

# Propuesta numérica para el cálculo generalizado del factor de efectividad\*

**HERMES A. RANGEL JARA**

**Ing. Químico, M. Sc. I. Q. Profesor Asociado U. N.**

**JORGE E. SPINEL GÓMEZ**

**Ing. Químico. Profesor Asistente U. N.**

**Resumen** El presente trabajo desarrolla y pone a prueba una propuesta numérica de tipo generalizado para calcular el factor de efectividad de una pastilla catalítica. La estrategia numérica se elabora a partir del análisis del sistema acoplado de ecuaciones diferenciales, originado de la aplicación de los principios de conservación de masa y energía a los fenómenos de transferencia de masa, calor y de la reacción química, bajo una condición estable.

Los resultados que se logran son halagadores cuando se comparan con los obtenidos con métodos analíticos o numéricos reportados en la literatura, y lo son más si se tiene en cuenta que la propuesta combina una serie de características que permiten eliminar las restricciones más típicas que están implícitas en dichos métodos. Como consecuencia de ello, la técnica de cálculo asociada puede considerarse como una excelente alternativa para la obtención de factores de efectividad.

Entre las características de la propuesta numérica se pueden destacar las siguientes: a) generalidad -permite el estudio de situaciones isotérmicas o no isotérmicas, admite la consideración de los efectos resultantes de la variación del número de moles, establece procedimientos que facilitan la reevaluación de propiedades termodinámicas y de transporte en la medida que se progresa en el proceso de integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales, es versátil respecto del manejo de expresiones de cinéticas intrínsecas y de las formas geométricas de las pastillas catalíticas y hace factible el empleo de condiciones rigurosas de presión y de temperatura-, b) fácil adaptación algorítmica y c) adecuado comportamiento en relación con los tiempos de computación.

Las aplicaciones que pueden derivarse de su empleo son: análisis de fenómenos de transferencia de masa y calor en la determinación de cinéticas intrínsecas, simulación de reactores químicos catalíticos, selección de formas geométricas de pastillas catalíticas.

---

\* El resumen de este trabajo se publicó en las memorias del xv Congreso Interamericano de Ingeniería Química, el cual se celebró en la ciudad de Caracas en Mayo de 1993.

## INTRODUCCIÓN

Los efectos reductores o aceleradores de la velocidad de una reacción química catalizada por un sólido poroso, originados por los procesos difusionales de masa y calor intrapartícula, generalmente se expresan mediante el **factor de efectividad**, el cual se define como:

$$h = \frac{\text{Velocidad global de reacción para toda la pastilla catalítica}}{\text{Velocidad de la reacción a las condiciones de la superficie}} \quad (1)$$

En condiciones de régimen estacionario, la velocidad global de reacción para la pastilla catalítica puede expresarse en términos del flux molar de un componente activo del sistema de reacción que cruce la superficie externa, de manera que la ecuación del factor de efectividad resulta ser:

$$h = \frac{\text{Flux molar de componente } i \text{ que cruza la superficie externa.} \quad X \quad \text{Superficie externa de la pastilla catalítica.}}{\text{Volumen de la pastilla catalítica.} \quad X \quad \text{Velocidad de reacción volum. del componente } i, \text{ a las condiciones de la superficie.}}$$

Para un sistema reaccionante, caracterizado a nivel de su cinética intrínseca, la obtención del factor de efectividad depende de la solución simultánea de las ecuaciones diferenciales que describen los procesos de transferencia de masa y de calor al interior de la pastilla, en tanto que sólo esta solución conduce a la estimación del flux molar del componente  $i$  que cruza su superficie externa. El desarrollo de métodos rápidos y precisos para calcular el factor de efectividad adquiere alta significación cuando se postula la tarea de diseñar o simular reactores catalíticos heterogéneos, cuando se precisa interpretar resultados experimentales para constituir expresiones de cinética intrínseca o cuando se establecen criterios de selección respecto de formas, tamaños y estructuras internas de pastillas catalíticas. No obstante que para obtener resultados satisfactorios de factores de efectividad existen propuestas que combinan desde presentaciones gráficas (1)(3)(10), que resumen soluciones analíticas, hasta soluciones numéricas de versatilidad diversa (3)(8)(11), en la generalidad de los casos tales métodos de cálculo presentan simplificaciones relativas a las formas geométricas, a los modelos cinéticos (7)(11), a la omisión de los efectos derivados del cambio en el

número de moles durante la reacción, a la constancia de propiedades físicas como la difusividad efectiva y de parámetros como el calor de reacción, a la idealidad de la fase gaseosa y a la no variación de la temperatura. En tales circunstancias, cualquier esfuerzo conducente a remover tales restricciones y, a la vez, a conseguir procedimientos ágiles de cálculo, permitirá mejorar la precisión y obtener, en consecuencia, desempeños más realistas de los procedimientos de cálculo o de los métodos de análisis que requieren el factor de efectividad como parámetro de interés.

Chandra P. Singh (8), en el año de 1985, desarrolló un nuevo procedimiento de cálculo para el factor de efectividad (pastillas esféricas y condición isotérmica), el cual estuvo fundamentado en el análisis de los cambios de signo de la primera y segunda derivadas de la fracción molar de un producto de la reacción, respecto de la posición radial fraccional; desde el punto de vista de la agilidad, puede señalarse que el procedimiento es exitoso. En el presente trabajo, empleando los mismos principios generales que fundamentan el del autor precitado, se extiende el procedimiento al caso no isotérmico, lo cual requiere del desarrollo generalizado de la ecuación diferencial que

representa el proceso de transporte de calor intrapartícula y el establecimiento de su relación de acoplamiento con la ecuación diferencial de transferencia de masa. Asimismo, se generaliza el procedimiento para las tres formas geométricas de pastillas catalíticas más ampliamente utilizadas en los procesos industriales, a saber: esférica, cilíndrica y de tableta. Por otra parte, se consideran los efectos derivados del cambio en el número de moles del sistema reaccionante y se establecen conexiones con módulos de propiedades termodinámicas que permiten corregir desviaciones de la idealidad de la fase gaseosa y reevaluar propiedades físico-químicas y de transporte.

