



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Modelamiento del Proceso de Adsorción en Estado no Permanente en una Partícula Esférica.

“Tesis presentada como requisito para obtener el título
de: Licenciatura en Ingeniería Química

PRESENTA:

MARISOL HERRERA ROMANO

DIRECTOR:

**M. I. JOSÉ BLAS MARTÍN
GARCÍA CUEVAS**

Junio 2015

AGRADECIMIENTOS

A dios por todo lo que me ha dado y permitirme concluir mis estudios de licenciatura.

A mi asesor M.I Martin Cuevas por su paciencia, tiempo y dedicación, no tengo palabras para expresar mi inmenso agradecimiento. Que dios lo cuide y lo bendiga siempre.

A los profesores Cesar Luna y Arsenio Orozco por sus valiosas aportaciones para este trabajo.

A mi familia principalmente a mis padres por su apoyo y confianza, que hasta el día de hoy son mi fuente de inspiración para seguir adelante.

Contenido

RESUMEN.....	4
INTRODUCCIÓN	6
Capítulo 1.....	7
GENERALIDADES SOBRE LA TRANSFERENCIA DE MASA, CATALIZADORES QUÍMICOS Y MEDIOS POROSOS.....	7
1.1 FENÓMENOS DE TRANSPORTE	7
1.2 TRANSFERENCIA DE MASA Y MECANISMOS.....	7
1.3 TRANSFERENCIA DE MASA POR CONVECCIÓN	9
1.4 TRANSPORTE DE MASA POR DIFUSIÓN.....	10
1.5 DIFUSIÓN EN SÓLIDOS POROSOS	12
1.5.1 Ley de Fick.....	13
1.5.2 Difusión de Knudsen.....	13
1.5.3 Difusión superficial.....	13
1.6 DIFUSIÓN EFECTIVA.....	14
1.7 SÓLIDOS POROSOS	14
1.7.1 Caracterización de sólidos porosos	15
1.8 ADSORCIÓN	16
1.8.1 Aplicaciones de la adsorción.....	17
1.9 CATÁLISIS	18
1.9.1 Catalizadores	18
Capítulo 2.....	22
DESARROLLO DEL MODELO PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN.....	22
2.1 METODOLOGÍA	22
Capítulo 3.....	31
SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DIFERENCIAL PARCIAL	31
Capítulo 4.....	43
OBTENCIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
4.1 PERFIL DE CONCENTRACIÓN DE DATOS BIBLIOGRÁFICOS	47
4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
Capítulo 5.....	49
CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFÍA.....	51

RESUMEN

El estudio del proceso de adsorción física en una partícula de catalizador esférica, es de gran importancia debido a sus múltiples aplicaciones dentro de la industria química.

La realización de experimentos, implica el consumo de recursos humanos y materiales para la determinación o predicción del comportamiento de un sistema. Por lo tanto, los modelos matemáticos surgen como una necesidad para tratar de predecir esos comportamientos sin el consumo de recursos materiales.

Con el objetivo de contribuir en el desarrollo de modelos matemáticos, el presente trabajo establece la base fundamental del modelado en estado no permanente de los procesos de transferencia de masa que se llevan a cabo, cuando se emplean catalizadores de forma esférica para la adsorción de una sustancia (desecadores de aire), y lograr la obtención de un producto determinado, o facilitar la reducción o eliminación de una sustancia presente en un fluido.

Por otro lado, este trabajo está encaminado a la motivación de los estudiantes de los últimos semestres de ingeniería, para que se involucren en el desarrollo de nuevos modelos para los procesos de transporte (masa, calor y movimiento), los cuales les permitan desarrollar nuevas tecnologías. Al mismo tiempo, esto les permitirá profundizar más en sus conocimientos de matemáticas aplicadas.

El método empleado para la solución de la ecuación diferencial parcial que se obtiene del balance de materia, es el método de separación de variables. Este método ayudara a resolver el problema de adsorción empleando condiciones a la frontera, permitiendo tener el panorama completo de la manera en la que los coeficientes de transferencia influyen en la distribución de la concentración del componente que se adsorbe en el interior de la partícula esférica.

Los resultados obtenidos, mostraron como va cambiando el gradiente de concentración a medida que el tiempo transcurre así como también los cambios de concentración en diferentes posiciones dentro de la esfera.

Otras de las cosas que se pudo comprobar con el modelo propuesto es que si se tiene un valor de coeficiente de difusión grande, quiere decir que hay más facilidad para que se lleve a cabo la difusión y los gradientes de concentración del soluto A en el interior de la partícula son menores y cuando el coeficiente es más pequeño, existe mayor resistencia a la difusión, trayendo como consecuencia que el proceso tarde más tiempo para alcanzar el estado estacionario.

INTRODUCCIÓN

Como es sabido, en todo proceso industrial donde se realiza la manufactura de algún bien o servicio, es muy importante tener un control adecuado de la calidad y cantidad de cada una de las materias primas empleadas, de las variables de proceso tales como: temperatura, presión, agitación, etc., así como de la manera en la que se van a combinar (mezclar). Dicho control, en algunos casos tiene que ser tan preciso, que se requiere de la realización continua de balances de materia y energía. Dichos balances, permiten conjuntar el mayor número de propiedades que se requieran para la caracterización de un proceso. Cabe destacar, que en la mayoría de los procesos productivos, estas variables están prediseñadas. Es decir, ya se han establecido de acuerdo a los requerimientos para obtener el o los productos deseados.

Los balances de materia y energía, se pueden plantear desde dos enfoques: El primero, desde un punto de vista integral, y el segundo desde un punto de vista diferencial. Desde el punto de vista integral, los balances de materia se tratan como una caja negra, a donde entra y sale materia, mientras que el enfoque diferencial, permite saber lo que sucede en el sistema, y la forma en que cantidad de masa o materia cambia durante un proceso. En el presente trabajo, se empleará el balance de materia en su forma diferencial.

En la aplicación de los balances de materia en forma diferencial, se analiza de manera detallada la manera en la que la cantidad de masa de uno o varios componentes presentes en el sistema, cambia de una fase a otra, o se transforma a otra sustancia a través de una reacción química. A los procesos de este tipo se le conoce como procesos de transferencia de masa, y se pueden llevar a cabo por dos mecanismos. Uno de ellos conocido como Difusión, y el otro como Convección.

En la vida cotidiana existen numerosos ejemplos de transferencia de masa, como difusión de humo y otros contaminantes en la atmósfera, la transferencia al endulzar una taza de café, el secado de la ropa (difusión del vapor de agua en el aire).

Capítulo 1.

GENERALIDADES SOBRE LA TRANSFERENCIA DE MASA, CATALIZADORES QUÍMICOS Y MEDIOS POROSOS.

1.1 FENÓMENOS DE TRANSPORTE

Los fenómenos de transporte son aquellos procesos en los que hay transferencia neta o transporte de materia, energía o momento y consisten en la caracterización a nivel microscópico o diferencial en el interior de los sistemas. Ejemplos de estos procesos son la viscosidad, propagación del calor y la difusión de masa.

Los fenómenos de transferencia de masa son comunes en la naturaleza e importantes en todas las ramas de la ingeniería, pero sobre todo en ingeniería química ya que están relacionados con el problema de modificar la composición de una solución o mezcla mediante métodos que no impliquen necesariamente, reacciones químicas.

Algunos ejemplos en los procesos industriales son: la remoción de materiales contaminantes de las corrientes de descarga de gases y aguas, la difusión de sustancias al interior de poros de carbón activado, en la producción de fertilizantes, así como en la industria azucarera y en las refinerías de petróleo. (Grajales, 2003)

1.2 TRANSFERENCIA DE MASA Y MECANISMOS

La transferencia de masa es el resultado de la diferencia o gradiente de concentración, en donde la sustancia que se difunde, abandona el lugar en alta concentración y pasa a otro de baja concentración. (Treybal, 1998).

Hasta que se alcanza el equilibrio, es decir hay una igualdad entre las fases y por lo tanto la transferencia neta cesa. En todas las operaciones de transferencia de masa, deben existir dos fases en contacto entre las cuales se transfiere una sustancia, la cual llamamos soluto.

Clasificación de las Operaciones de Transferencia de Masa

Tomando en cuenta los tres estados de agregación de la materia, los procesos de transferencia de masa, se clasifican de la siguiente manera:

Sistemas Gas-Líquido:

1. Destilación
2. Absorción (Desorción)
3. Humidificación (Des-humidificación)

Sistemas Gas-Sólido:

1. Sublimación
2. Adsorción (Desorción Secado)

Sistemas Líquido-Líquido:

1. Extracción

Sistemas Líquido-Sólido:

1. Cristalización
2. Lixiviación (Adsorción)

Sistemas Sólido-Sólido:

No se utiliza

En la mayoría de los procesos de transferencia de masa, se encuentran involucrados los mecanismos de convección y difusión, que más adelante se explicaran. Dichos mecanismos rigen la forma en la cual el componente de interés pasa de una fase a otra.

1.3 TRANSFERENCIA DE MASA POR CONVECCIÓN

La convección, es el mecanismo de transferencia de masa entre una superficie y un fluido en movimiento o entre dos fluidos en movimiento miscible e inmiscible. (James R. Welty)

Existen 2 tipos de transporte convectivo:

Convección forzada: el movimiento es generado por una fuerza externa. Por ejemplo: agitación, burbujeo, etc.

Convección natural: es un efecto de flotación en el cual, el movimiento global se desarrolla naturalmente como consecuencia de cambios de densidad originados en las diferencias de concentración del medio.

La siguiente ecuación describe el proceso convectivo de transferencia de masa, cuando un fluido en movimiento se adsorbe hasta la superficie sólida, el coeficiente convectivo de masa se define como:

$$\dot{m}_{conv} = h_{masa} A_S (C_S - C_{\infty}) \quad (1.1)$$

Dónde:

\dot{m}_{conv} = flujo de masa por convección que se lleva a cabo en la dirección decreciente de la concentración.

h_{masa} = coeficiente convectivo de transferencia de masa.

A_S = área superficial

$C_S - C_{\infty}$ = diferencia de concentración entre las fases que se ponen en contacto. Para este caso Sólido-Gas.

1.4 TRANSPORTE DE MASA POR DIFUSIÓN

La difusión se conoce como el transporte de masa molecular de una sustancia a través de otra o de una mezcla. Por ejemplo; se tiene una mezcla formada por dos componentes A y B y existe una diferencia de concentraciones, esto va a originar un desplazamiento de las moléculas del tipo A en un sentido, y de las moléculas del tipo B en sentido contrario, hasta que se llegue a la igualación de las concentraciones.

