

Perfil de concentración en una pastilla catalítica cilíndrica

En este artículo se presenta y desarrolla una propuesta numérica para la evaluación del perfil de concentración en una pastilla catalítica cilíndrica, la cual permite simultáneamente el cálculo del factor de efectividad. La técnica numérica es convalidada para aquella situación en la cual se dispone de una solución matemáticamente exacta y puede extenderse a situaciones para las cuales no existen soluciones analíticas. La técnica de cálculo resulta relativamente rápida, versátil y numéricamente estable.

HERMES A. RANGEL JARA

Ingeniero Químico, M.Sc.I.Q

Profesor Asociado, U.N.

PEDRO J. BEJARANO JIMENEZ

Ingeniero Químico

Profesor Asistente, U.N.

INTRODUCCION

La valoración del perfil de concentración y por ende el factor de efectividad de una pastilla catalítica cilíndrica es un problema relativamente complicado, dado que -aun para la situación más simplificada- la solución analítica conlleva la evaluación de algunas funciones de Bessel (13). Debido a esto, para cinéticas de primer orden y condición isotérmica, se encuentran soluciones disponibles en gráficas (1).

El objetivo del artículo es desarrollar e implementar una técnica numérica ágil y numéricamente estable que pueda extenderse a situaciones para las cuales no exista solución analítica (cualquier clase de cinética, propiedades físicas variables, cambio en el número de moles, cualquier condición de presión y temperatura, diferentes geometrías de la pastilla, etc.).

En resumen, la técnica se basa en un proceso iterativo de integración de la ecuación diferencial que representa el modelo matemático de la pastilla, apoyada en una posición falsa en el extremo de partida y con un punto de contraste en el extremo opuesto, dado que matemáticamente consiste en un problema de valor inicial de una ecuación diferencial de segundo orden (3).

Esta técnica numérica trabaja directamente con la ecuación diferencial, en comparación con técnicas en diferencias finitas (9), (10), (14), que convierten la ecuación diferencial en un sistema algebraico de ecuaciones y mediante un proceso iterativo buscan la solución del problema. Es menos dispendiosa que el método propuesto por Froment, (7), el cual integra la ecuación diferencial originada en un diferencial de volumen, en términos de la reacción química, en dirección radial de la pastilla.

TEORIA

La ecuación diferencial que se origina al efectuar un

balance de materia en un diferencial de volumen de la pastilla catalítica cilíndrica, para una cinética de primer orden, es:

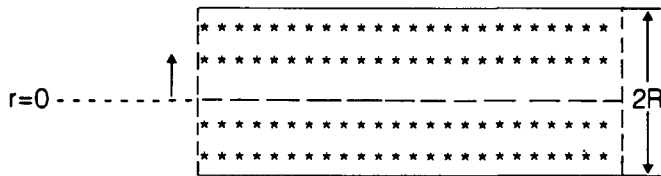


FIGURA 1. Corte diametral de una pastilla catalítica en forma cilíndrica

$$d^2C_A / dr^2 + 1/r \cdot dC_A / dr - (k_1 / D_{eA})C_A = 0 \quad (1)$$

Donde:

C_A , concentración de A, mol/cm³.

r , posición radial en la pastilla, cm.

k_1 , constante específica de la velocidad de reacción, seg.⁻¹

D_{eA} , difusividad efectiva del componente A, cm²/seg.

Las condiciones de frontera, ver Figura 1, son:

$$r=0 \quad dC_A / dr = 0$$

$$r=R \quad C_A = C_A^S$$

C_A^S , concentración en la superficie de la pastilla.

La solución de la ecuación 1, que corresponde a una ecuación diferencial de Bessel modificada de primera clase, resulta:

$$C_A = C_A^S \cdot I_0[mR] / I_0[mr] \quad (2)$$

Donde:

$$m = (k_1 / D_{eA})^{1/2}$$

I_v , función de Bessel modificada de primera clase y orden v

La función de Bessel modificada de primera clase y orden v entero es,

$$I_v[x] = 1/\pi \int_0^\pi e^{x \cos t} \cos vt \, dt \quad (3)$$

El factor de efectividad para la pastilla catalítica cilíndrica puede obtenerse a partir del perfil de concentración, ecuación 2, valorando el flujo en $r=R$ y resulta,

$$\epsilon = \frac{2D_{eA}(dC_A/dr)_{r=R}}{k_1 C_A^S R} \quad (4.1)$$

para el caso que se desarrolla

$$\epsilon = \frac{2}{mR} \frac{I_1[mR]}{I_0[mR]} \quad (4.2)$$

Si se define un radio equivalente, R_E , como:

$$R_E = (V_p / A_s)$$

Donde V_p y A_s son el volumen y la área superficial de la pastilla cilíndrica, respectivamente. Para el cilindro $R_E = (R/2)$.

