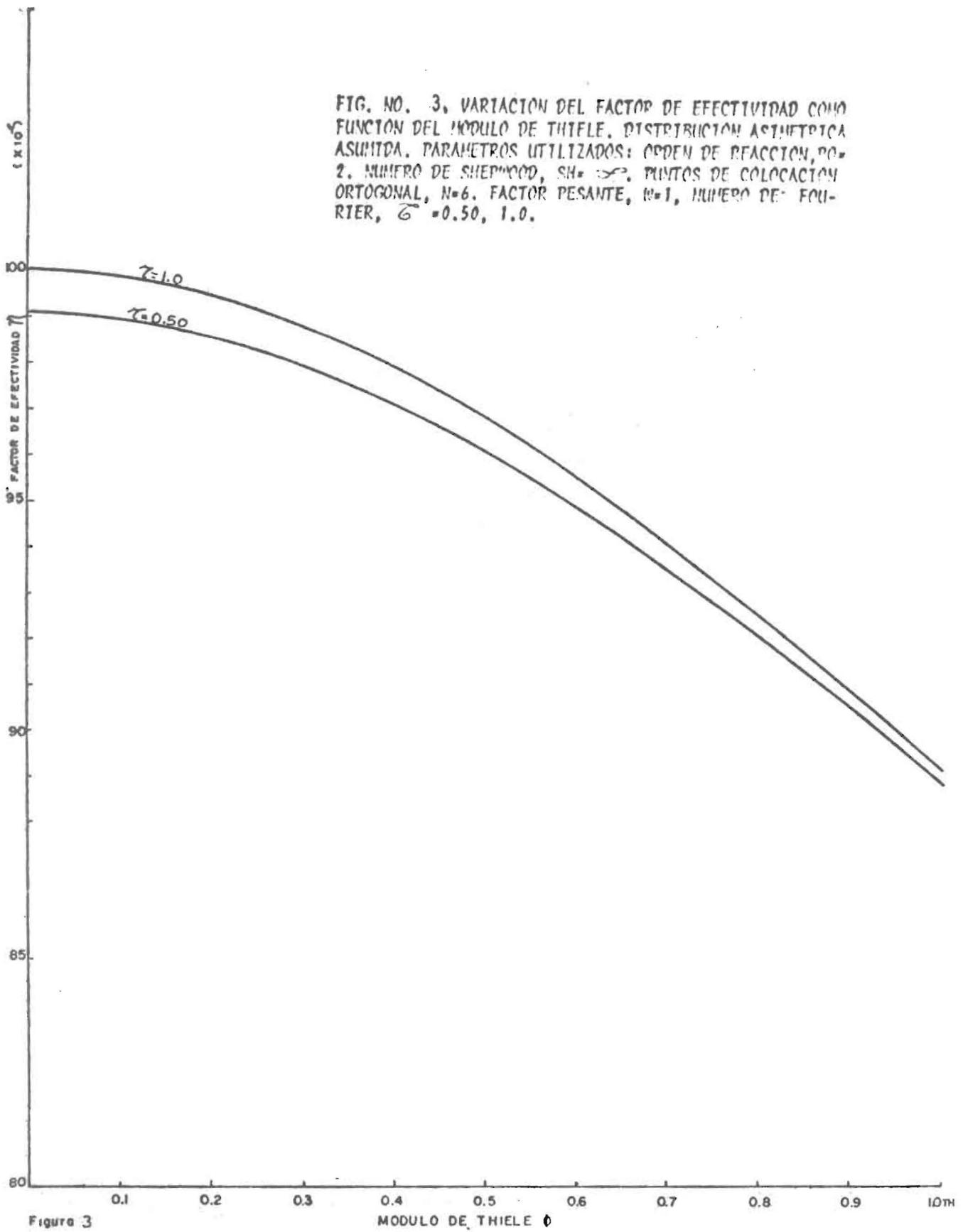