Los procesos de difusión son muy importantes dentro de la transferencia de masa como también en la catálisis.

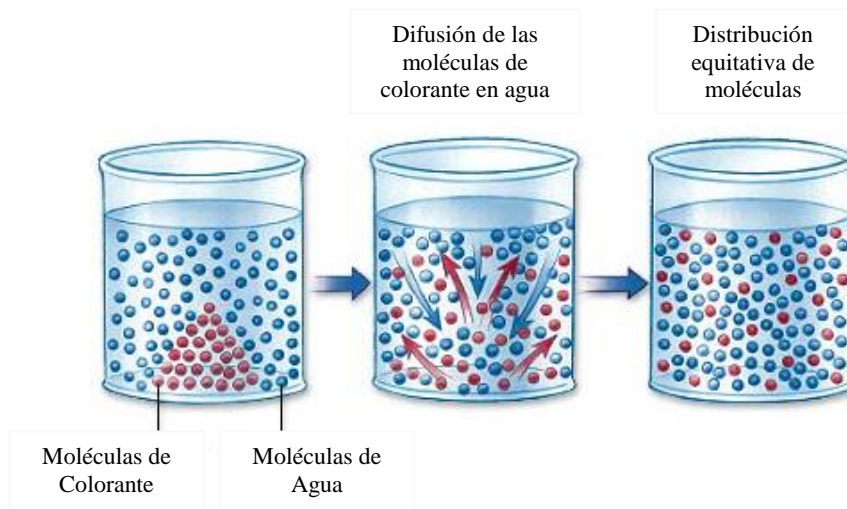


Figura 1.2 Difusión de colorante en agua

Si tenemos una solución que es completamente uniforme con respecto a la concentración de sus componentes, no ocurre ninguna alteración; en cambio, si dicha solución no es uniforme, como se observa en la figura 1.2 ésta alcanzará la uniformidad por difusión, ya que las moléculas del colorante se moverán de un punto de concentración elevada a otro de baja concentración. La rapidez con la cual un soluto se mueve en cualquier punto y en cualquier dirección dependerá, del gradiente de concentración y del coeficiente de difusión.

El coeficiente de difusión D_{AB} , se define como la relación entre el flux de masa N_{AB} y el gradiente de concentración. Como se muestra en la siguiente ecuación:

$$N_{AB} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (1.2)$$

Dónde D_{AB} , es el coeficiente de difusión de una mezcla binaria y sus unidades en el Sistema Internacional (SI) se expresan en $[m^2/s]$, dc_A/dz representa el cambio de concentración con respecto a la dirección z (gradiente de concentración), en el (SI) pueden ser expresadas en $[mol/m^3]$, y el flux de masa, N_{AB} , en $[mol/m^2s]$. El signo negativo hace hincapié, que la difusión ocurre en la dirección en la que disminuye la concentración.

Los coeficiente de difusión suelen determinarse de forma experimental, a continuación se muestran algunos valores para distintas sustancias. Como se puede observar en la tabla 1.1 y 1.2 los coeficientes de difusión se incrementan con la temperatura, son más altos en los gases y más bajos para los sólidos.

Sustancia A	Sustancia B	$T,$ K	D_{AB} o $D_{BA},$ m^2/s	Sustancia A	Sustancia B	$T,$ K	D_{AB} o $D_{BA},$ m^2/s
Aire	Acetona	273	1.1×10^{-5}	Argón, Ar	Nitrógeno, N_2	293	1.9×10^{-5}
Aire	Amoniaco, NH_3	298	2.6×10^{-5}	Carbono bióxido de, CO_2	Benceno	318	0.72×10^{-5}
Aire	Benceno	298	0.88×10^{-5}	Carbono bióxido de, CO_2	Hidrógeno, H_2	273	5.5×10^{-5}
Aire	Carbono bióxido de	298	1.6×10^{-5}	Carbono bióxido de, CO_2	Nitrógeno, N_2	293	1.6×10^{-5}
Aire	Cloro	273	1.2×10^{-5}	Carbono bióxido de, CO_2	Oxígeno, O_2	273	1.4×10^{-5}
Aire	Alcohol etílico	298	1.2×10^{-5}	Carbono bióxido de, CO_2	Agua, vapor de	298	1.6×10^{-5}
Aire	Éter etílico	298	0.93×10^{-5}	Hidrógeno, H_2	Nitrógeno, N_2	273	6.8×10^{-5}
Aire	Helio, He	298	7.2×10^{-5}	Hidrógeno, H_2	Oxígeno, O_2	273	7.0×10^{-5}
Aire	Hidrógeno, H_2	298	7.2×10^{-5}	Oxígeno, O_2	Amoniaco	293	2.5×10^{-5}
Aire	Yodo, I_2	298	0.83×10^{-5}	Oxígeno, O_2	Benceno	296	0.39×10^{-5}
Aire	Metanol	298	1.6×10^{-5}	Oxígeno, O_2	Nitrógeno, N_2	273	1.8×10^{-5}
Aire	Mercurio	614	4.7×10^{-5}	Oxígeno, O_2	Agua, vapor de	298	2.5×10^{-5}
Aire	Naftaleno	300	0.62×10^{-5}	Agua, vapor de	Argón, Ar	298	2.4×10^{-5}
Aire	Oxígeno, O_2	298	2.1×10^{-5}	Agua, vapor de	Helio, He	298	9.2×10^{-5}
Aire	Agua, vapor de	298	2.5×10^{-5}	Agua, vapor de	Nitrógeno, N_2	298	2.5×10^{-5}

Tabla 1.1 *Coeficientes de difusión binaria de mezclas diluidas de gases a 1atm

* Tablas obtenidas del libro *Transferencia de Calor y Masa, Fundamentos y Aplicaciones de Yunus Cengel.*

a) Difusión a través de líquidos				b) Difusión a través de sólidos			
Sustancia A (Soluta)	Sustancia B (Solvente)	T, K	D_{AB} , m ² /s	Sustancia A (Soluta)	Sustancia B (Solvente)	T, K	D_{AB} , m ² /s
Amoniaco	Agua	285	1.6×10^{-9}	Carbono, bióxido de	Caucho natural	298	1.1×10^{-10}
Benceno	Agua	293	1.0×10^{-9}	Nitrógeno	Caucho natural	298	1.5×10^{-10}
Carbono, bióxido de	Agua	298	2.0×10^{-9}	Oxígeno	Caucho natural	298	2.1×10^{-10}
Cloro	Agua	285	1.4×10^{-9}	Helio	Pyrex	773	2.0×10^{-12}
Etanol	Agua	283	0.84×10^{-9}	Helio	Pyrex	293	4.5×10^{-15}
Etanol	Agua	288	1.0×10^{-9}	Helio	Silicio, bióxido de	298	4.0×10^{-14}
Etanol	Agua	298	1.2×10^{-9}	Hidrógeno	Hierro	298	2.6×10^{-13}
Glucosa	Agua	298	0.69×10^{-9}	Hidrógeno	Níquel	358	1.2×10^{-12}
Hidrógeno	Agua	298	6.3×10^{-9}	Hidrógeno	Níquel	438	1.0×10^{-11}
Metano	Agua	275	0.85×10^{-9}	Cadmio	Cobre	293	2.7×10^{-19}
Metano	Agua	293	1.5×10^{-9}	Zinc	Cobre	773	4.0×10^{-18}
Metano	Agua	333	3.6×10^{-9}	Zinc	Cobre	1273	5.0×10^{-13}
Metanol	Agua	288	1.3×10^{-9}	Antimonio	Plata	293	3.5×10^{-25}
Nitrógeno	Agua	298	2.6×10^{-9}	Bismuto	Plomo	293	1.1×10^{-20}
Oxígeno	Agua	298	2.4×10^{-9}	Mercurio	Plomo	293	2.5×10^{-19}
Agua	Etanol	298	1.2×10^{-9}	Cobre	Aluminio	773	4.0×10^{-14}
Agua	Etilenglicol	298	0.18×10^{-9}	Cobre	Aluminio	1273	1.0×10^{-10}
Agua	Metanol	298	1.8×10^{-9}	Carbono	Hierro (fcc)*	773	5.0×10^{-15}
Cloroformo	Metanol	288	2.1×10^{-9}	Carbono	Hierro (fcc)	1273	3.0×10^{-11}

Tabla 2.2 * Coeficiente de difusión binaria de soluciones líquidas diluidas y de soluciones sólidas

a 1 atm

1.5 DIFUSIÓN EN SÓLIDOS POROSOS

La difusión no solo se presenta en gases y líquidos, también en sólidos. En el caso de la difusión de sólidos, el soluto es un fluido ya sea un líquido o un gas.

La difusión de sólidos es de gran interés en los procesos de lixiviación, secado, adsorción y las operaciones con membranas como la osmosis inversa, etc. (Treybal, 1998)

Se puede llevar a cabo fundamentalmente por medio de tres mecanismos:

- Difusión de Fick
- Difusión de Knudsen
- Difusión superficial

* Tablas obtenidas del libro *Transferencia de Calor y Masa, Fundamentos y Aplicaciones de Yunus Cengel*.

1.5.1 Ley de Fick

La primera Ley de Fick de la difusión expresada para el flux molar N_A , establece que la especie **A** se difunde en la dirección decreciente de la concentración molar de **A**, La ecuación que describe este proceso se puede representar por:

$$N_A = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dr} + x_A (N_A + N_B) \quad (1.3)$$

A este tipo de difusión se le conoce como **difusión de concentración** o **difusión ordinaria**. Hay otros tipos de difusión: la difusión térmica, que resulta de un gradiente de temperatura, la difusión de presión, que resulta de un gradiente de presión. (BIRD, 1992)

El mecanismo de difusión descrito por la ley de Fick se lleva a cabo cuando los poros son grandes y son relativamente densos.

1.5.2 Difusión de Knudsen

Si los poros a través de los cuales viaja el gas son muy pequeños, las moléculas chocaran con las paredes con más frecuencia. Al chocar con la pared, las moléculas momentáneamente se adsorben y después se desprenden en direcciones aleatorias.

1.5.3 Difusión superficial

Es un fenómeno que acompaña a la adsorción, las moléculas que se han adsorbido son transportadas a lo largo de la superficie como resultado de un gradiente bidimensional de concentración superficial.

1.6 DIFUSIÓN EFECTIVA

Cuando se tiene un sólido poroso, no es conveniente describir la difusión individualmente, ya que los poros no son rectos ni cilíndricos; más bien son una serie de trayectos tortuosos, con áreas de sección transversal variable. Por eso se define un coeficiente de **difusión efectiva** para describir la difusión promedio que ocurre en cualquier posición r dentro del granulo. (Fogler, 2001)

La siguiente ecuación describe el proceso de difusión efectiva:

$$D_e = \frac{D_A \phi_p \sigma}{\tau} \quad (1.4)$$

Dónde:

τ = tortuosidad

ϕ_p = Porosidad del Gránulo = $\frac{\text{Volumen del espacio hueco}}{\text{Volumen total (huecos y solidos)}}$

σ =Factor de constricción.