Al reemplazar en la ecuación 4.2 se obtiene la expresión

$$\epsilon = \frac{I_1[2\phi]}{\phi I_0[2\phi]}$$

$$\phi = mR_E = mR/2. \text{ módulo de Thiele}$$

Que corresponde a la expresión presentada por Bird (1), para el problema propuesto 17.M4.

Para la determinación, tanto del perfil de concentración como del factor de efectividad, es necesario evaluar las funciones de Bessel modificadas, las cuales se encuentran tabuladas en algunos manuales y textos (11), (12).

TECNICAS NUMERICAS

Para la evaluación analítica del perfil de concentración en la pastilla se utilizó un proceso de integración para la función de Bessel modificada mediante una técnica numérica de cuadratura de Gauss de diez y seis puntos, la cual garantiza una gran precisión en el cálculo (3).

En la propuesta numérica lo primero que se hace es convertir la ecuación diferencial de segundo orden, ecuación 1, en dos ecuaciones diferenciales de primer orden, así

$$dy_1/dr = y_2 \quad (5)$$

$$\frac{dy_2}{dr} = -\frac{1}{r} y_2 + (k_1/2D_{eA}) y_1 \quad (6)$$

Donde,

$$y_1 = C_A$$

$$dy_1/dr = dC_A/dr = y_2$$

$$d^2C_A/dr^2 = dy_2/dr$$

y las condiciones de frontera son,

$$r=0 \quad y_2=0$$

$$r=R \quad y_1=C_A^S$$

Estas dos ecuaciones diferenciales, ecuaciones 5 y 6, se integran en sentido radial desde $r=0$ hasta $r=R$. En este proceso de integración se presentan dos problemas. El primero es un problema matemático de indeterminación en el término $(1/r)(dC_A/dr)$, cuando se inicia la integración, el cual se soluciona aplicando la regla de

L'Hopital en $r=0$ (8),

$$f(r) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{dC_A/dr}{r} = \frac{d^2C_A}{dr^2}$$

de tal forma que para $r=0$ se origina la siguiente ecuación diferencial, al remplazar en la ecuación 1,

$$d^2C_A/dr^2 = (k_1/2D_{eA})C_A = dy_2/dr = (k_1/2D_{eA})y_1 \quad (7)$$

El segundo problema es el desconocimiento de C_A en $r=0$ (problema de valor inicial). Para ello se asumirá un valor de C_A entre los valores límites cero y C_A^S . Inicialmente se utilizará una posición falsa entre estos dos valores y se irá corrigiendo con la ayuda del valor en el punto de contraste ($r=R$, $C_A=C_A^S$) al efectuar el proceso de integración y que según el signo de la función ($C_A^S - C_A^S$ calculada) permitirá obtener un valor mejorado de C_A en $r=0$. El proceso iterativo se considera que converge cuando:

$$\text{error} \geq \text{abs}[C_A^S - C_A^S \text{ calculada}]$$

La gran ventaja de la técnica numérica propuesta es que simultáneamente se consiguen los perfiles de la concentración y de la derivada de la concentración, lo que facilita, satisfecho el proceso iterativo, el cálculo del factor de efectividad. Para el caso:

$$\eta = \frac{2D_{eA}(y_2)_{r=R}}{k_1C_A^SR} \quad (8)$$

EJEMPLO ILUSTRATIVO

Se tomó una pastilla catalítica cilíndrica de 0.5 cm. de radio y los datos para la oxidación de Benceno a Anhídrido Maléico sobre $V_2O_5-MoO_3$, extraídos del libro, (6),: *Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design*, vol.1. De allí fue obtenida la siguiente información:

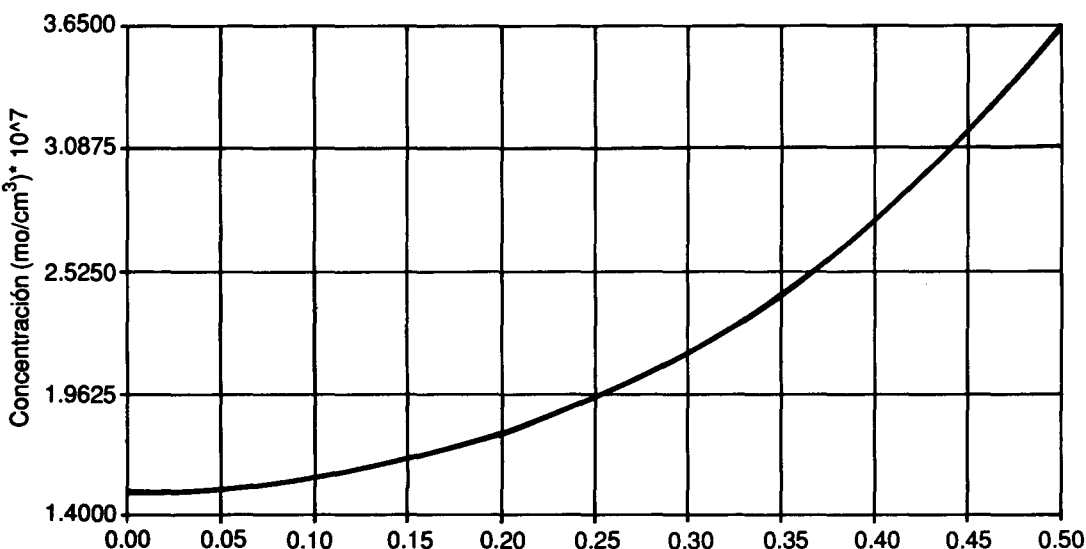


FIGURA 2. Perfil de concentración en la pastilla

Expresión cinética a 350°C ,

$$r_{wA} = (1.577 \cdot 10^{-3}) P_A^{\text{mo1/gr. catal.hr}} \quad (9)$$

La energía de activación en el intervalo de $310-350^\circ\text{C}$, como 19.1 kcal/mol . ($-A H$) = 6.6 kcal/mol , $D_{eA} = 1.57 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{seg}$, $K_e = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ cal/seg.cm. }^\circ\text{C}$., densidad del cataliz. 1.25 gr/cm^3 . La concentración del benceno en la superficie de $1.86 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$.

Al aplicar el criterio de Carberry (2), $\beta_m = 1.395 \cdot 10^{-5}$, lo que implica una completa validez a la condición isotérmica.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Por medio del programa generado (ver anexo), con la versión analítica, se obtuvo la información que permitió valorar el perfil de concentración en la pastilla catalítica cilíndrica, que se muestra en la Figura 2. Para la integración numérica de las funciones de Bessel modificadas se utilizó una cuadratura Gaussiana.

También puede originarse una gráfica generalizada del factor de efectividad en función del módulo de Thiele, para una cinética de primer orden y condición isotérmica. En la Figura 3 puede observarse cómo cambia el factor de efectividad en función del radio de la pastilla, expresado en términos del módulo de Thiele.

Para las mismas condiciones anteriormente anotadas se valoró el factor de efectividad mediante la técnica numérica propuesta para el ejemplo ilustrativo (6) y los resultados fueron:

		No. divisiones
opción numérica 1	0.682438	500
opción numérica 2	0.682534	20

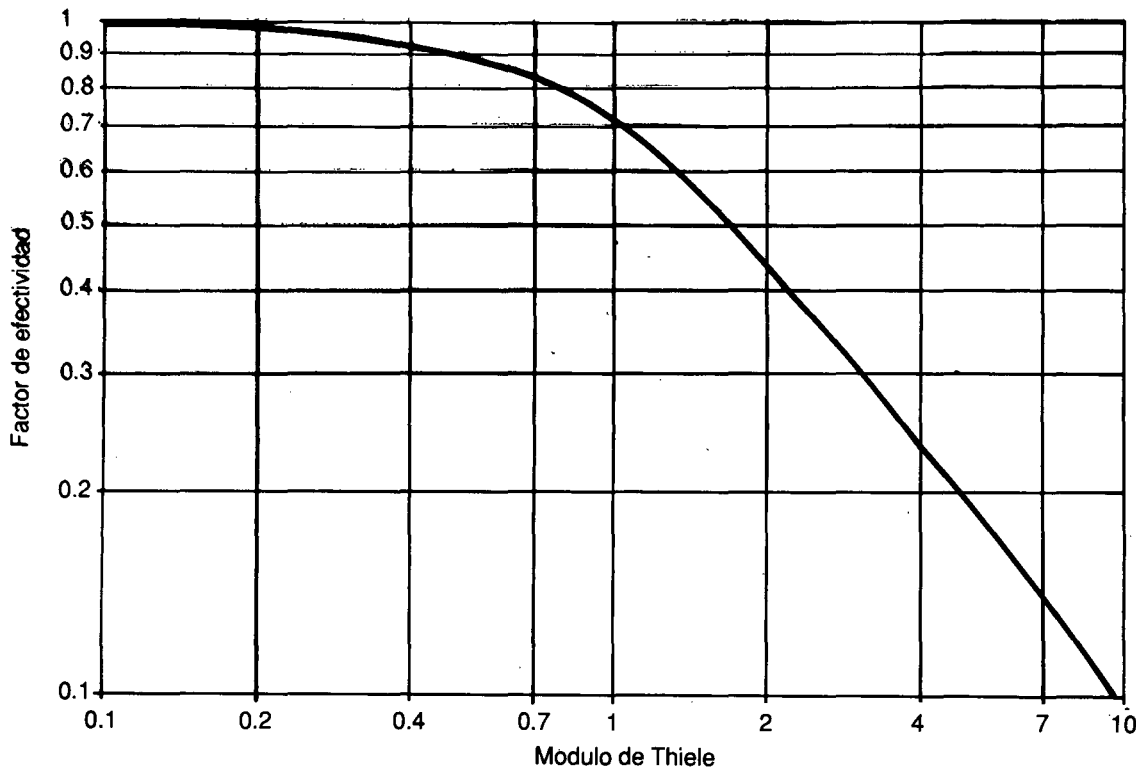


FIGURA 3. Factor de efectividad para pastillas catalíticas cilíndricas

El valor obtenido analíticamente para el factor de efectividad fue de 0.682534, lo cual convalida la alternativa numérica. Las dos opciones numéricas difieren en la técnica de integración que utiliza. Las técnicas son la de Euler y Runge Kutta de cuarto orden, respectivamente (3), (4), (5).

La opción numérica1 necesita un mayor número de divisiones para obtener la misma exactitud. Sin embargo, las dos opciones pueden considerarse satisfactorias y en aquellas en que sea necesario un alto grado de exactitud se recomienda la opción numérica2, debido a que propaga un menor error.

Empleando la opción numérica2 y utilizando expresiones cinéticas de la forma,

$$r_A = k_1 C_A^n$$

donde, $n=0.8, 0.9, 1.0, 1.2$ y 1.5

Para el ejemplo ilustrativo resultaron los siguientes valores para el factor de efectividad:

cinética	ϵ
$n=0.8$	0.2169
$n=0.9$	0.4114
$n=1.0$	0.6825
$n=1.2$	0.9679
$n=1.5$	0.9995

Cambiando la ecuación diferencial de la pastilla por la respectiva de una partícula catalítica esférica, para una cinética de primer orden,

$$d^2C_A/dr^2 + 2/r \cdot dC_A/dr - (k_1/D_{eA}) C_A = 0 \quad (11)$$

y utilizando la misma propuesta numérica desarrollada, con leves modificaciones en el programa implementado, se obtiene un valor del factor de efectividad de 0.794. En la referencia (6) se desarrolla el mismo cálculo, en forma analítica, y el valor muestra una gran aproximación con el obtenido mediante la propuesta numérica.

En una gran conclusión la propuesta numérica puede extenderse a cualquier tipo de cinética, geometría de la pastilla catalítica y otras circunstancias; presentando una gran versatilidad, agilidad, exactitud y estabilidad numérica. El programa puede utilizarse como una herramienta muy útil y segura en la determinación de los problemas difusionales de masa, cuando a nivel de laboratorio se pretende encontrar la expresión de la cinética intrínseca.