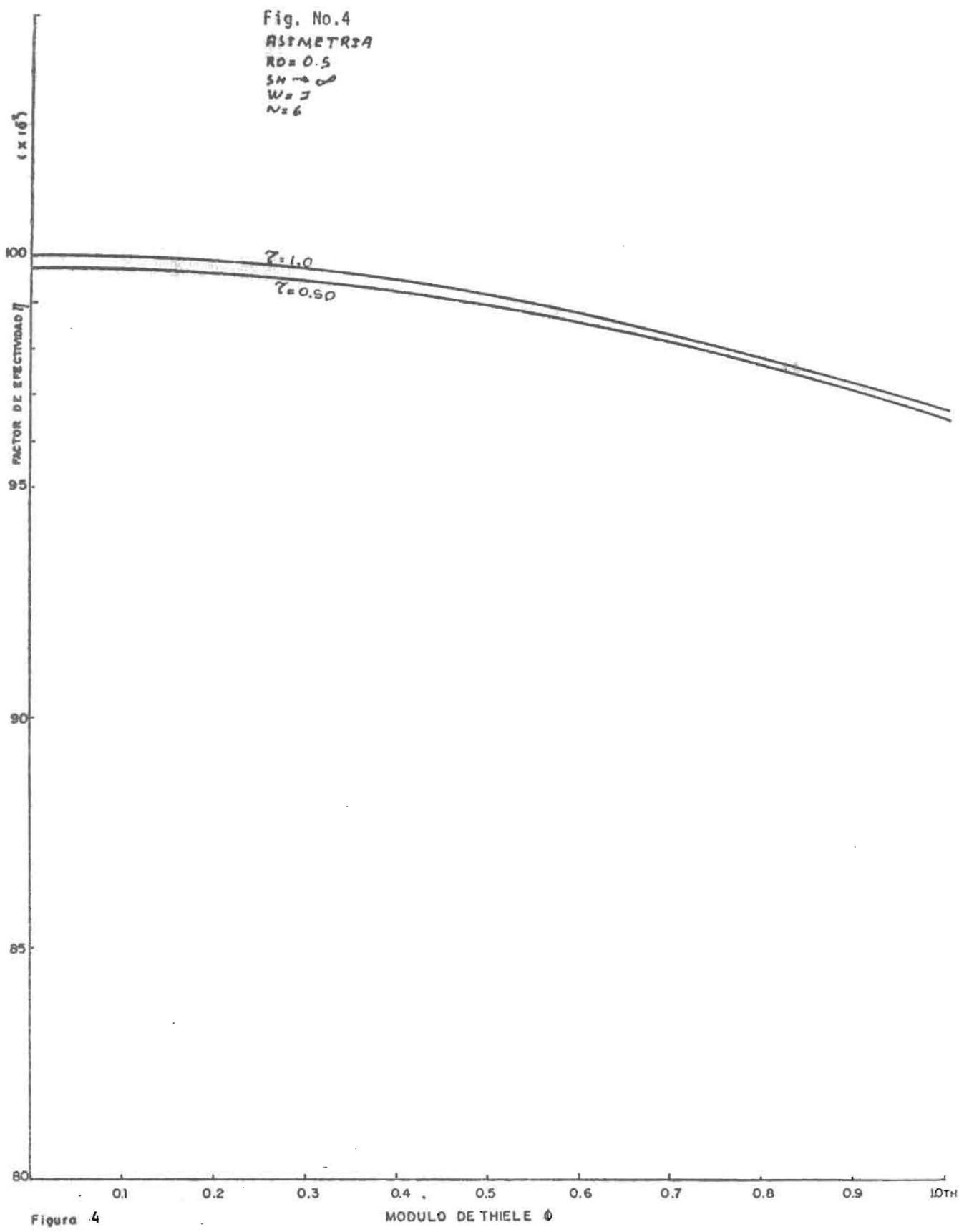