1.7 SÓLIDOS POROSOS

Los sólidos porosos están compuestos por la matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden estar interconectados entre sí. Son de gran importancia, debido a su elevada área superficial, tamaño de poro y propiedades superficiales. Las áreas superficiales pueden alcanzar valores de hasta varios miles de metros cuadrados por gramo, dependiendo del material.

Los sólidos porosos son usados como adsorbentes, sistemas de intercambio iónico, separaciones de compuestos y como catalizadores o soportes catalíticos. Estos materiales pueden ser compuestos inorgánicos (tales como sílice, zeolitas, óxidos metálicos, etc.) u orgánicos como (polímeros, geles de carbono, etc.).

1.7.1 Caracterización de sólidos porosos

1.7.1.1 Porosidad

Un material poroso es un cuerpo que consiste de una matriz sólida que contiene espacios vacíos (poros) con forma irregular, de diferentes tamaños y con una distribución al azar que son llenados con uno o más fluidos. Algunos poros están conectados y otros no. Las interconexiones dentro de los poros, permiten la transferencia de calor y masa.

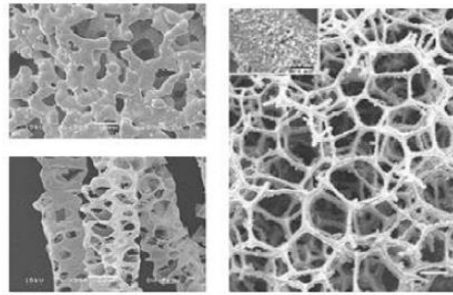
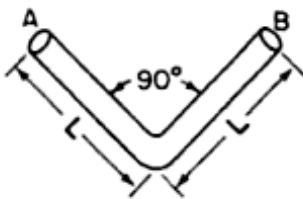


Figura 1.3 Vista microscópica de un medio poroso

1.7.1.2 Tortuosidad

La tortuosidad es uno de los principales parámetros físicos, de los flujos hidráulicos y se define como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso y la distancia en línea recta entre dos puntos.



$$\tau = = \frac{\text{Distancia real que una molécula viaja entre dos puntos}}{\text{Distancia mas corta entres esos dos puntos}}$$

1.8 ADSORCIÓN

Es el proceso de atracción de las moléculas o iones de una sustancia en la superficie de otra, un ejemplo de ello es la adhesión de líquidos y gases en la superficie de los sólidos. La adsorción de gases por sólidos, es de gran importancia en la industria, como en el caso de la purificación y secado de gases, la recuperación de vapores de disolvente y procesos de rectificación para la obtención de gasolina.

El proceso de adsorción se puede llevar a cabo de dos formas:

Adsorción física o fisisorción; las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida, generalmente son débiles, y sirven para concentrar las moléculas de una sustancia sin que exista un cambio en la estructura molecular de la sustancia.

Los estudios de Adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos.

Adsorción química o quimisorción; mediante este fenómeno, se fija un gas en la superficie de un sólido, por intermedio de fuerzas de valencia, derivando en nuevos enlaces. Se trata de fuerzas de atracción-repulsión similares a las de una reacción química. Existen 2 clases de adsorción química la del tipo activada y, menos frecuentemente, la no activada.

La **adsorción activa** significa que la velocidad de adsorción, varía con la temperatura. En algunos sistemas, la adsorción química se lleva a cabo con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a 0. A esta se le llama **adsorción no activa**. Es muy frecuente para un determinado sistema gas- sólido, la adsorción química inicial sea no activa, mientras que las últimas etapas del proceso son lentas y dependen de la temperatura (adsorción activada). (Smith, 1995)

1.8.1 Aplicaciones de la adsorción

En la industria de las pinturas, hay una gran cantidad de residuos líquidos, para tratar estos residuos se utiliza la adsorción con carbón activado granulado, este remueve el color y muchos compuestos orgánicos presentes en los residuos. La figura 1.4 representa este proceso.

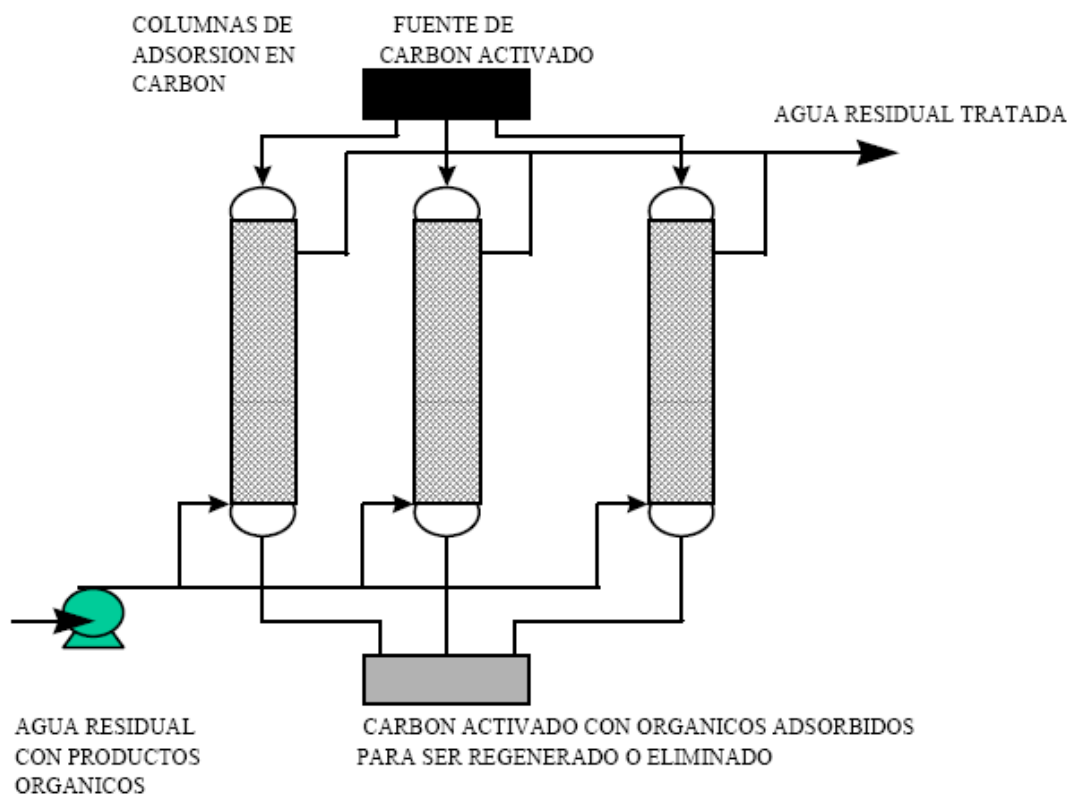


Figura 1.4 Esquema de adsorción de carbón activado

1.9 CATÁLISIS

La catálisis estudia los catalizadores y los procesos catalíticos.

Desde el punto de vista industrial la catálisis es muy importante, ya que la mayoría de los productos químicos requieren catálisis para su producción.

Existen diferentes tipos de reacciones catalíticas, que se pueden clasificar en homogéneas, heterogéneas y enzimáticas. (G.Gabriel Aguilar Rios, 2003)

- En la catálisis homogénea la reacción se producen cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa.
- La más importante desde el punto de vista industrial es la catálisis heterogénea; una superficie sólida actúa, mientras que las sustancias que reaccionan químicamente están en la fase gaseosa o líquida.
- Por último la catálisis enzimática, que ocurre en las reacciones bioquímicas, posee características de las dos anteriores aunque el mecanismo de reacción es el mismo que se da en la catálisis heterogénea.

1.9.1 Catalizadores

Los catalizadores se han empleado por la humanidad durante más de 2000 años. Las primeras aplicaciones de catalizadores sirvieron para la fabricación de vino, queso y pan.

Un **catalizador**, hace posible obtener un producto final por una ruta distinta con barrera energética más baja. Por lo que modifica únicamente la velocidad de una reacción, pero no afecta su equilibrio termodinámico. El catalizador generalmente proporciona un mecanismo diferente para llevar a cabo la reacción. (Fogler, 2001)

En la actualidad, se investigan nuevos métodos para aumentar el rendimiento de los productos y la selectividad de las reacciones químicas.

1.9.1.2 Clasificación de catalizadores

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores que son los siguientes:

- Poroso
- Tamices moleculares
- Monolítico
- Soportado
- No soportado

Un **catalizador poroso** es aquel que tiene un área significativamente grande debido a sus poros. Algunos ejemplos son el níquel Raney, que se emplea para la des hidrogenación de aceites vegetales y animales; y el hierro que se utiliza en la síntesis de amoniaco.

Los **tamices moleculares** son aquellos materiales en los que los poros son tan pequeños que solo admiten moléculas pequeñas, pero impiden la entrada de las de gran tamaño. Y se derivan de sustancias naturales como ciertas arcillas y zeolitas. Hay otros que son totalmente sintéticos; como es el caso de algunos aluminosilicatos cristalinos, los cuales constituyen la base de catalizadores altamente selectivos.

Los catalizadores **monolíticos** estos pueden ser porosos o no porosos y son los que normalmente se encuentran en procesos en los que la caída de presión y eliminación de calor son importantes. Este tipo de catalizadores son suficientemente activos Algunos ejemplos son; el reactor de gasa de platino, que se emplea en la oxidación del amoniaco durante la manufactura de ácido nítrico.

Catalizador **soportado**; consta de diminutas partículas sobre un material activo disperso sobre una sustancia menos activa llamada soporte (el soporte puede ser materiales granulares, polvos, coloides, pellets, esféricos, cables, panales.)

Ejemplo de catalizadores soportados, el de platino sobre alúmina que se usa en la reformación del petróleo.

Catalizador **no soportado** es lo contrario del soportado ya que no consta de esas diminutas partículas, algunos ejemplos de este catalizador es la gasa de platino para oxidación del amoníaco, el hierro promovido para síntesis de amoníaco.

La mayoría de los catalizadores, no logran mantener su actividad en los mismos niveles durante periodos indefinidos. Los catalizadores están sujetos a desactivación, es decir, a la disminución de su actividad con el paso del tiempo. (Fogler, 2001)

Capítulo 2

DESARROLLO DEL MODELO PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN

2.1 METODOLOGÍA

El modelo matemático desarrollado para predecir el comportamiento de adsorción de la especie A en una partícula porosa de forma esférica, se realizó considerando que existen variaciones de la concentración de la especie A en el interior del sólido, a medida que el tiempo transcurre. A este modelo, se le conoce como estado No-permanente.