Bibliografía

1. Bird, B., Stewart, W., Lightfoot. *Fenómenos de transporte*. Ed. Reverté, edición en español, Barcelona, 1978.
2. Carberry, J.J. *Ingeniería de las reacciones químicas y catalíticas*. Ed. Géminis. Buenos Aires, 1980.
3. Carnahan, B., Luther, A. *Cálculo numérico. Métodos, aplicaciones*. Ed. Rueda. Madrid, 1979.
4. Chapra, C., Canale, P. *Métodos numéricos para ingenieros*. McGraw-Hill, México, 1987.
5. Constantinides, A. *Applied numerical methods with personal computers*. McGraw-Hill Book Co. 1988.
6. Doraswamy, L., Sharma, M. *Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design*. John Wiley & Sons. 1984.
7. Froment, G.F., Bischoff, K. *Chemicals reactors analysis and design*. John Wiley & Sons, 1979.
8. Jenson, V.G., Jeffreys, G.V. *Métodos matemáticos aplicados en Ingeniería Química*. Ed. Alhambra, Madrid. Primera edición, 1969.
9. Liu, S.L. *Stable, explicit difference approximations to parabolic partial difference equations*. Aiche J., 15, 334, 1969.
10. Parra, Sara. Modelo matemático de un reactor de lecho fijo para la obtención de ácido acético a partir de etanol. Proyecto de postgrado en Ingeniería Química. Univ. Natl, 1988.
11. Selby, S.S. *Standard Mathematical Tables*, 19th edition. Chemical Rubber, Cleveland, 1971.
12. Spiegel, M.S. *Advanced mathematics for engineers and scientists*. Schaum's Outline Series, McGraw-Hill, 1971.
13. Wylie, R.C. *Advanced engineering mathematics*. McGraw-Hill Book Co., 1975.
14. Weisz, P.B., Hicks, J.S. *The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects*. Chem. Eng. Sc., vol. 17, 1962.

Anexo

```

gfa 3.02 compiler
REM "
PRINT "Este programa calcula el perfil de concentración y "
PRINT "el factor de efectividad de una pastilla catalítica
cilíndrica."
PRINT "Opciones: 1. Cálculo analítico-técnica cuadratura
Gaussiana"
PRINT " 2. Cálculo numérico-técnica de Euler"
PRINT " 3. Cálculo numérico-técnica de Runge
-Kutta 4-orden"
PRINT " m = número de divisiones en la pastilla"
REM "
DEFN g(x) =EXP (x9*COS(x))*COS(n0%*x)
DIM u(16), w(16), y(5), yy(5), dery(5)
DIM phi(5), savy(5)
k1=0.02726
de=0.00157
cas=3.65E-07
INPUT "opción = ";opción %
IF opción% = 1 THEN
GOTO analítico
ENDIF
IF opción % = 2 THEN
GOTO nume1
ENDIF
IF opción%=3 THEN
GOTO nume2
ENDIF
REM "----- cálculo analítico -----"
analítico:
REM Cálculo de las funciones In de Bessel
REM utiliza una integración Gaussiana
PRINT "cálculo analítico"
INPUT "radio de la pastilla="; r
INPUT "m=";mm%
GOSUB datos
a=0
b=PI
s9=0.3183098861838
x9=r*((k1/de)^0.5)
n0=0
GOSUB gaus
yy(0)=y(0)
n0%=n0%+1
GOSUB gaus
n n=2*y(1)/(x9*y(0))
PRINT "factor de efectividad=";nn
REM "----- perfil de concentración -----"
n0%=0
z=0
sigue:
x9=z*((k1/de)^0.5)
GOSUB gaus
ca=(cas/yy(0))*q
PRINT "z="; z; TAB (9); "ca=";ca
z=z+(r/mm%)
IF z(r+(r/mm%)) THEN
END
ELSE
GOTO sigue
ENDIF
REM "----- cálculo numérico1 -----"
nume1:
PRINT "cálculo numérico1"
INPUT "radio de la pastilla="; rr
INPUT "m=";m%
REM "----- técnica de Euler -----"
x1=cas
x2=0
cao=(x1+x2)/2
repetir:
y(1)=cao
y(2)=0
n%=0
dr=rr/m%
r=n%*dr
dery (1)=y(2)
dery (2)=(k1/(2*de))*y(1)
comenzar:
y(1)=y(1)+dery(1)*dr
y(2)=y(2)+dery(2)*dr
n%=n%+1
IF n%=m% THEN
GOTO seguir
ENDIF
r=n%*dr
GOSUB derivadas
GOTO comenzar
seguir:
aaa=((y(1)-cas)/cas)*100
IF ABS (aaa)0.00001 THEN
nn=(de*2*y(2))/(k1*cas*rr)
PRINT "factor de efectividad="; nn
END
ENDIF
IF (y(1)-cas)0 THEN
x1=cao
ELSE
x2=cao
ENDIF
cao=(x1+x2)/2
GOTO repetir