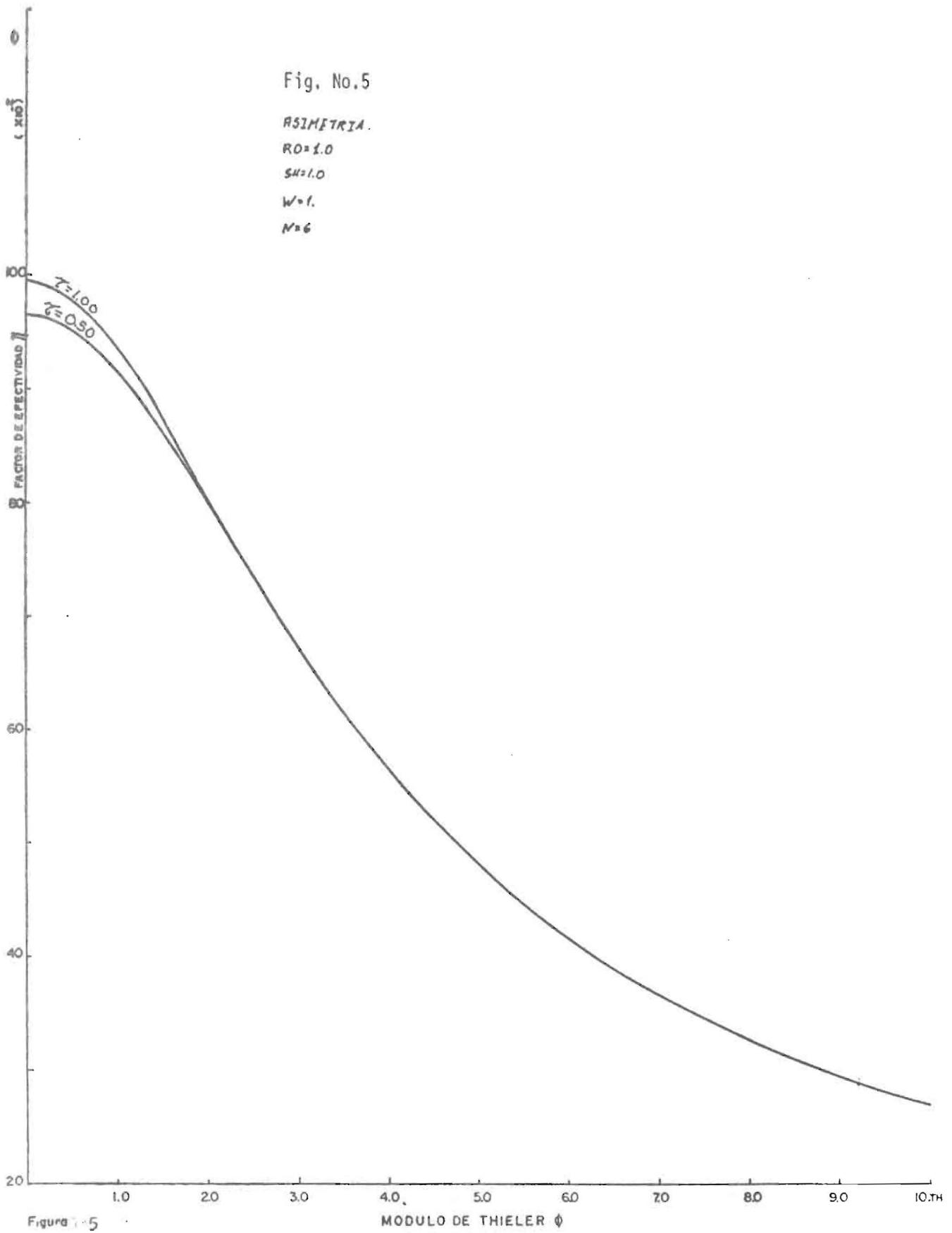