La ecuación diferencial obtenida, se debe resolver por algún método analítico para hallar los perfiles de concentración.

Los pasos a seguir en el desarrollo del modelo matemático para el proceso de adsorción de un gas en una partícula esférica son los siguientes:

1. Representar gráficamente la partícula en un espacio coordenado y se determinan las propiedades.
2. Seleccionar una región del sistema, que sea representativa del fenómeno de transferencia (volumen de control).
3. Hacer un balance de materia de la especie que se difunde a través de los poros de la esfera.
4. Realizar operaciones matemáticas para generar una ecuación diferencial en función de la concentración.
5. Definir las condiciones a la frontera del sistema.
6. Utilizar la ecuación de Ley Fick, pero considerando una difusividad efectiva, la cual incluye la difusión ordinaria y la difusividad Knudsen.
7. Introducir las variables adimensionales y su ecuación diferencial.
8. Plantear las condiciones a la frontera en función de las variables adimensionales, y se resuelve la nueva ecuación diferencial.

9. Calcular el flux molar de A.

10. Graficar los perfiles de concentración con respecto al tiempo y determinar cómo cambian el coeficiente de transferencia de masa.

1. Representación gráfica

Se considera la partícula esférica de un catalizador poroso de radio r , que se muestra en la figura 2.1. La concentración de la esfera en la superficie como en el centro es la misma es decir $C_A = C_{A0}$ en un tiempo $t=0$.

Se hace pasar sobre la superficie del catalizador una corriente gaseosa, que contiene al componente A, el cual se difunde a través de los poros del catalizador, de tal manera que al transcurrir el tiempo, la concentración del componente A dentro de la partícula, aumenta de manera uniforme desde la superficie externa hacia la interior. Vea la figura 2.2

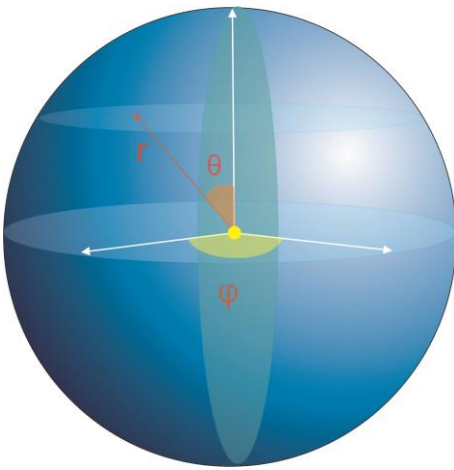


Figura 2.1 Partícula de catalizador, antes de estar en contacto con el componente A

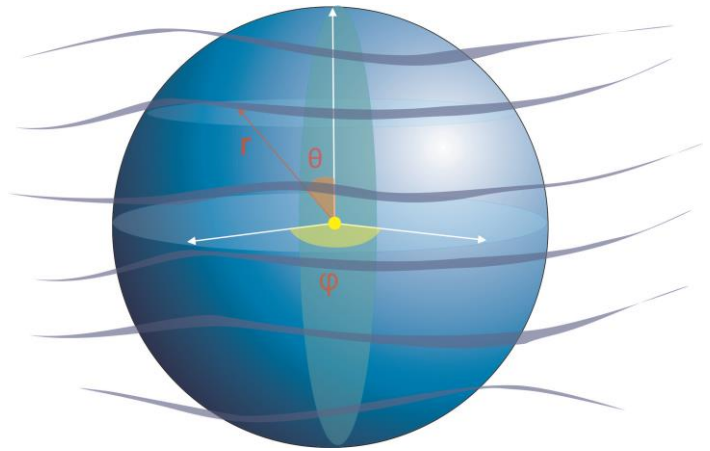


Figura 1.2 Partícula de catalizador en contacto con la corriente gaseosa

2. Definir el volumen de control

Es conveniente analizar el sólido de forma esférica es considerando una pequeña región limitada que sea representativa de toda la esfera. A esta región la llamaremos volumen de control. Las flechas rojas de la figura 2.3 representan el volumen de control.

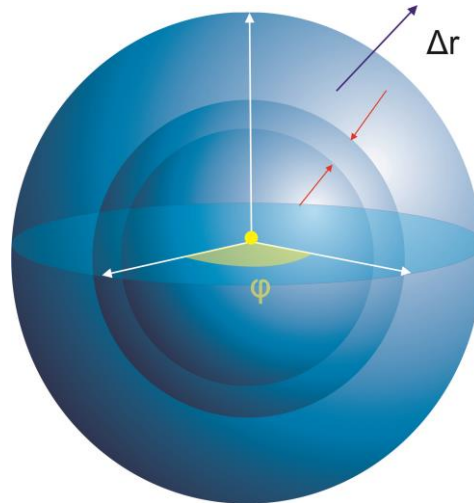


Fig. 2.3 Elemento volumen de control Δr

3. Balance de materia

Los balances de materia, son una aplicación de la ley de conservación de la masa: “La materia no se crea ni se destruye”.

Realizando el balance de materia en estado no-permanente, para la adsorción de un gas en un catalizador de forma esférica cuando no existe resistencia a la transferencia de masa y sin reacción química. Tenemos:

BALANCE DE CORAZA en un elemento de esfera Δr :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Masa que} \\ \text{entra al elemento} \\ \text{de volumen } \Delta V \\ \text{en un intervalo } \Delta t \\ \text{de tiempo} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Masa que} \\ \text{sale del elemento} \\ \text{de volumen } \Delta V \\ \text{en un intervalo } \Delta t \\ \text{de tiempo} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Masa que se acumula} \\ \text{en el elemento de} \\ \text{volumen } \Delta V \text{ en un} \\ \text{intervalo} \\ \text{de tiempo } \Delta t \end{array} \right\}$$

$$\{E\} - \{S\} = \{A\}$$

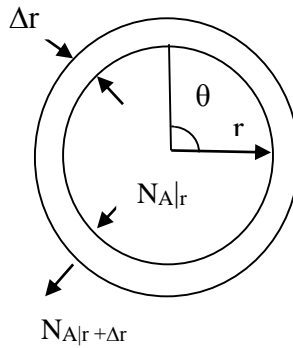


Figura 2.4 Representación de r y Δr dentro de la partícula esférica

Se realizara el balance de masa en estado no estacionario para la especie A, a medida que entra, sale y se acumula en la partícula esférica, de radio interno r y radio externo Δr . El flujo de gas A se difunde en sentido que disminuye r , es decir se difunde de la superficie hacia el centro de la esfera.

Procedimiento matemático

Del balance de masa de A entre r y Δr seria:

$$N_{Ar} \Big|_r - N_{Ar} \Big|_{r+\Delta r} = C_A \Big|_{t+\Delta t} - C_A \Big|_t \quad (2.1)$$

Análisis dimensional

$$N_{Ar} \equiv \frac{\text{mol}}{\text{área} \cdot \text{tiempo}} \quad C_A \equiv \frac{\text{mol}}{\text{volumen}}$$

Multiplicando el primer término de la ecuación 2.1 por el área de sección transversal y el intervalo de tiempo $(4\pi r^2 \Delta t)$ y el segundo término por el volumen del elemento $(4\pi r^2 \Delta r)$. Tenemos la siguiente ecuación:

$$4\pi r^2 \Delta t N_{Ar} \Big|_r - 4\pi r^2 \Delta t N_{Ar} \Big|_{r+\Delta r} = 4\pi r^2 \Delta r C_A \Big|_{t+\Delta t} - 4\pi r^2 \Delta r C_A \Big|_t \quad (2.2)$$

Dividiendo y Reordenando la ecuación 2.1 entre $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r \Delta t$ se obtiene:

$$\frac{-r^2 N_{Ar} \Big|_{r+\Delta r} - r^2 N_{Ar} \Big|_r}{r^2 \Delta r} = \frac{C_A \Big|_{t+\Delta t} - C_A \Big|_t}{\Delta t} \quad (2.3)$$

Ahora aplicamos el límite cuando $\Delta r \rightarrow 0$ y $\Delta t \rightarrow 0$

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{-r^2 N_{Ar} \Big|_{r+\Delta r} - r^2 N_{Ar} \Big|_r}{r^2 \Delta r} = \frac{-1}{r^2} \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{N_{Ar}(r + \Delta r) - N_{Ar}(r)}{\Delta r}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{C_A \Big|_{t+\Delta t} - C_A \Big|_t}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{C_A(t + \Delta t) - C_A(t)}{\Delta t}$$

Dada que las ecuaciones cumplen con la definición de derivada:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx}$$

Se obtiene la siguiente ecuación diferencial para el balance de materia en estado no-permanente y sin reacción química.

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4, estará sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

$$CI_1: \quad t = 0 \quad C_A = C_{A_0} \quad (2.4a)$$

$$CF_1: \quad r = 0 \quad t > 0 \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (2.4b)$$

$$CF_2: \quad r = R \quad t > 0 \quad C_A = C_A^* \quad (2.4c)$$

Introduciendo la Ley de Fick para describir el proceso de transferencia de masa por difusión en el interior de la partícula de catalizador, la cual se describe de la siguiente manera:

$$N_{Ar} = -D_{eff} \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (2.5)$$

Donde D_{eff} , es el coeficiente de difusión efectivo, que engloba, los efectos de porosidad y tortuosidad que se presentan en el interior de la partícula de catalizador.