### MODELO MATEMÁTICO DE LA PASTILLA CATALÍTICA.

Para una reacción química representada por:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i C_i = 0 \quad (3)$$

las ecuaciones diferenciales que describen los fenómenos de transferencia de masa y de calor al interior de la pastilla catalítica son:

$$\frac{d^2 x_i}{dz^2} - \frac{m}{(\alpha_i + mx_i)} \left[ \frac{dx_i}{dz} \right]^2 + \frac{ff}{z} \left[ \frac{dx_i}{dz} \right] + \frac{R^2 \left[ \frac{(\alpha_i + mx_i)}{\alpha_i} \right] V_{rv}}{C_m D_{ei}} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d^2 T}{dz^2} - \frac{m C_m D_{ei} C_p}{k_e (\alpha_i + mx_i)} \left\{ \frac{dx_i}{dz} \frac{dT}{dz} + T \frac{d^2 x_i}{dz^2} - \frac{m}{(\alpha_i + mx_i)} T \left[ \frac{dx_i}{dz} \right]^2 + \frac{ff}{z} \left[ \frac{dx_i}{dz} \right] \right\} + \frac{ff}{z} \left[ \frac{dT}{dz} \right] - \frac{R V_{rv} \Delta H}{k_e} = 0 \quad (5)$$

Las ecuaciones anteriores están sujetas a las siguientes condiciones de frontera:

$$\frac{dx_i}{dz} = 0 \quad y \quad \frac{dT}{dz} = 0 \quad \text{en} \quad z = 0 \quad (6)$$

$$x_i = x_{is} \quad y \quad T = T_s \quad \text{en} \quad z = 1 \quad (7)$$

En las ecuaciones (4) y (5)  $m$  representa la variación en el número de moles del sistema reaccionante, según ecuación 8.

$$-m = \sum_{i=1}^n \alpha_i \quad (8)$$

El factor de forma ( $ff$ ) está relacionado con la geometría de la pastilla y recibe los siguientes valores:

- 2 para esferas de radio  $R$ .
- 1 para cilindros de radio  $R$ .
- 0 para tabletas de espesor  $E = 2R$ .
- $z$  representa la distancia fraccional, definida por:

$$z = \frac{r}{R} \quad (9)$$

El acoplamiento de las ecuaciones diferenciales (4) y (5), mediante el término de la velocidad de

reacción, conduce a la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-H) C_m D_{ei} [dx_i / dz]}{k_e (\alpha_i + mx_i)} \left[ \frac{mC_p T}{(-H)} + \alpha_i \right] \quad (10)$$

El factor de efectividad puede determinarse, a partir del gradiente de la composición en la superficie de la pastilla catalítica ( $z = 1$ ), mediante:

$$\eta = \left[ \frac{\alpha_i (ff + 1) c_m D_{ei} (-dx_i / dz)}{R^2 (\alpha_i + mx_i) V_{rv(P_s, T_s, x_{is})}} \right]_{z=1} \quad (11)$$

## DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO.

La fracción molar de un producto de la reacción ( $x_i$ ) experimenta disminución cuando la distancia fraccional ( $z$ ), medida desde el centro de la pastilla catalítica, aumenta, en tanto debe existir una fuerza impulsora que lo transfiera hacia la superficie. En consecuencia:

$$\frac{dx_i}{dz} < 0 \quad \text{para todo } z > 0 \quad (12)$$

y

$$\frac{d^2 x_i}{dz^2} < 0 \quad \text{para } z \geq 0 \quad (13)$$

en razón de la condición de frontera (6), que determina un valor máximo para  $x_i$ , en  $z = 0$ .

Con base en las restricciones impuestas por las ecuaciones (12) y (13) y previa selección de un producto de reacción como especie de referencia sobre la cual se verifica el balance molar, se desarrolla el procedimiento que enseguida se detalla, el cual se ejecuta a través de un programa

de computador:

1. Suministrar información de Presión ( $P_s$ ), Temperatura ( $T_s$ ) y vector de fracciones molares [ $x_{is}$ ] en la superficie externa de la pastilla catalítica.
2. Suministrar la expresión de la cinética intrínseca de la reacción ( $V_{rv} = f(P, T, x_i)$ ).
3. Suministrar la conductividad térmica efectiva ( $k_e$ ).

4. Fijar límites para el factor de efectividad,  $h_1$  y  $h_2$ .

5. Establecer  $h = (h_1 + h_2)/2$ .

6. Calcular  $(dx_i/dz)_{z=1}$ , mediante la ecuación (11).

7. Calcular  $(dT/dz)_{z=1}$ , mediante la ecuación (10).

8. Establecer el número de pasos de integración (NPI) y evaluar el incremento en la pastilla catalítica correspondiente ( $Dz = -1/NPI$ ).

9. Hacer  $x_i = x_{i,s}$  y  $T = T_s$ .

10. Integrar el conjunto de ecuaciones diferenciales entre  $z = 1$  y  $z = 1 - Dz$ , para determinar los valores de  $x_i$ ,  $dx_i/dz$ ,  $d^2x_i/dz^2$ ,  $T$ ,  $dT/dz$  y  $d^2T/dz^2$  en la nueva posición. Se utilizó un método de Runge-Kutta de cuarto orden (2).