Figura 3

MODULO DE THIELE ϕ





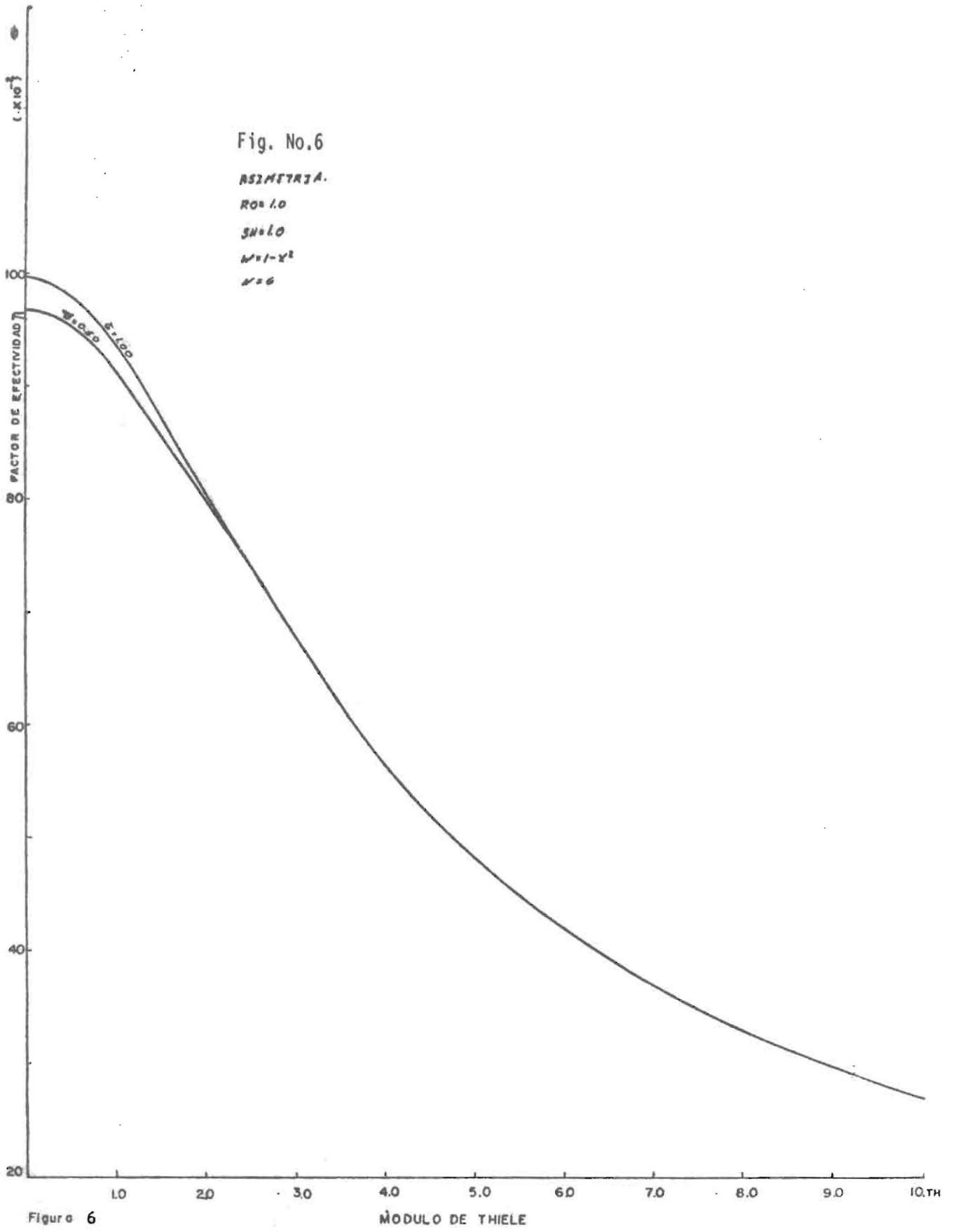


Figura 6

MÓDULO DE THIELE

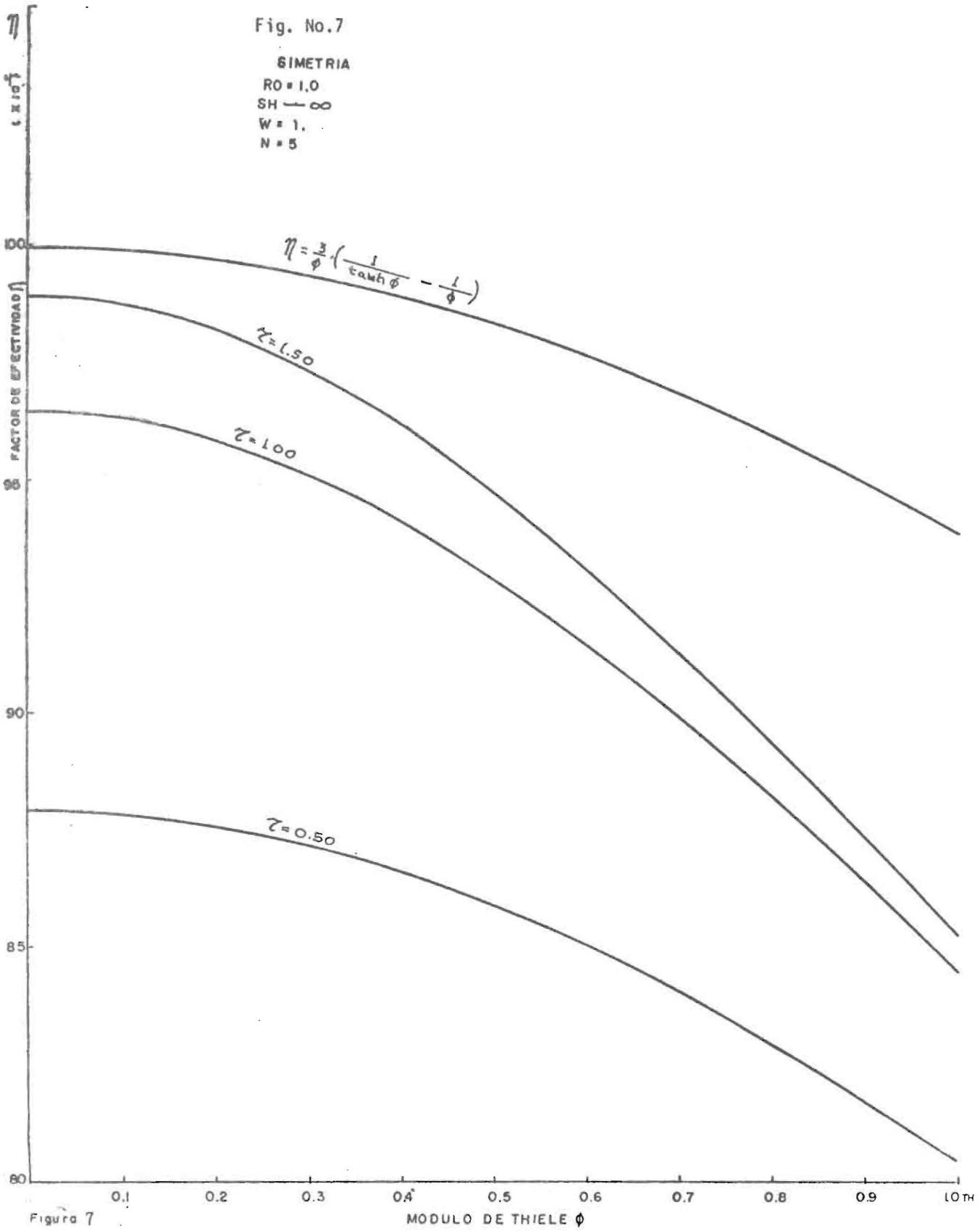


Figura 7

FIG. NO. 8. VARIACION DEL FACTOR DE EFECTIVIDAD COMO FUNCION DEL MODULO DE THIELE. DISTRIBUCION ASIMETRICA ASUMIDA. PARAMETROS UTILIZADOS: ORDEN DE REACCION, $\alpha_0 = 1.0$. NUMERO DE SHERWOOD, $Sh = \infty$. PUNTOS DE COLOCACION ORTOGONAL, $N = 6$. FACTOR PESANTE, $\mu = 1 - x^2$. NUMERO DE FOURIER, $\tau = 0.50$.