Sustituyendo la ecuación 2.4 en la ecuación 2.2, se obtiene la siguiente expresión, ecuación que describe el proceso de difusión:

$$D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.6)$$

Ahora, manejando las siguientes variables adimensionales, que nos ayudan a tener una solución más sencilla y para disminuir inestabilidades de la solución de la ecuación:

$$f = \frac{C_A - C_A^*}{C_{A_0} - C_A^*} \quad \text{Concentración Adimensional} \quad (2.6a)$$

$$\theta = \frac{D_{eff} t}{R^2} \quad \text{Tiempo Adimensional} \quad (2.6b)$$

$$\rho = \frac{r}{R} \quad \text{Posición Adimensional} \quad (2.6c)$$

Despejando C_A de (2.6^a) tenemos:

$$C_A = C_A^* + (C_{A0} - C_A^*)f \quad (2.7)$$

La ecuación (2.6) depende de 2 variables, aplicamos regla de la cadena para hacer el cambio de variable

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial C_A}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial C_A}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (2.9)$$

Obteniendo las derivadas de la ecuación (2.8) tenemos;

$$\frac{\partial C_A}{\partial f} = (C_{A0} - C_A^*) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial r} = \frac{1}{R} \quad (2.11)$$

Ahora las de la ecuación (2.9)

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{R^2} \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial f} = (C_{A0} - C_A^*) \quad (2.13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.10) y (2.11) en la ecuación (2.8) se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{C_{A0} - C_A^*}{R} \frac{\partial f}{\partial \rho} \quad (2.14)$$

Sustituimos los valores de la ecuación (2.12) y (2.14) en la ecuación (2.9)

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_{eff} (C_{A0} - C_A^*)}{R^2} \frac{\partial f}{\partial \theta} \quad (2.15)$$

Sustituimos las ecuaciones (2.14) y (2.15) en la ecuación (2.6)

$$\frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{C_A - C_A^*}{R} \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) = \frac{D_{eff}}{R^2} (C_A - C_A^*) \frac{\partial f}{\partial \theta}$$

Recordemos la ecuación $\rho = \frac{r}{R}$ despejamos a r tenemos $r = \rho R$ sustituimos el valor de r y aplicamos regla de la cadena para sustituir $\frac{\partial}{\partial r}$ y agregar el termino de la segunda derivada

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \rho} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \rho}$$

$$\frac{D_{eff}}{R^2 \rho^2} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(R^2 \rho^2 \frac{C_A - C_A^*}{R} \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) = \frac{D_{eff}}{R^2} (C_A - C_A^*) \frac{\partial f}{\partial \theta}$$

Eliminando términos de ambos lados, obtenemos la Ecuación diferencial parcial de segundo orden para el balance de materia, en función de las nuevas variables adimensionales:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho^2 \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial f}{\partial \theta} \quad (2.16)$$

La ecuación anterior está sujeta a las siguientes condiciones iniciales y de frontera ahora en función también de las nuevas variables adimensionales.

$$CI_1: \quad 0 \leq \rho \leq 1 \quad \theta = 0 \quad f = 1 \quad (2.16)$$

$$CF_1: \quad \rho = 0 \quad \theta > 0 \quad \frac{\partial f}{\partial \rho} = 0 \quad (2.16b)$$

$$CF_2: \quad \rho = 1 \quad \theta > 0 \quad f = 0 \quad (2.16c)$$

Capítulo 3.

SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DIFERENCIAL PARCIAL

De acuerdo a la ecuación (2.16) depende de dos variables de ρ y θ escrita de una forma simplificada;

$$f(\theta, \rho) = T(\theta) R(\rho) \quad (3.17)$$

Obtenemos las derivadas parciales con respecto a cada variable:

$$\frac{\partial f}{\partial \rho} = T \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = T' R \quad (3.19)$$

Ahora obtenemos la segunda derivada de la ecuación 3.17

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} = R'' T \quad (3.20)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.18), (2.19) y (2.20) en la ecuación (2.16) obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) = \frac{1}{\rho^2} \left[\rho^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} + 2\rho \frac{\partial f}{\partial \rho} \right] \quad (3.21a)$$

Que al multiplicarla por T , se puede expresar en forma reducida como:

$$\frac{T}{\rho^2} [\rho^2 R'' + 2\rho R'] \quad (3.21b)$$

La ecuación anterior, es la derivada de un producto y esta ecuación es la misma que usamos para el desarrollo, inicialmente escrita como:

$$\frac{T}{\rho^2} \left[\frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) \right] \quad (3.22)$$

Sustituyendo en el lado derecho de la ecuación (3.16) el término $\frac{\partial f}{\partial \theta} = T'R$, e igualando a la ecuación (3.22) tenemos lo siguiente:

$$\frac{T}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) = T'R \quad (3.23)$$

Sabemos que $T'R = \frac{dT}{d\theta} R$ entonces:

$$\frac{T}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) = \frac{dT}{d\theta} R$$

Reordenando términos nos queda

$$\frac{1}{R} \frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) = \frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta}$$

Suponemos que $\frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} = -\lambda^2$ tenemos:

$$\frac{1}{R} \frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) = -\lambda^2 \quad (3.24)$$

Realizando operaciones e igualando a cero tenemos:

$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \lambda^2 \rho^2 R = 0 \quad (3.25)$$

Recordamos que la ecuación $\rho = \frac{r}{R}$ despejamos a $R = \frac{r}{\rho}$ Haciendo el siguiente cambio de variable $R = \frac{\mu}{\rho}$ Se obtiene lo siguiente;

$$\frac{1}{R} \frac{1}{\rho^2} (2\rho R' + \rho^2 R'') = -\lambda^2 \quad (3.26)$$

Sabemos que $R = \frac{\mu}{\rho} \rightarrow u = u(\rho)$ obtenemos ha R' y R'' realizando las operaciones correspondientes y agrupando términos, se obtiene:

$$\frac{\rho}{u} \frac{1}{\rho^2} (\rho u'') = -\lambda^2 \Rightarrow \frac{1}{u\rho} (\rho u'') = -\lambda^2$$

$$\frac{1}{u} (u'') = -\lambda^2 \Rightarrow u'' = -\lambda^2 u$$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \lambda^2 u = 0 \quad (3.30)$$

La ecuación anterior escrita de otra manera, y despejando tenemos:

$$(D^2 + \lambda^2)\mu = 0; \quad D^2 + \lambda^2 = 0; \quad D^2 = -\lambda^2$$

$$D = \pm i \lambda \quad (3.31)$$

La ecuación anterior, es una ecuación diferencial homogénea tiene una solución de Raíces complejas. Dada la ecuación con números complejos de la forma $\lambda \pm i u$ donde $u \neq 0$ entonces la solución general de la ecuación es:

$$y = C_1 e^{\lambda t} \cos ut + C_2 e^{\lambda t} \sen ut$$

Donde C_1 y C_2 son constantes arbitrarias

Resolviendo la ecuación y tomando en cuenta que no tiene la parte real, por tanto $\lambda = 0$

$$\mu(\rho) = A \sen \lambda \rho + B \cos \lambda \rho \quad (3.32)$$

Partimos de la solución tenemos:

$$R(\rho) = \frac{1}{\rho} (A \sen \lambda \rho + B \cos \lambda \rho) \quad (3.33)$$

Regresando a la ecuación (3.17)

$$f(\theta, \rho) = T(\theta) R(\rho)$$

Tomando en cuenta las condiciones a la frontera de las variables adimensionales

$$\rho = 0 \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial \rho} = 0$$

Donde en $\rho = 0$ obtenemos lo siguiente:

$$\frac{\partial f}{\partial \rho} /_{\rho=0} = T(\theta) R'(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad R'(0) = 0$$

Derivando la ecuación (3.33)

$$R' = \left[\frac{A \operatorname{sen}(\lambda \rho)}{\rho} \right]' + \left[\frac{B \cos(\lambda \rho)}{\rho} \right]'$$

Se tiene una división por lo tanto;

$$R' = \frac{1}{\rho} [A\lambda \cos(\lambda \rho) - B\lambda \operatorname{sen}(\lambda \rho)] - \frac{1}{\rho^2} [A \operatorname{sen}(\lambda \rho) - B \cos(\lambda \rho)] \quad (3.34)$$

Evaluamos del lado derecho de la ecuación anterior en $\rho = 0 \rightarrow \frac{\partial f}{\partial \rho} = 0$

$$R'(\rho = 0) = A \operatorname{sen}(\lambda * (0)) + B \cos(\lambda * (0))$$

$$R'(0) = A \operatorname{sen}(0) + B \cos(0)$$

$$R'(0) = A(0) + B(1)$$

$$R'(0) = 0 + B$$

Entonces $B=0$ para que se cumpla $R'(0)=0$

Del lado izquierdo de la ecuación sustituimos el valor de B

$$A\lambda (\cos(\lambda \rho)) - B\lambda (\operatorname{sen}(\lambda \rho))$$

$$A\lambda (\cos(\lambda \rho)) - 0\lambda (\operatorname{sen}(\lambda \rho))$$

$$R'(0) = \frac{1}{\rho} (A\lambda \cos(\lambda \rho)) \quad (3.35)$$

Sustituimos a B=0 en la ecuación (3.33)

$$R(\rho) = \frac{1}{\rho} (A \operatorname{sen} \lambda \rho + B \operatorname{cos} \lambda \rho)$$

$$R(\rho) = \frac{1}{\rho} (A \operatorname{sen} \lambda \rho + 0 \operatorname{cos} \lambda \rho)$$

$$R(\rho) = \frac{1}{\rho} (A \operatorname{sen} \lambda \rho) \quad (3.36)$$

Evalúamos en la ecuación (3.36) la segunda condición $\rho=1, f=0$

$$R(1) = \frac{1}{1} (A \operatorname{sen} \lambda)$$

$$R(1) = A \operatorname{sen} \lambda \quad 0 = A \operatorname{sen} \lambda \quad A \neq 0$$

$$0 = \operatorname{sen}(\lambda) \rightarrow \lambda = \pi n \quad \text{donde } n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots \dots n$$

Recordamos la ecuación (3.24)

$$\frac{1}{R} \frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) = \frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} = -\lambda^2$$

Partiendo del lado derecho de la ecuación anterior, para que solo queden los términos que dependen de θ

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} = -\lambda^2$$

$$\frac{dT}{T} = -\lambda^2 d\theta$$

Se integra ambos lados de la ecuación anterior:

$$\int \frac{dT}{T} = \int -\lambda^2 d\theta$$

$$\ln(T) + C_1 = -\lambda^2 \theta + C_2$$

$$\ln(T) = -\lambda^2 \theta + C_2 - C_1 \quad C_3 = C_2 - C_1$$

$$\ln T = -\lambda^2 \theta + \ln C_3$$

$$\ln T - \ln C_3 = -\lambda^2 \theta \quad \ln \frac{T}{C_3} = -\lambda^2 \theta$$

$$e^{\ln \frac{T}{C_3}} = e^{-\lambda^2 \theta} \quad \frac{T}{C_3} = e^{-\lambda^2 \theta}$$

$$T = C_3 e^{-\lambda^2 \theta} \quad (3.37)$$

Partiendo de la ecuación (3.17)

$$f(\theta, \rho) = T(\theta) R(\rho)$$

Sustituimos la ecuación (3.36) y (3.37) en la ecuación anterior:

$$f(\theta, \rho) = C_3 e^{-\lambda^2 \theta} \frac{1}{\rho} (A \operatorname{sen} \lambda \rho) \quad (3.38)$$