11. Examinar el signo de  $dx_i/dz$ ; si resulta positivo, suspender el proceso de integración, hacer  $h_2 = h$  y volver al paso 5. Si resulta negativo, continuar.

12. Examinar el signo de  $d^2x_i/dz^2$ ; si resulta positivo, suspender el proceso de integración, hacer  $h_1 = h$  y volver al paso 5. Si resulta negativo, continuar.

13. Evaluar, con base en los nuevos valores de  $x_i$  y  $T$  y en los balances estequiométricos pertinentes, las nuevas composiciones, tanto de las especies activas del sistema reaccionante, como las de los materiales inertes.

14. Proseguir el proceso de integración con los nuevos valores de  $x_i$ ,  $T$  y sus respectivas derivadas, hasta el momento en que, entre dos reinicializaciones de dicho proceso, y de acuerdo con un criterio previo de error, no se detecten cambios en el valor del factor de efectividad  $h$ .

15. Imprimir resultados: Perfiles de composición y de temperatura y factor de efectividad.

Con el objeto de estimar los parámetros del modelo de la partícula en la medida en que se integran las ecuaciones diferenciales, se configura un módulo de propiedades termodinámicas y de transporte, el cual se acopla de diversas maneras al módulo de la técnica numérica; sus principales características son:

1. Posee una base de datos que contiene información fisicoquímica de componentes puros.

2. Selecciona, de la base de datos, los compuestos (y sus propiedades) que se especifican como participantes del sistema de reacción.

3. Estima propiedades fisicoquímicas de algunos componentes puros cuando no se encuentran relacionadas en la literatura especializada.

4. Utiliza una ecuación de estado cúbica, explícita en la presión, para estimar:

- las desviaciones de entalpías al operar a altas presiones, con el propósito de corregir el calor de

reacción (DH),

- el factor de compresibilidad de la mezcla gaseosa reaccionante, con el fin de calcular su concentración molar ( $C_m$ ),

- la desviación del calor específico de la mezcla gaseosa respecto del estado ideal, con el objeto de determinar el calor específico real ( $C_p$ ) de la mezcla de reacción y, finalmente,

- las fugacidades de las especies activas para calcular la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) la cual, a su vez, permite obtener la velocidad de reacción en cinéticas que están limitadas por la condición de equilibrio.

5. Aplica el Método Mejorado de Memoria (IMM), (6), para encontrar la raíz real de la ecuación cúbica del factor de compresibilidad.

6. Estima la difusividad efectiva ( $D_{ei}$ ) de cada componente activo del sistema de reacción, empleando el modelo de poros paralelo o el bidisperso.

7. Cuando se especifica lo pertinente, las difusividades efectivas y el calor de la reacción pueden introducirse externamente al programa de computador y permanecer constantes durante todo el proceso de simulación. Asimismo, es factible operar el programa omitiendo la variación en el número de moles del sistema de reacción y/o considerando situación isotérmica. Las aplicaciones de las simplificaciones descritas tienen como objetivo establecer comparaciones con modelos de partícula referenciados en la literatura.

## RESULTADOS.

Con el propósito de evaluar el funcionamiento de la técnica numérica, como primer aspecto se consideró el de su validación general. En este sentido, se establecieron comparaciones con resultados analíticos y numéricos que presenta la literatura. Desafortunadamente, el bajo nivel de detalle y las restricciones allí impuestas, obligaron a adecuar el programa de cálculo, de manera que el énfasis se hace en la aplicación del análisis de los signos de la primera y segunda derivadas de la fracción molar, durante la etapa de integración numérica. Como primer caso de comparación se empleó el ejemplo 4.3.6. del texto de Doraiswamy y Sharma (3) en el cual se obtiene, analíticamente, el factor de efectividad de una pastilla catalítica esférica, dentro de la cual se verifica la oxidación del benceno con aire para producir anhídrido maleico, según una expresión cinética de primer orden; como segundo caso de comparación se utilizó el ejemplo 4.5.3, de la misma referencia, en el cual, mediante un procedimiento gráfico -resultante de

una solución numérica para cinéticas del tipo Hougen-Watson- se estudia la reacción de isomerización de buteno normal. En el primer caso, los resultados coinciden en un ciento por ciento; en el segundo caso, se presentan desviaciones que no sobrepasan el uno por ciento. Como tercer caso de comparación, con resultados igualmente satisfactorios, se reconstruyeron algunas zonas de las gráficas generalizadas del Módulo de Thiele (1) (3) (10), bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas, con cinéticas de primer orden.

Como segundo aspecto de la evaluación del desempeño de la propuesta numérica, se consideró la aplicación del programa de cómputo a cuatro sistemas reactivos, a saber:

### 1. Combustión de Hidrógeno (10).

$$P_s = 1.013 \text{ bares}$$

$$T_s = 374 \text{ K}$$

Fraciones molares en la superficie:

$$H_2 = 0.4000$$

$$O_2 = 0.0527$$

$$H_2O = 0.3493$$

$$N_2 = 0.198$$

Ecuación cinética:

$$V_r (\text{mol } O_2 / (\text{gr. cat.})(s)) = 0.327 * P_{O_2}^{0.804} * \exp\{-5230/R_g T\}; \text{ con } P_{O_2} (\text{atm})$$

Modelo de poro : bidisperso.