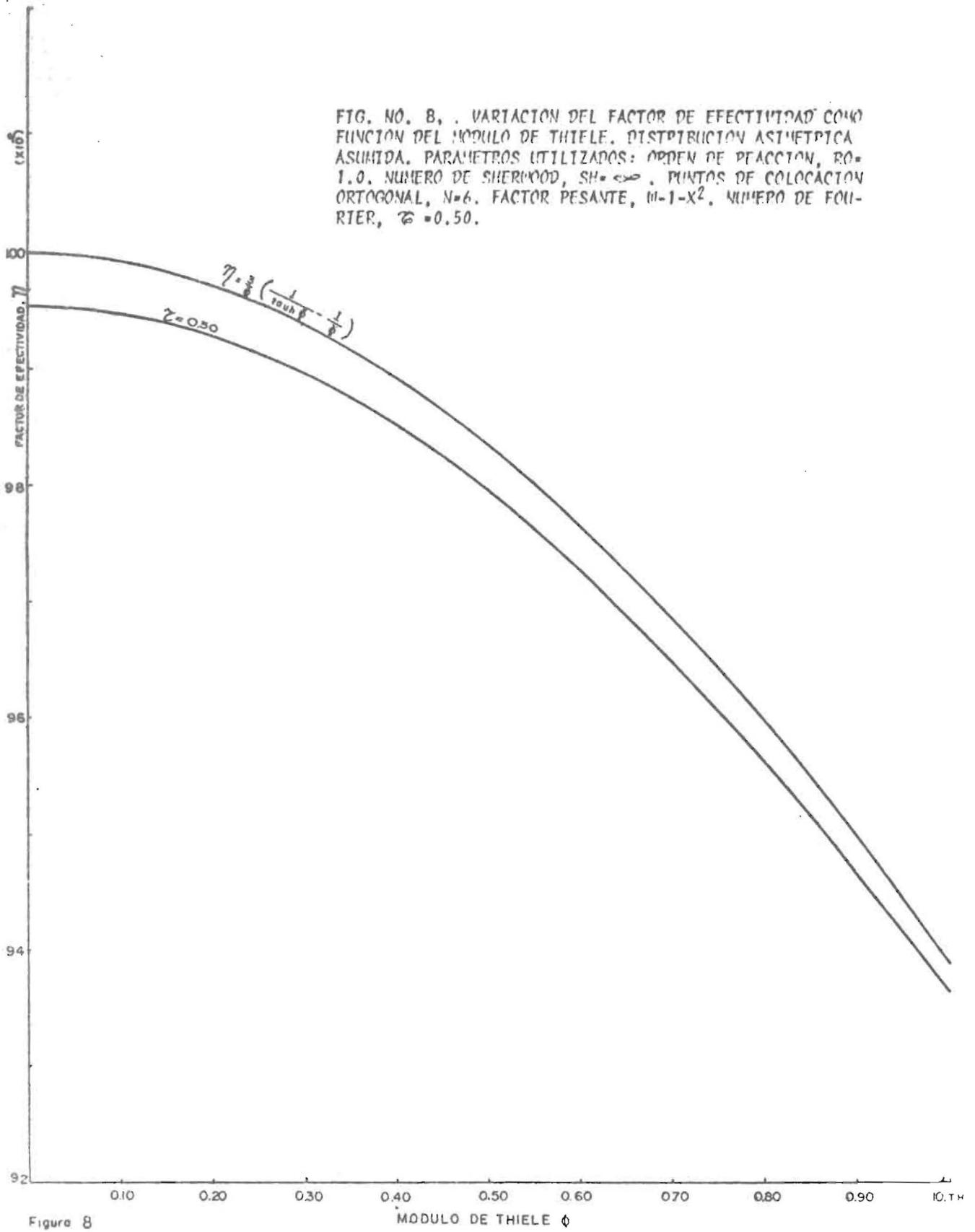


Figura 8

MODULO DE THIELE ϕ