Haciendo una función de sucesiones:

$$f(\theta, \rho) = T_n R_n$$

$$f(\theta, \rho) = C_3 e^{-\lambda^2 n \theta} * \frac{A_n}{\rho} \text{sen}(\lambda_n \rho)$$

$$f(\theta, \rho) = \frac{A_n}{\rho} \text{sen}(\lambda_n \rho) * C_3 e^{-\lambda^2 n \theta}$$

$$f(\theta, \rho) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{A_n \sin \lambda_n \rho}{\rho} e^{-\lambda^2 n \theta} \quad (3.39)$$

Evaluamos la ecuación en la condición $\theta=0, f=1$

$$f(0, \rho) = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} \frac{A_n \text{sen} \lambda_n \rho}{\rho} e^{-\lambda^2 n(0)}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{A_n \text{sen} \lambda_n \rho}{\rho} = 1 \quad (3.40)$$

Desarrollando las series y multiplicando por $\text{sen} \lambda_n \rho$ tenemos;

$$\frac{A_n \text{sen} \lambda_n \rho \text{sen} \lambda_n \rho}{\rho} = \text{sen} \lambda_n \rho$$

$$A_n \text{sen}^2(\lambda_n \rho) = \rho \text{sen} \lambda_n \rho \quad (3.41)$$

Despejamos A_n y aplicando integral de $\rho=0$ y $\rho=1$

$$A_n = \frac{\int_0^1 \rho \operatorname{sen} \lambda_n \rho \, d\rho}{\int_0^1 \operatorname{sen}^2(\lambda_n \rho) \, d\rho} \quad (3.42)$$

Resolviendo la integral de la ecuación (3.42) primero resolvemos la parte de arriba

$$\int_0^1 \rho \operatorname{sen} \lambda_n \rho \, d\rho \quad (3.43)$$

Dada la ecuación se resuelve por el método de integración por partes:

$$\int u \, dv = uv - \int v \, du$$

Donde $u = \rho$ $du = d\rho$ $dv = \operatorname{sen}(\lambda_n \rho)$ $v = -\frac{1}{\lambda_n} \cos(\lambda_n \rho)$

Donde v se obtiene integrando a dv por método de sustitución

$$dv = \operatorname{sen}(\lambda_n \rho)$$

Sea $t = \lambda_n \rho$ entonces $dt = \lambda_n d\rho$ \longrightarrow $\frac{dt}{\lambda_n} = d\rho$

Ahora si sustituye los términos anteriores

$$\int \operatorname{sen}(t) \frac{dt}{\lambda_n}$$

$$\frac{1}{\lambda_n} \int \operatorname{sen}(t) dt \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{\lambda_n} \cos(t)$$

$$v = -\frac{1}{\lambda_n} \cos(\lambda_n \rho)$$

Regresamos a la ecuación (3.43) para resolver la integral

$$= -\rho \frac{1}{\lambda_n} \cos(\lambda_n \rho) - \int_0^1 -\frac{1}{\lambda_n} \cos(\lambda_n \rho) d\rho$$

Para obtener la siguiente expresión:

$$= -\frac{\rho \cos(\lambda_n \rho)|_0^1}{\lambda_n} + \frac{\text{sen}(\lambda_n \rho)|_0^1}{\lambda_n^2}$$

Se multiplica de lado izquierdo de la ecuación por $\frac{\lambda_n}{\lambda_n}$ de esta forma tendremos el mismo denominador:

$$= \frac{-\rho \lambda_n \cos(\lambda_n \rho)|_0^1 + \text{sen}(\lambda_n \rho)|_0^1}{\lambda_n^2}$$

Ahora si evaluamos a ρ de $\rho=0$ hasta $\rho=1$

$$= \frac{-(1) \lambda_n \cos(\lambda_n(1)) + \text{sen}(\lambda_n(1))}{\lambda_n^2} + \frac{(0) \lambda_n \cos(\lambda_n(0)) + \text{sen}(\lambda_n(0))}{\lambda_n^2}$$

Tenemos:

$$\frac{-\lambda_n \cos(\lambda_n) + \text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^2} \quad (3.44)$$

Resolvemos la parte de abajo de la ecuación (3.42)

$$\int_0^1 \text{sen}^2(\lambda_n \rho) d\rho \quad (3.45)$$

Como es una función trigonométrica cuadrática, utilizaremos la siguiente identidad trigonométrica:

$$\text{sen}^2(x) = \frac{1}{2} (1 - \cos(2x))$$

Aplicando la propiedad a la ecuación (3.45)

$$\int_0^1 \frac{1}{2} (1 - \cos(2\lambda_n \rho)) d\rho$$

Resolviendo la integral anterior, se obtiene:

$$\frac{1}{2} \left[\rho \Big|_0^1 - \frac{1}{2\lambda_n} \text{sen}(2\lambda_n \rho) \Big|_0^1 \right]$$

Evaluando de $\rho=0$ hasta $\rho=1$

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{4\lambda_n} \text{sen}(2\lambda_n) \quad (3.46)$$

Sustituimos las ecuaciones (3.44) y (3.46)

$$A_n = \frac{\frac{-\lambda_n \cos(\lambda_n) + \text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^2}}{\frac{1}{2} - \frac{1}{4\lambda_n} \text{sen}(2\lambda_n)}$$

Recordando que el $\text{sen}(\lambda) = 0 \leftrightarrow \lambda = n\pi$ tomando en cuenta esta condición para la ecuación anterior y aplicando la propiedad de Ortogonalidad de las funciones Sen de Fourier tenemos

$$A_n = \frac{\frac{-\lambda_n \cos(n\pi) + \text{sen}(n\pi)}{\lambda_n^2}}{\frac{1}{2} - \frac{1}{4\lambda_n} \text{sen}(2n\pi)}$$

$$A_n = \frac{-\frac{\cos n\pi}{\lambda_n}}{\frac{1}{2}} = -\frac{2 \cos \lambda_n}{\lambda_n} \quad (3.47)$$

Sustituimos el valor de A_n en la ecuación (3.39) obtenemos la solución de la Ecuación diferencial que representa el fenómeno de transferencia de masa por difusión con en una partícula esférica.

$$f(\theta, \rho) = \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{2 \cos \lambda_n \text{sen} \lambda_n \rho}{\lambda_n \rho} e^{-\lambda_n^2 \theta} \quad (3.48)$$

Capítulo 4

OBTENCIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Todas las gráficas que muestran los perfiles de concentración de la especie A en el interior de la partícula de catalizador, se obtuvieron mediante la solución de la ecuación diferencial del modelo propuesto en este estudio. Dicha solución es de la forma:

$$f(\theta, \rho) = \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{2 \cos \lambda_n \operatorname{sen} \lambda_n \rho}{\lambda_n \rho} e^{-\lambda_n^2 \theta}$$

Como se puede observar en la figura 4.1, la concentración del componente A, disminuye a medida que el tiempo transcurre. Así también indica que a medida que nos alejamos de la superficie de la partícula hacia el interior, la variación de la concentración del componente A, se hace cada vez menor. Esto quiere decir que en la superficie de la partícula se alcanzara más rápido la saturación del gas que se está adsorbiendo, mientras que en el interior de la partícula tardara más tiempo en alcanzar la máxima concentración.

La ecuación solución depende de dos variables, la variable ρ representa la profundidad de la esfera, por lo que los valores cercanos a 1 son los que se encuentran próximos a la superficie y los valores cercanos a 0 son los que se encuentran inmediatos al centro.

La variable θ representa el tiempo, dado que es un proceso en estado no estacionario, el gradiente de concentración cambiara a medida que el tiempo transcurre y eso también se puede apreciar en la siguiente figura.

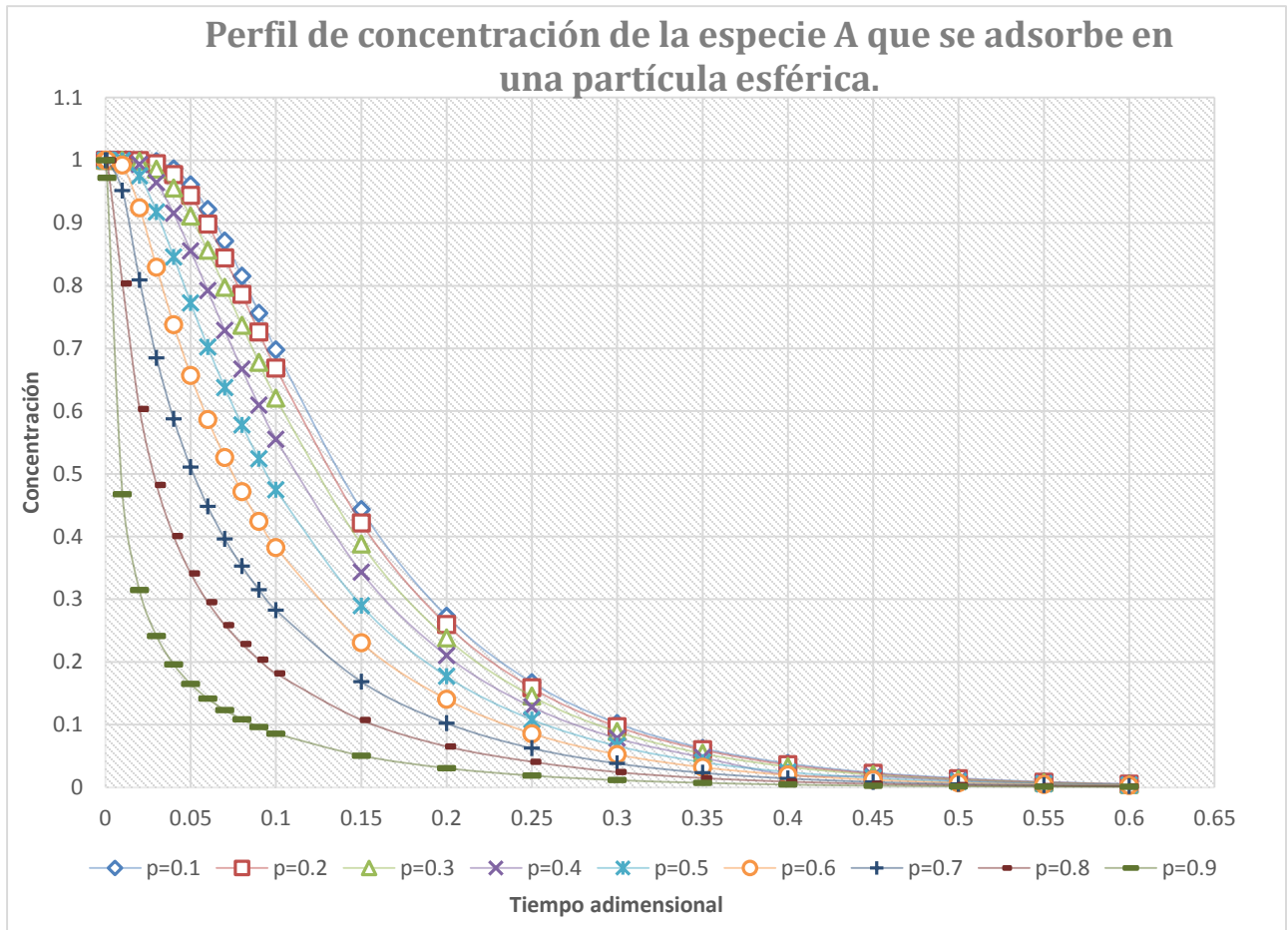


Figura 4.1 Perfiles de concentración para diferentes posiciones dentro de la esfera que se obtuvieron en Excel

Para apreciar mejor la tendencia del perfil de concentración de la especie A que se adsorbe en una partícula esférica, se realizaron las siguientes graficas en 3D donde se graficó concentración, tiempo y posición en un software llamado Matemática, que se obtuvieron a partir del modelo propuesto, esto también con la finalidad de comprobar que los cálculos realizados en Excel fueran correctos, en los anexos se encuentra los comandos del programa Matemática.