```

```

REM "----- cálculo numérico2 -----"
nume2:
INPUT "radio de la pastilla="; rr
INPUT "m="; m%
x1=cas
x2=0
cao=(x1+x2)/2
repet:
y(1)=cao
y(2)=0
n%=0
r=0
dr=rr/m%
dery(1)=y(2)
dery(2)=(k1/(2*de))*y(1)
come1:
pasa2:
REM "----- técnica de Runge Kutta -----"
FOR j=1 TO 2
    savy(j)=y(j)
    phi(j)=dery(j)
    y(j) = savy(j)+0.5*dr*dery(j)
NEXT j
r=r+0.5*dr
GOSUB derivadas
pasa3:
FOR j=1 TO 2
    phi(j)=phi(j)+2*dery(j)
    y(j)=savy(j)+0.5*dr*dery(j)
FOR j=1 TO 2
    y(j)=savy(j)+(phi(j)+dery(j))*dr/6
NEXT j
GOSUB derivadas
n%=n%+1
IF n%=m% THEN
    GOTO seguir
ENDIF
GOTO come1
seguir:
aaa=((y(1)-cas)/cas)*100
IF ABS(aaa)0.00001 THEN
    nn=(de*2*y(2))/(k1*cas*rr)
    PRINT "factor de efectividad="; nn
    END
ENDIF
IF (y(1)-cas)0 THEN
    x1=cao
ELSE
    x2=cao
ENDIF
cao=(x1+x2)/2NEXT j
GOSUB derivadas
pasa4:
FOR j=1 TO 2
    phi(j)=phi(j)+2*dery(j)
    y(j)=savy(j)+dr*dery(j)
NEXT j
r=r+0.5*dr
GOSUB derivadas
pasa5:
GOTO repet
REM "----- Cuadratura Gaussiana de 16 puntos -----"
PROCEDURE gaus
    h=b-a
    h2=h/2
    k=0
    n=1
    q=0
    a0=a-h2FOR j=1 TO n
    x0=h*j
    FOR i=1 TO 16
        x=h2*u(i)
        x1=a0+x0+x
        x2=a0+x0-x
        q=q+w(i)*(FN g(x1)+FN g(x2))
    NEXT i
    NEXT j
    q=q*h2
    q=q*s9
    y(n0%)=q
RETURN
PROCEDURE datos
    FOR i=1 TO 16
        READ u(i), w(i)
    NEXT i
    DATA .04830766568773832,.09654008851472780
    DATA .14447196158279649,.09563872007927486
    DATA .23928736225213707,.09384439908080457
    DATA .33186860228212765,.09117387869576388
    DATA .42135127613063535,.08765209300440381
    DATA .50689990893222939,.08331192422694676
    DATA .58771575724076233,.07819389578707031
    DATA .66304426693021520,.07234579410884851
    DATA .73218211874028968,.06582222277636185
    DATA .79448379596794241,.05868409347853555
    DATA .84936761373256997,.05099805926237618
    DATA .89632115576605212,.04283589802222668
    DATA .93490607593773969,.03427386291302143
    DATA .96476225558750643,.02539206530926206
    DATA .98561151154526834,.01627439473090567
    DATA .99726386184948156,.00701861000947010
RETURN
PROCEDURE derivadas
    dery(1)=y(2)
    dery(2)=(-dery(1)/r)+(k1/de)*y(1)
RETURN

```