Conductividad térmica efectiva =

$$6.9 * 10^{-6} \text{ KJ}/(s)(cm)(K)$$

Densidad de la partícula catalítica =

$$0.0602 \text{ gr. cat}/cm^3$$

Radio característico (según geometría) =

$$0.45 \text{ cms.}$$

### 2. Isomerización de n-buteno a i-buteno (3).

$$P_s = 1.013 \text{ bares}$$

$$T_s = 638 \text{ K}$$

Fraciones molares en la superficie:

$$n-C_4H_8 = 1.00$$

$$i-C_4H_8 = 0.00$$

Ecuación cinética:

$$V_r (\text{mol } n-C_4H_8 / (\text{hr})(\text{gr. cat.})) = 0.74 * 10^{-3} * P_{n-C_4H_8} / (1 - 0.38 * P_{n-C_4H_8}),$$

en donde  $P_{n-C_4H_8}$  está en atmósferas.

Modelo de poro : bidisperso.

Conductividad térmica efectiva =

$$1.55 * 10^{-6} \text{ KJ}/(s)(cm)(K)$$

Densidad de la partícula catalítica =

$$1.2 \text{ gr. cat.}/cm^3$$

Radio característico (según geometría) =

$$0.635 \text{ cms.}$$

### 3. Síntesis del amoníaco (8)(9).

$$P_s = 238 \text{ bares}$$

$$T_s = 723 \text{ K}$$

Fraciones molares en la superficie:

$$N_2 = 0.196$$

$$H_2 = 0.651$$

$$NH_3 = 0.032$$

$$CH_4 = 0.074$$

$$Ar = 0.047$$

Ecuación cinética:

$$V_r (\text{kgmol } NH_3 / (\text{hr})(m^3)) = \exp\{33.8776 - 163415/R_g T\}$$

$$* [K_{eq}^{2*} f_{N_2} (f_{H_2}^3 / f_{NH_3}^2)^{0.55} - (f_{NH_3}^2 / f_{H_2}^3)^{0.45}]$$

donde  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio y  $f_i$  es la fugacidad de la especie i.

Modelo de poro: bidisperso.

Conductividad térmica efectiva =

$$6.59 * 10^{-6} = \text{KJ}/(s)(cm)(K).$$

Porosidad de la pastilla catalítica (e) = 0.4

Radio característico (según geometría) = 0.3 cms.

### 4. Síntesis del metanol (4).

$$P_s = 257.3 \text{ bares}$$

$$T_s = 623 \text{ K}$$

Fraciones molares en la superficie:

$$CO = 0.1121$$

$$H_2 = 0.6546$$

$$CH_3OH = 0.0011$$

$$CO_2 = 0.016$$

$$H_2O = 0.0015$$

$$CH_4 = 0.1375$$

$$N_2 = 0.072$$

Ecuación cinética:

$$V_r [\text{Kgmol CH}_3\text{OH} / (\text{hr})(\text{Kg. cat})] = \{2.68 \cdot 10^{9*} \exp [-18400 / T_s] \cdot \{f_{\text{CO}}(f_{\text{H}_2})^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{\text{eq}}\} / \{1 + 0.069 \cdot f_{\text{CO}} + 6.19 \cdot 10^{-8*} \exp [6610 / T_s] \cdot f_{\text{H}_2}\}^3$$

Modelo de poro : paralelo.

Conductividad térmica efectiva =  
 $1.55 \cdot 10^{-6} \text{ KJ}/(\text{s})(\text{cm})(\text{K})$

Porosidad de la pastilla catalítica (e) = 0.5

Radio característico (según geometría) =  
 0.05 cms.

Los cuatro casos de estudio seleccionados se analizaron según:

### EFFECTO DEL ERROR SOBRE EL FACTOR DE EFECTIVIDAD (H) :

Como quiera que el procedimiento numérico aplicado examina la variación que experimenta el factor de efectividad entre dos reinicializaciones del proceso de integración, es necesario, con el fin de suspender el trámite iterativo, establecer un error, que una vez satisfecho, permita generar los resultados relativos al propio factor de efectividad

y a los perfiles de composición y de temperatura. El error está definido por:

$$\text{Error} = h_j - h_{j-1},$$

donde j representa el número de reinicializaciones que se han verificado del proceso de integración.

En la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos para el factor de efectividad en función del error y para cada caso de estudio. En todos las aplicaciones, las especificaciones de las reacciones fueron las señaladas arriba; el Número de Pasos de Integración (N.P.I.) utilizado fue de 20.

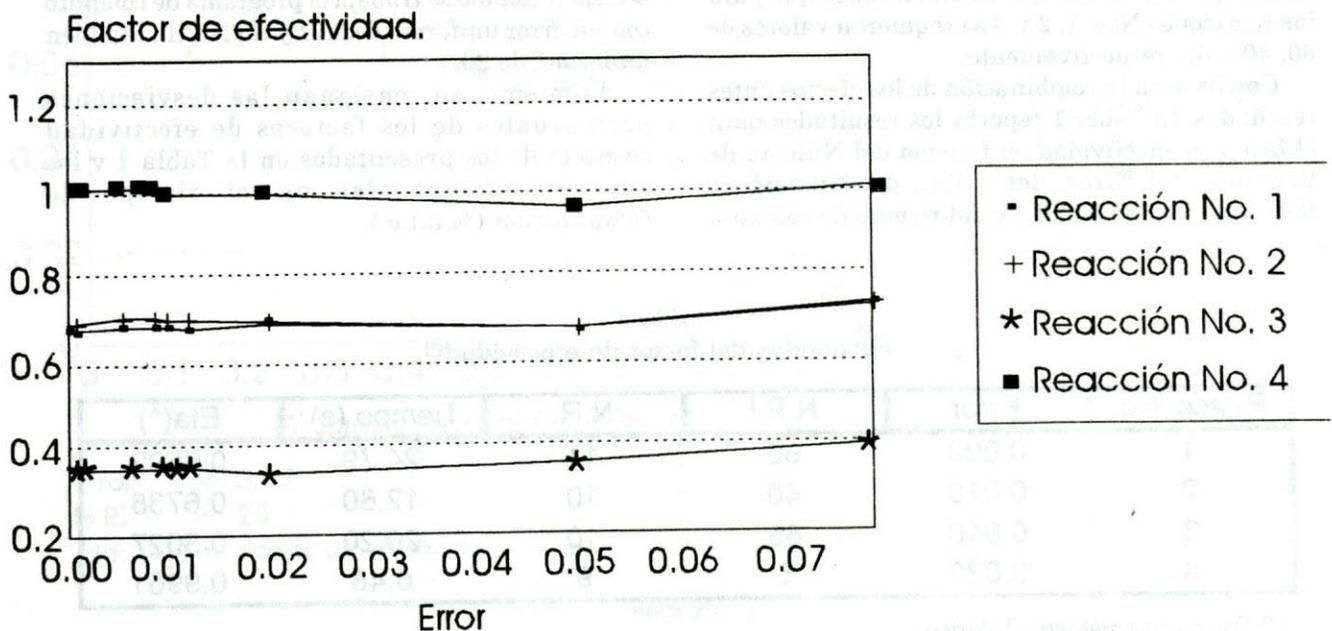
Como puede observarse, errores comprendidos entre 0.009 y 0.02 brindan los límites por encima de los cuales en los valores de los factores de efectividad se detectan variaciones respecto del valor uniforme que se alcanza con errores más pequeños. Un error de 0.009 genera once reinicializaciones del proceso de integración, mientras que un error de 0.02 produce solo nueve.