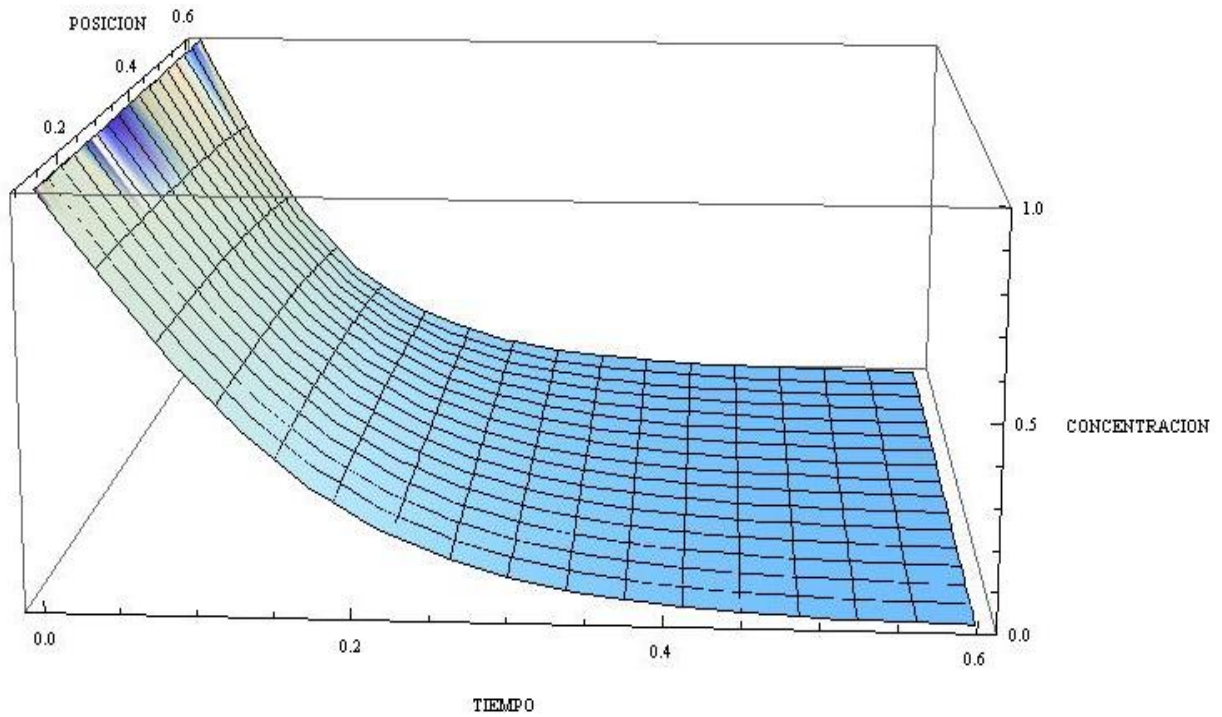


Figura 4.2 Gráfica de superficie del perfil de concentración de la especie A

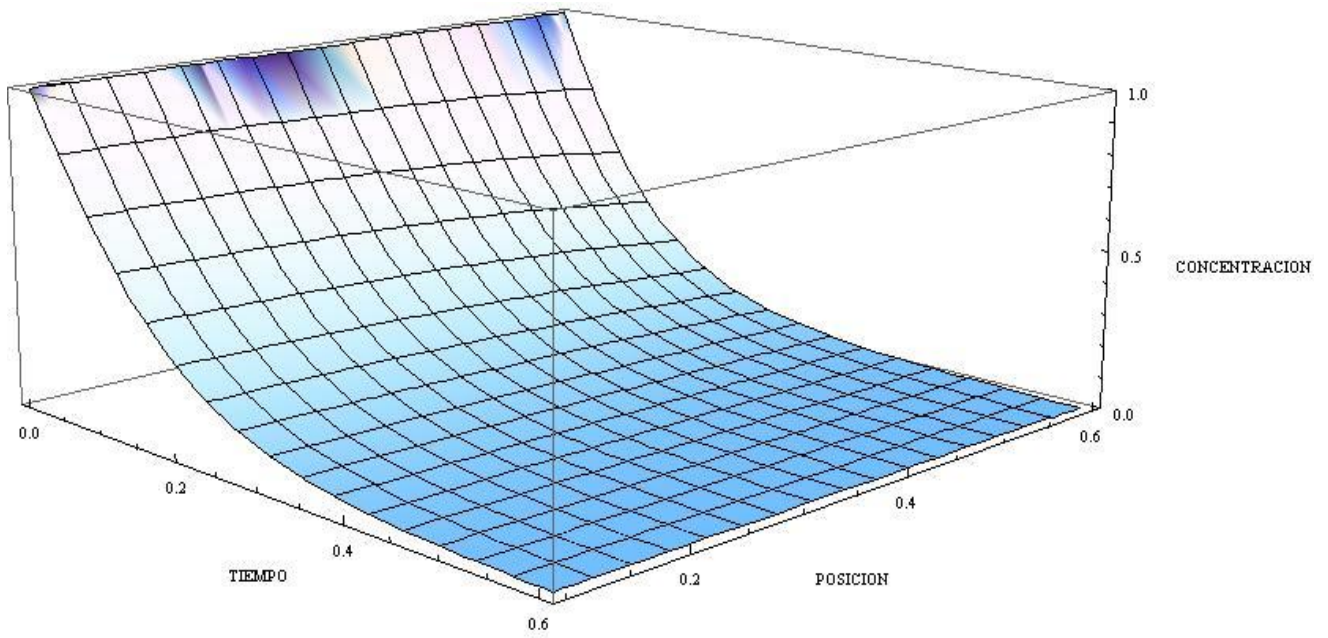


Figura 4.3 Gráfica de superficie del perfil de concentración de la especie A

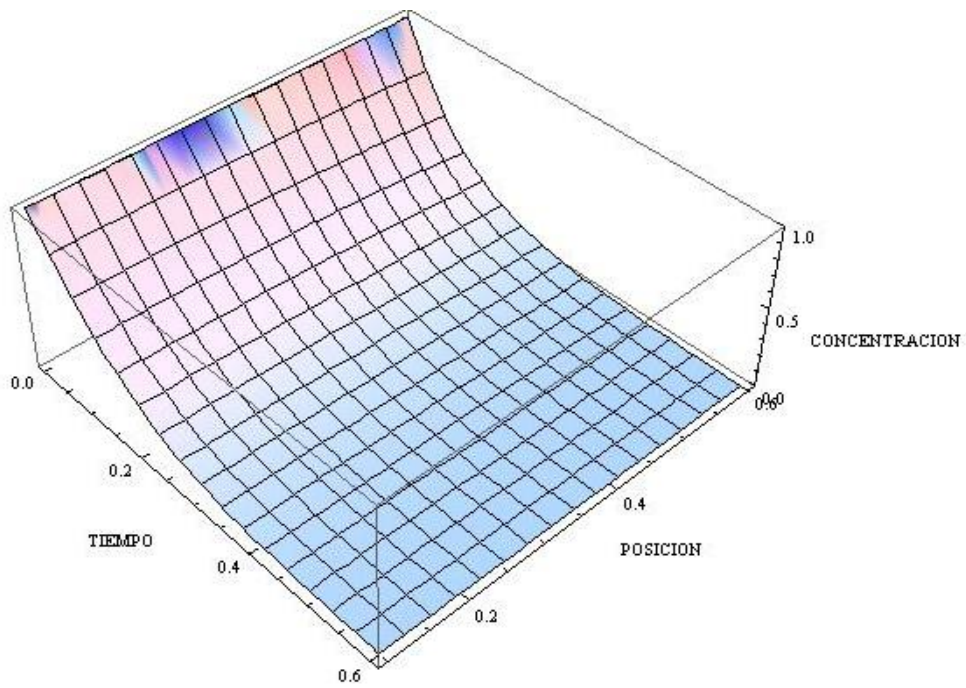


Figura 4.4 Gráfica de superficie del perfil de concentración de la especie A

4.1 PERFIL DE CONCENTRACIÓN DE DATOS BIBLIOGRÁFICOS

Los siguientes datos tomados de la bibliografía se utilizaron para obtener los perfiles de concentración a partir del modelo propuesto. También se calculó el tiempo que tarda el sólido en alcanzar su máxima concentración de gas.

Gas	Sólido	$D_{\text{eff}} \text{ (m}^2\text{/s)}$	T
Etano	Silica gel	5.07×10^{-8}	2.5×10^{-11}
Dióxido de carbono	Granos alúmina	2.33×10^{-6}	3.0×10^{-13}

En la siguiente figura se puede apreciar cómo afecta el valor del coeficiente de difusión en los procesos de transferencia de masa, los puntos rojos de la gráfica representan el perfil de concentración del CO_2 en granos de alúmina y los verdes la del Etano con silica gel, como se puede observar los granos de alúmina llegan más rápido a la saturación y eso se debe a que su coeficiente es más grande que el de Etano con silica gel.

