



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**MODELAMIENTO TRIDIMENSIONAL DE
REACTORES CATALÍTICOS CON MEMBRANAS
E INTERCAMBIO DE CALOR**

POR

ARMANDO RAMÍREZ SERRANO

TESIS

**PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

CELAYA, GUANAJUATO, OCTUBRE 2007

DEDICATORIAS

Georgina:

Te estaré siempre agradecido por tu inmenso amor, tu paciencia y confianza que me tuviste para realizar este proyecto.

A mis hijos Jorge y Bianca:

Ustedes son parte de mi vida, les agradezco el apoyo y el tiempo que me permitieron para estudiar. El camino para llegar a la culminación de sus sueños llegará con el esfuerzo, entusiasmo y amor que aplican en todas sus actividades; gracias por enseñarme a amarlos y andar esos caminos.

Con mucho cariño y amor a mi madre y a la señora Georgina.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el gran apoyo que me brindó el Dr. Fernando Tiscareño Lechuga, un excelente dirigente, y por la confianza depositada en mí para realizar este proyecto de investigación y de motivarme para incurrir en la música.

Agradecimientos extendidos al Dr. J. Alberto Ochoa Tapía por sus excelentes consejos y críticas al proyecto, al Dr. Pedro Quintana por su apoyo incondicional en la parte académica, al Dr. Alejandro Estrada Baltazar y Dr. Arturo Jiménez por sus críticas y observaciones muy acertadas que sirvieron para mejorar notablemente este trabajo. Al Dr. Gustavo Iglesias por su ayuda en la búsqueda de referencias y al cuerpo docente que participó en mi formación académica que compartieron conocimientos y experiencias, ampliar nuestros horizontes y madurar profesionalmente. Además de compartir momentos muy agradables en la parte académica como la deportiva y musical.

A Enedino Zempoaltecatl quien me apoyó en forma extraordinaria en la búsqueda de referencias, motivarme para escribir en Latex y de la gran ayuda en la programación literaria. Además de compartir el espacio de trabajo y disfrutar agradablemente las jornadas de investigación.

A mis compañeros de generación que en todo momento compartimos experiencias y me ayudaron a alcanzar esta meta, a Juan Cambero, Jesús Raúl Lugo, Hugo Álvarez, Manuel Cervantes y Enedino Zempoaltecatl que compartimos un buen tiempo nuestras alegrías, tristezas, apuros y desvelos, acuerdos y desacuerdos, pero siempre manteniendo en alto nuestra amistad.

También agradezco a mis compañeros de otras generaciones que me brindaron siempre su amistad a Erick y Judith, Omar, Ma. Guadalupe Felix, Sergio Frausto, Linda, Marycela Saucedo, José Luis, Adriana, Alex Benitez, Alejandra y Rafael, David, Luis Mario, Paco, Fabricio, Christian, Arturo, Carlos y Erika. Agradezco de manera especial a Enrique, David y Horacio por ser unos excelentes compañeros y amigos.

Agradecimientos sinceros al staff del departamento de Ingeniería Química por las atenciones que tuvieron conmigo Claudia Rodríguez, Irma Arellano y Julia Moreno.

Un reconocimiento muy especial a una amiga de muchos años, Milka Escamilla, siempre con la disponibilidad de ayudar incondicionalmente. Con aprecio a Rubén Vásquez Medrano y Ciro Humberto Ortiz.

Agradezco a todos mis compañeros de la Facultad de Química de la UAEM que siempre me apoyaron para para alcanzar esta meta, de todo corazón muchas gracias.

Con cariño a mis hermanos y cuñados(as) por el constante apoyo brindado durante esta etapa de mi vida. A mi hermana Irene y Eduardo por estar siempre al pendiente de mis estudios y de mi familia.

Un reconocimiento muy especial a Luz María Solís Segura, Rafael López Castañares y Oscar Olea por su apoyo incondicional y moral durante todo el tiempo que duró este proyecto doctoral.

A la Universidad Autónoma del Estado de México por darme la oportunidad de alcanzar esta meta para la formación de recursos humanos y al M. en C. Jesús Pastor Medrano por su gran apoyo para la realización de este proyecto doctoral.

Agradezco a Conacyt por la beca otorgada para el desarrollo de este proyecto de investigación.

MODELAMIENTO TRIDIMENSIONAL DE REACTORES CATALÍTICOS CON MEMBRANAS E INTERCAMBIO DE CALOR

Armando Ramírez Serrano

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Resumen

La globalización de los mercados ha conllevado a la reducción de los márgenes de utilidad para ciertos procesos químicos, los cuales dependen de la selección cuidadosa de las variables de operación y del propio diseño de equipo. En sistemas con reacciones múltiples, el compromiso que frecuentemente acompaña a la relación entre la selectividad y la conversión puede tener regiones de operación muy estrechas en los que el proceso sea rentable. El desarrollo de nuevas tecnologías y sus aplicaciones hace imprescindible la optimización de los propios procesos para lograr mantenerse competitivos en el mercado y alcanzar márgenes de utilidad atractivos para los inversionistas.

El objetivo de este trabajo es desarrollar modelos de reactores catalíticos que incluyan en su configuración membranas y tubos de intercambio de calor. La configuración del reactor en cuestión es similar a la de un intercambiador de calor, donde el catalizador se encuentra empacado por el lado de la coraza y donde algunos de los tubos son para transferencia de calor mientras que otros son para transferencia de masa (membranas). Las membranas tienen la función de dosificar la alimentación de reactores mientras que los tubos buscan mantener las temperaturas en condiciones favorables. El planteamiento considera que la velocidad superficial puede variar como consecuencia del cambio de presión, temperatura y número de moles en la dirección axial.