### EFFECTO DEL N.P.I. SOBRE EL FACTOR DE EFECTIVIDAD:

Con base en los errores límites de cada reacción, la Figura 2 presenta el efecto que tiene sobre el factor

FIGURA 1.

Efecto del error sobre el factor de efectividad. Pastilla catalítica esférica. N.P.I. (\*) = 20



(\*) N.P.I.: Número de pasos de integración = 20



**Tabla 2.**  
Factores de efectividad a Error y N.P.I. uniformes.(#)

Reacción No.	Eta	Tiempo (s)	% desv. Eta	% a.t.c.
1	0.6787	9.42	2.95	163.16
2	0.6934	7.04	2.90	78.98
3	0.3418	8.13	12.90	148.46
4	0.9961	18.10	0.00	-179.32

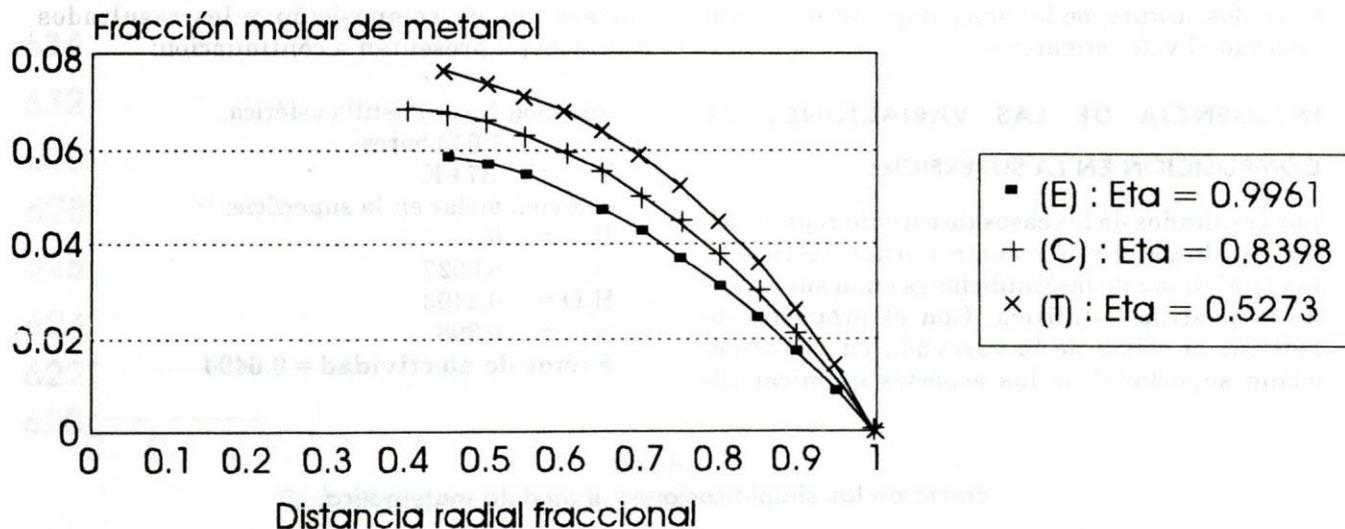
(#) Error = 0.01  
N.P.I. = 20.

**EFFECTO DE LA FORMA GEOMÉTRICA SOBRE EL FACTOR DE EFECTIVIDAD:**

En las Figuras 3 y 4 se representan, respectivamente, los resultados de los perfiles de composición y de temperatura logrados para la Reacción No.4, así como los factores de efectividad asociados, para tres formas geométricas de la pastilla catalítica. Todas estas representaciones tienen como elementos comunes las condiciones en la superficie de la pastilla, las características del modelo de poro y los radios característicos, según la geometría empleada.