Concentración

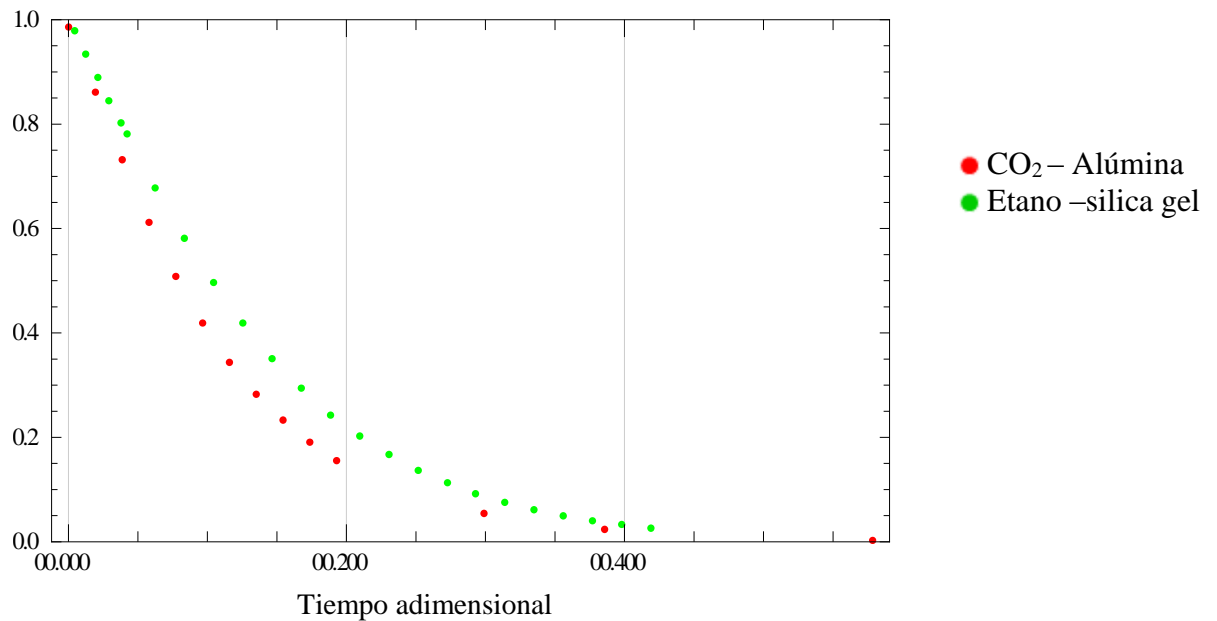


Figura 4.5 Gráficas de perfiles de concentración de CO_2 - alúmina y Etano-silica gel

4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El modelo propuesto es una gran herramienta ya que permite caracterizar el proceso de difusión y el transporte de fluidos a través de un sólido.

La mayoría de los trabajos que existen sobre el tema de difusión incluyen el término de reacción química. Es por ello que se quiso centrar la atención en el tema de difusión sin reacción química, ya que los procesos de adsorción física también tienen una gran aplicación dentro de la ingeniería.

Comparando el modelo propuesto con el modelo de Robert L. Pigfordl "Rate of Diffusion-Controlled Reaction Between a Gas and a Porous Solid Sphere". Se puede observar que en la figura 4.1 y la figura 4.7 tienen la misma tendencia para el perfil de concentración del proceso de difusión de un gas en un sólido poroso.

La siguiente figura muestra el perfil de concentración del SO_2 en CaCO_3 . La tendencia que muestra la gráfica, es que a medida que transcurre el tiempo la concentración de SO_2 en los poros del sólido aumenta.

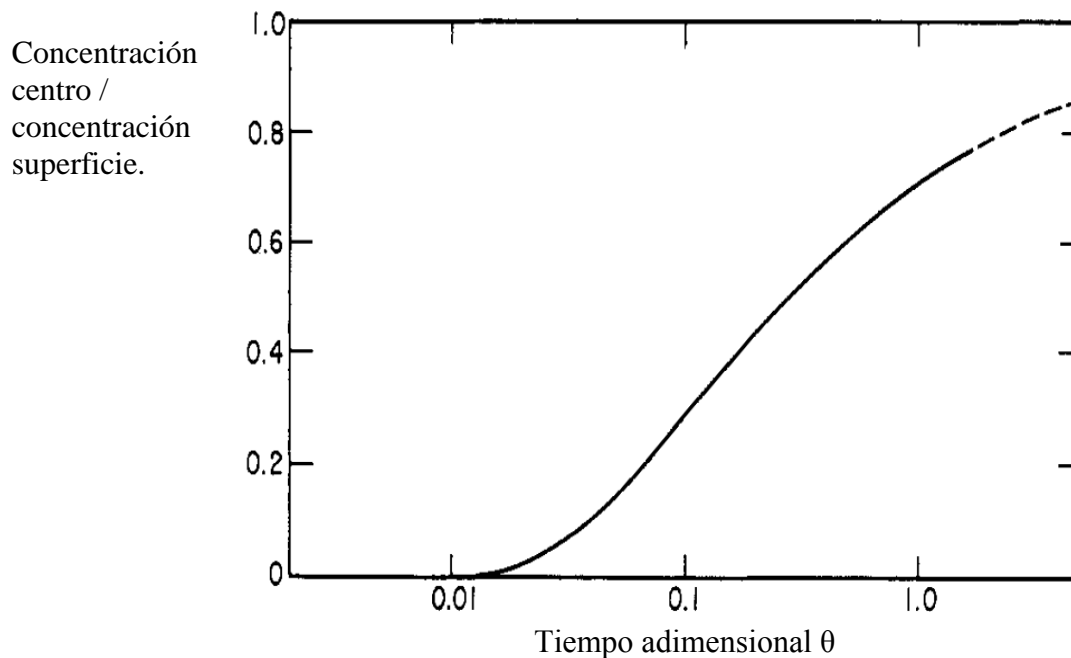


Figura 4.6 Perfil de concentración de SO_2 en CaCO_3

Capítulo 5.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la hipótesis establecida, se comprueba que el coeficiente de difusión de la especie que se transfiere, tiene una influencia directa sobre el proceso de transferencia de masa, ya que a medida que su valor aumenta, los perfiles de concentración disminuyen considerablemente. El valor grande de la difusividad efectiva del componente A, asegura que el componente se transfiere con mayor rapidez en el interior de la partícula sólida.

La ecuación 3.48, es la solución general al problema de adsorción física, y su aplicación puede llevarse a sistemas tales como; la eliminación de humedad que se encuentra en la corriente de salida de un compresor de aire, o en procesos de eliminación de Olor y Color en aguas residuales o potables, mediante lechos empacados con zeolitas, carbón activado, o algunos otros materiales adsorbentes. Si a este modelo se le incluye la parte de reacción química, se puede usar para la simulación de reactores de lecho fijo o empacado experimentales, cuyas aplicaciones puedes ir desde las reacciones de alquilación, hasta las reacciones de Hidrogenación, por mencionar algunos.

Es de gran importancia analizar el efecto del valor del coeficiente de difusión, ya que cuando el coeficiente de difusión aumenta, es posible que se logre en menor tiempo la saturación de la especie A en la partícula del catalizador. Este fenómeno, cobra mayor relevancia, cuando se desea realizar la optimización del proceso de adsorción, y como consecuencia, el incremento de capacidad de producción a nivel industrial. Cuando el coeficiente disminuye, los equipos de investigación en los laboratorios de las universidades o de las empresas, requieren enfocar toda su atención para determinar las causas que pueden incrementar el valor del coeficiente de difusión. Dichos agentes o factores causales pueden ser, condiciones del proceso o las mismas propiedades de material que se utilice como adsorbente o catalizador. Todo ello debe estar encaminado a incrementar la capacidad de producción en el proceso de fabricación. En este caso, sin la necesidad de realizar trabajo experimental, la ecuación 4.38, se puede utilizar para analizar, la causa y efecto que tienen sobre el proceso de adsorción, los diferentes parámetros que se contemplan en el modelo matemático. Dichos resultados son los mostrados en las figuras 4.1 a 4.5, en donde se puede observar la variación de la concentración de la especie A.

Comparando el modelo propuesto con el modelo de Pigfordl, los perfiles de concentración para ambos casos muestran la misma tendencia, ya que a medida que transcurre el tiempo la concentración del gas en los poros del sólido va aumentando.

Podemos concluir con que el modelo propuesto es una excelente herramienta para los procesos de adsorción física.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Centro de Estudios de Ingeniería Química*. (Agosto de 2012). Obtenido de www.cesiq.univalle.edu.com
2. Bird, r. (1992). *Fenomenos de Transporte* . Barcelona : Reverte .
3. Cortes, F. F. (21 de Noviembre de 2010). Modelo Matematico de un refrigerador por adsorcion de metanol en carbón activado. *Universidad Pontificia Bolivariana*, 10.
4. D.Do, D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibrio and Kinetics* . USA.: Imperial Collage .
5. Diprima, b. (2007). *Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera*. México: Limusa Wiley.
6. Fogler, H. S. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Tercera ed.). Prentice Hall.
7. G.Gabriel Aguilar Rios, J. S. (2003). *Fundamentos de Catálisis* . México : Alfaomega .
8. Grajales, R. B. (2003). *Transferencia Molecular de Calor Masa y o Cantidad de Movimiento*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia SEDE Manizales.
9. Himmelblau, d. m. (2002). *Principios basicos y calculos de ingeniería química*. México: Pearson .
10. Ing.Roque Mosciarelli, I. S. (2012). *Universidad Tecnológica Nacional* . Obtenido de Cátedra transferencia de materia .

11. James R. Welty, C. E. (1998). *Fundamentos de transferencia de Momento, Calor y Masa* . México, D.F: Limusa S.A de C.V.
12. Natalia Casis, M. M. (2010). Elaboracion de Membranas Poliméricas Porosa a partir de cristales Coloidales . *Universidad Nacional del Litoral* , 8.
13. Orrego, S. (2007). Caracterización de Materiales sólidos porosos mediante Termoporometria . *Universidad Tecnológica de Pereira ISSN 0122-1701*, 10.
14. Robert I. Pigfordl, G. S. (s.f.). Rate of Diffusion-Controlled Reaction Between a Gas and a Porous Solid Sphere. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 12, No. 1 , 7
15. Rodrigo, R. P. (18 de noviembre de 2011). *Advanced Transport Phenomena I*. Atlantic International University.
16. Smith, J. (1995). *Ingenieria de la Cinetica Quimica* . México: Continental.
17. *Transferencia de Masa*. (s.f.). Obtenido de www.itescam.ed.mx
18. Treybal, R. E. (1998). *Operaciones de Transferencia de Masa 2da Ed.* Mc. Graw-Hill / Interamericana de México, S.A de C.V.
19. Warren L. McCabe, J. C. (1991). *Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica* . Aravaca Madrid: McGraw-Hill.
20. Yunus A. Cengel, A. J. (2007). *Transferencia de Calor y Masa Fundamentos y Aplicaciones*. Mc Graw-Hill / Interamericana editores, S.A de C.V .