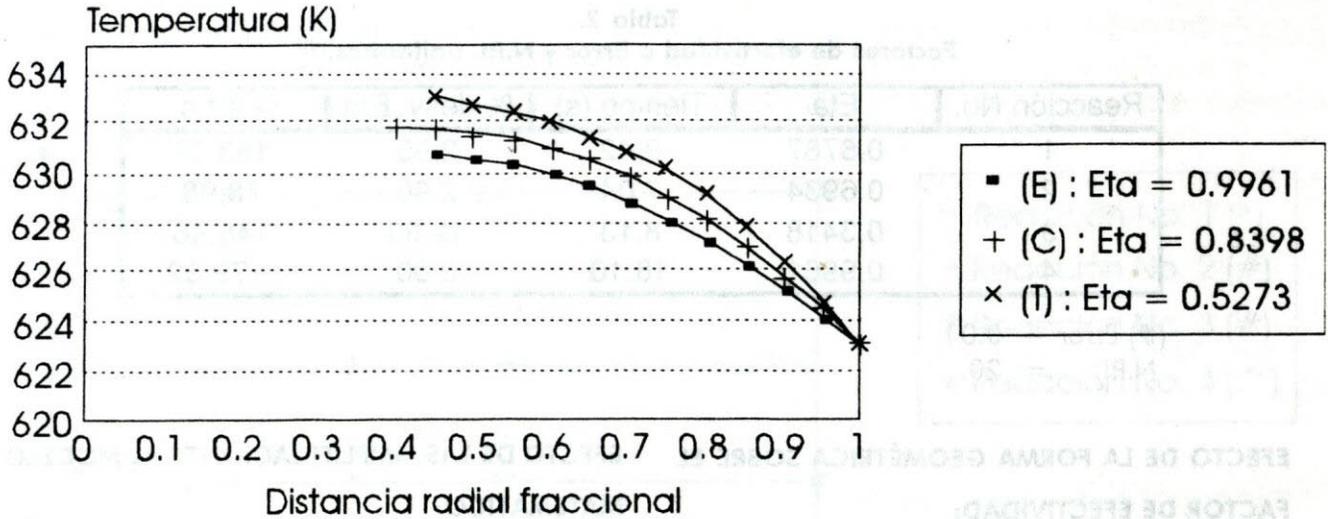
**EFFECTO DE LAS SIMPLIFICACIONES AL MODELO MATEMÁTICO:**

En la Figura 4 y la Figura 5 se revela el contraste entre los resultados obtenidos empleando el modelo matemático de la partícula desarrollado en este trabajo («Riguroso») y los encontrados cuando el modelo matemático se restringe en dos sentidos: a) Despreciando el cambio en el número de moles ( $m = 0$ ) y manteniendo constantes tanto las difusividades efectivas de las diferentes especies químicas activas como el calor de reacción («Simplificado») y b) Desestimando las ecuaciones



Error = 0.02  
N.P.I. = 20  
Eta: = Factor de efectividad.

**FIGURA 3.**  
Efecto de la forma geométrica. Perfiles de composición.  
Reacción No. 4. Esfera (E). Cilindro (C) Tableta (T)



Error = 0.02  
 Número de pasos de Integración = 20  
 Eta: = Factor de efectividad.

**FIGURA 4.**  
**Efecto de la forma geométrica. Perfiles de composición.**  
**Reacción No. 4. Esfera (E). Cilindro (C) Tableta (T)**

diferenciales relacionadas con el balance de calor («Caso isotérmico»).

En la Tabla 3 se reportan los resultados del factor de efectividad para los dos casos antes caracterizados, junto con los porcentajes de desviación respecto al valor «riguroso».

**INFLUENCIA DE LAS VARIACIONES DE COMPOSICIÓN EN LA SUPERFICIE:**

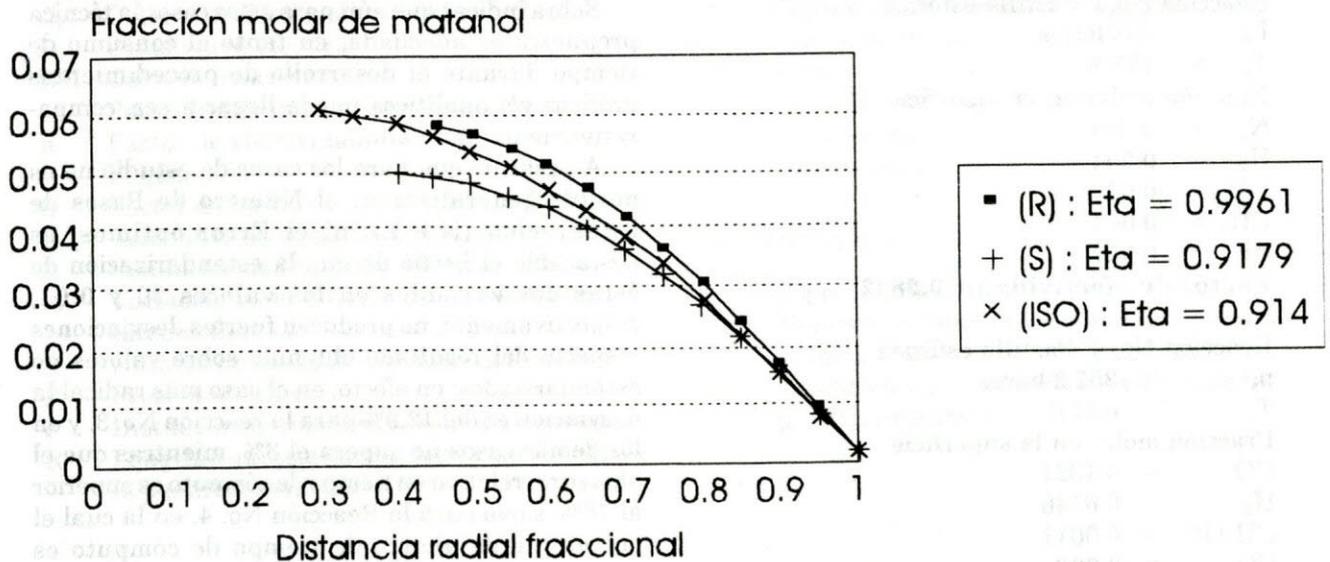
Los resultados de los casos de estudio reportados hasta ahora, tienen como característica la invariabilidad de las condiciones en la superficie de la pastilla catalítica. Con el propósito de mostrar el efecto de la variación en la composición superficial de las especies químicas di-

ferentes a aquella con respecto a la cual se trabaja el balance molar en la ecuación diferencial, se aplicó el programa de cómputo a las reacciones de estudio No. 1, No.3 y No.4. Las variaciones de composición y los resultados asociados se presentan a continuación:

**Reacción No.1: Pastilla esférica.**  
 $P_s = 1.013$  bares  
 $T_s = 374$  K  
 Fracción molar en la superficie:  
 $H_2 = 0.3$   
 $O_2 = 0.0527$   
 $H_2O = 0.2493$   
 $N_2 = 0.398$   
**Factor de efectividad = 0.6494**

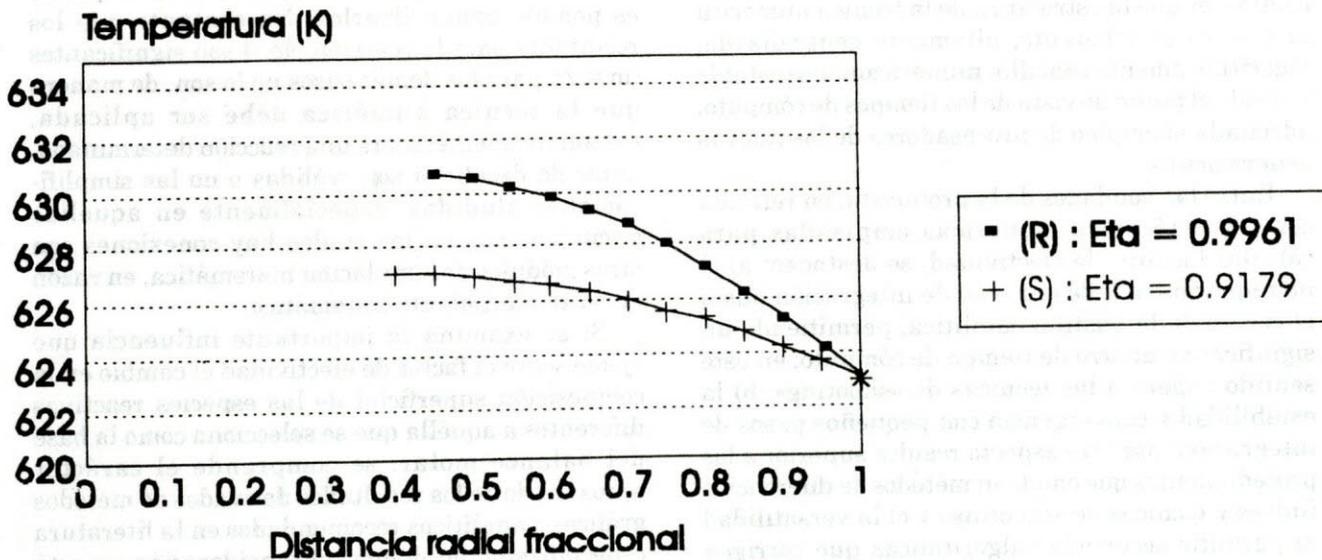
**Tabla 3.**  
**Efecto de las simplificaciones al modelo matemático.**

Reacción No.	Caso Simplificado		Caso isotérmico	
	Eta	% desv. Eta	Eta	% desv. Eta
1	0.6592	0.00	0.6641	0.70
2	0.6738	0.00	0.6797	0.87
3	0.3027	0.00	0.3047	0.66
4	0.9179	7.85	0.9140	8.24



Condiciones semejantes en la superficie (ISO) : Caso isotérmico  
 (R) : "Riguroso" Error : 0.02  
 (S) : "Simplificado" N.P.I. : 20

**Figura 5.**  
 Comparación con resultados de modelos "Simplificados".  
 Reacción No. 4. Pastillacatalítica esférica. Perfiles de composición.



Condiciones semejantes en la superficie (ISO) : Caso isotérmico  
 (R) : "Riguroso" Error : 0.02  
 (S) : "Simplificado" N.P.I. : 20

**FIGURA 6.**  
 Comparación con resultados de modelos "Simplificados".  
 Reacción No. 4. Pastillacatalítica esférica. Perfiles de composición.

**Reacción No.3: Pastilla esférica.**

$$P_s = 238 \text{ bares}$$

$$T_s = 723 \text{ K}$$

Fracción molar en la superficie:

$$N_2 = 0.296$$

$$H_2 = 0.551$$

$$NH_3 = 0.032$$

$$CH_4 = 0.064$$

$$Ar = 0.057$$

**Factor de efectividad = 0.2832**

**Reacción No. 4: Pastilla esférica.**

$$p_s = 257.3 \text{ bares}$$

$$T_s = 623 \text{ K}$$

Fracción molar en la superficie:

$$CO = 0.1321$$

$$H_2 = 0.6746$$

$$CH_3OH = 0.0011$$

$$CO_2 = 0.006$$

$$H_2O = 0.0115$$

$$CH_4 = 0.1175$$

$$N_2 = 0.0572$$

**Factor de efectividad = 1.1133**

**CONCLUSIONES**

Los resultados del numeral anterior permiten establecer que la estructura de la técnica numérica propuesta es coherente, altamente generalizada, algorítmicamente sencilla, numéricamente estable y, desde el punto de vista de los tiempos de cómputo, adecuada al empleo de procesadores de las nuevas generaciones.

Entre las bondades de la propuesta, en relación con otras técnicas numéricas empleadas para calcular factores de efectividad, se destacan: a) el no requerimiento de procesos de integración hasta el centro de la pastilla catalítica, permitiendo un significativo ahorro de tiempo de cómputo; en este sentido supera a las técnicas de «shooting», b) la estabilidad y convergencia con pequeños pasos de integración; por este aspecto resulta superior a los procedimientos que emplean métodos de diferencias finitas y técnicas de «shooting» y c) la versatilidad al permitir secuencias algorítmicas que corrigen punto a punto las propiedades físicas y de transporte; por este aspecto, supera a los procedimientos que utilizan métodos de colocación ortogonal.

Las posibilidades de comparación con procedimientos analíticos prácticamente se limitan a cinéticas de alta sencillez y en circunstancias en que varias simplificaciones al modelamiento de la pastilla catalítica están presentes.

Sobra indicar que aún para estos casos la técnica propuesta es adecuada, en tanto el consumo de tiempo durante el desarrollo de procedimientos gráficos y/o analíticos puede llegar a ser, comparativamente, muy alto.

A pesar de que para los casos de estudio no es posible generalizar ni el Número de Pasos de Integración (N.P.I.), ni el Error óptimos, es destacable el hecho de que la estandarización de éstas dos variables en los valores 20 y 0.01, respectivamente, no producen fuertes desviaciones respecto del resultado obtenido sobre valores no estandarizados; en efecto, en el caso más radical la desviación es del 12.9% para la reacción No. 3. y en los demás casos no supera el 3%, mientras que el ahorro correlativo en tiempo de cómputo es superior al 78%, salvo para la Reacción No. 4, en la cual el porcentaje de ahorro de tiempo de cómputo es negativo, pero sobre la base de tiempos absolutos más pequeños.

Los resultados alcanzados para las diferentes geometrías de pastillas catalíticas, a pesar de ser relativos enteramente a las condiciones impuestas en la superficie externa, invariablemente, están en plena concordancia con los resultados esperados.

Con relación a los efectos significantes o no sobre el factor de efectividad, de las situaciones denominadas simplificadas, puede decirse que no es posible generalizarlos. No obstante que los resultados para la reacción No. 4 son significantes ( $m = 2$ ), para los demás casos no lo son, de manera que la técnica numérica debe ser aplicada, exhaustivamente, sobre una reacción determinada, antes de decidir si son válidas o no las simplificaciones aludidas, especialmente en aquellas circunstancias en las cuales hay conexiones con otros módulos de simulación matemática, en razón de su requerimiento sistemático.

Si se examina la importante influencia que ejerce sobre el factor de efectividad el cambio en la composición superficial de las especies reactivas diferentes a aquella que se selecciona como la base del balance molar, se comprende el carácter aproximado de los resultados derivados de métodos gráficos o analíticos recomendados en la literatura especializada, en donde tal consideración no está nunca presente.

**NOMENCLATURA**

- $a_i$  Coeficiente estequiométrico.
- C Especie química activa en la reacción.
- $C_m$  Concentración molar del gas.

$C_p$  Calor específico molar del gas.  
 $D_e$  Difusividad efectiva.  
 $DH$  Calor de reacción.  
 $e$  Porosidad de la pastilla catalítica.  
 $h$  Factor de efectividad.  
 $f$  Fugacidad.  
 $ff$  Factor de forma de la pastilla catalítica.  
 $K_{eq}$  Constante de equilibrio de reacción.  
 $k_e$  Conductividad térmica efectiva.  
 $m$  Variación en el número de moles según estequiometría.  
 $n$  Número de especies químicas activas.  
 $P$  Presión absoluta.  
 $r$  Distancia característica, según geometría.  
 $R$  Longitud característica, según geometría de la pastilla catalítica.

$R_g$  Constante universal de los gases.  
 $T$  Temperatura absoluta.  
 $V_r$  Velocidad de reacción.  
 $V_{rv}$  Velocidad de reacción volumétrica.  
 $x$  Fracción molar.  
 $z$  Radio característico fraccional.

**SUBÍNDICES:**

$i$  Especie química  $i$ .  
 $j$  Número de reinicialización del proceso de integración.  
 $s$  Condición en la superficie externa de la pastilla catalítica.

# BIBLIOGRAFÍA

1. Bird, B., Stewart, W., Lightfoot. Fenómenos de transporte. Ed. Reverté. Barcelona, 1982.
2. Constantinides, A. Applied numerical methods with personal computers. McGraw-Hill Book Co., 1988.
3. Doraiswamy, L., Sharma, M. Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design. John Wiley & Sons, 1984.
4. Rangel, H. Modelo matemático de un reactor de lecho fijo para la producción de metanol a partir del gas de síntesis. Tesis de Magister. Universidad Nacional de Colombia. Posgrado de Ingeniería Química, 1990.
5. Reid, R., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Book Co. Fourth Edition. 1987.
6. Shacham, M. An improved memory method for the solution of a nonlinear equation. Chem. Eng. Sc. 44, p. 1495. 1989.
7. Shah, P.M., Shyam, R., Davidson, B. Analysis of nonisothermal effectiveness factor using a generalized Langmuir-Hinshelwood rate expressions. Journal of catalysis, vol. 26, 432, 1972.
8. Singh, C.P. A generalized method for calculating effectiveness factor. Chem. Eng. Sc., vol. 40, 2375, 1985.
9. Singh, C.P., Saraf, D.N. Simulation of ammonia synthesis reactors. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 18, 364-370, 1979.
10. Smith, J.M. Chemical engineering kinetics. McGraw-Hill Book Co. Third Edition. 1981.
11. Wong, S., Szepe, S. Effectiveness factors for the general nonisothermal case of bimolecular Langmuir-Hinshelwood kinetics. Chem. Eng. Sc., vol 37, 1629, 1982.