El tratamiento de este tipo de reactores requiere de modelamiento tridimensional debido a la configuración geométrica del reactor, ya que cada tubo experimenta transferencia de calor o de masa causando directamente variaciones en los perfiles transversales de temperatura y concentración. Este esfuerzo fue desarrollado con la intención de explorar y optimizar diferentes configuraciones de reactores con membranas e intercambio de calor para determinar su factibilidad técnica con diferentes sistemas de reacción; sin embargo, los alcances de este trabajo se delimitaron al desarrollo del simulador y a su aplicación en un caso de estudio para una configuración que cuenta con todos los elementos de interés.

Debido a su importancia industrial, se eligió la oxidación parcial del etileno en fase gaseosa como caso de estudio. Empleando el software comercial *Comsol*[®] se desarrolló una herramienta computacional para un modelo tridimensional aplicable a reactores con membranas y calentamiento. Para la solución se propuso un artificio que considera ecuaciones diferenciales parabólicas análogos a un sistema bidimensional en estado transitorio pero que representa en realidad el modelo tridimensional además de unidades de simetría. Ambas estrategias permitieron reducir tanto los requerimientos de memoria como de tiempo de cómputo. La metodología propuesta permite considerar variaciones en la velocidad superficial en la dirección axial, aunque para el caso de estudio la variación fue pequeña debido a los perfiles propios de temperatura y concentración en particular.

Dirigida por:

PhD. Fernando Tiscareño Lechuga

PhD. Jesús Alberto Ochoa Tapia

CONTENIDO

Dedicatorias	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	vi
Contenido	viii
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xiii
Nomenclatura	xv
1 Introducción	1
2 Antecedentes	5
2.1 Reactores tubulares catalíticos	6
2.2 Membranas	13
2.2.1 Membranas orgánicas	14
2.2.2 Membranas inorgánicas	26

2.3	Cinéticas para la epoxidación del etileno	47
2.4	Técnicas de elemento finito	53
3	Desarrollo del Modelo	60
3.1	Modelo	61
3.1.1	Suposiciones del modelo	62
3.1.2	Balances de materia y energía	64
3.1.3	Variación de la velocidad superficial y sus implicaciones	68
3.1.4	Condiciones de frontera	69
3.2	Caso de estudio	71
3.2.1	Dimensiones del reactor	71
3.2.2	Modelo cinético	72
3.2.3	Transporte del gas a través de los poros de la membrana . . .	74
3.3	Simulación	74
4	Resultados	86
5	Conclusiones	99
	Referencias	102
A	Correlaciones, Métodos y Parámetros	109
A.1	Correlaciones de permeabilidad	110
A.1.1	Membranas orgánicas	110
A.1.2	Membranas inorgánicas	112
A.2	Métodos de fabricación	113
A.3	Parámetros efectivos	115
B	Dimensiones e Interfase	117
B.1	Dimensiones geométricas	118
B.1.1	Interfase en Comsol Multiphysics	128

C Modelos Matemáticos y Cinéticas	139
C.1 Modelos matemáticos	140
C.2 Modelos cinéticos	145
C.3 Deducción flujos molares	148
C.4 Técnica de diferencias finitas	150

LISTA DE FIGURAS

2.1	Factor de separación O_2/N_2 contra la permeabilidad del O_2	24
2.2	Diagrama esquemático de los principales tipos de membrana	27
2.3	Mecanismo de transporte del oxígeno a través de la membrana de plata	33
2.4	Mecanismos de permeación de gases a través de membranas porosas y densas.	37
2.5	Permeación de gases condensables y no-condensables a través de una membrana microporosa.	38
2.6	Esquema de transferencia de masa en un reactor con membranas . . .	51
3.1	Esquema del reactor con membranas tubulares y tubos de transfer- encia de calor	62
3.2	Representación gráfica del modelo del reactor empacado con trans- ferencia de masa y calor	70
3.3	Esquema con la numeración de las condiciones de frontera en <i>Comsol</i> [®]	78
3.4	Ensamble de una variable de acoplamiento	81
3.5	Formas clásicas de los elementos	85
4.1	Distribución de temperatura en la sección transversal	88
4.2	Distribución de temperatura radial	89

4.3	Distribución de temperatura radial	90
4.4	Distribución de la concentración del oxígeno en la sección transversal	91
4.5	Perfil de concentración de oxígeno a través de las membranas y expansión durante la reacción en la coraza	92
4.6	Velocidad superficial	93
4.7	Perfil de concentración del etileno en dirección axial	94
4.8	Perfiles de temperatura por sección transversal para diferentes posiciones en la dirección axial	95
4.9	Perfiles de temperatura axial con velocidad superficial constante	97
4.10	Perfiles de concentración del oxígeno axial con velocidad superficial constante.	98
B.1	Parámetros para la oxidación parcial del etileno	128
B.2	Parámetros para la oxidación parcial del etileno (continuación).	129
B.3	Expresiones globales y escalares	129
B.4	Variables de acoplamiento de integración	130
B.5	Variables de acoplamiento (continuación).	131
B.6	Subdominio de las membranas	132
B.7	Subdominio del oxígeno y etileno en la coraza	133
B.8	Subdominio de energía en la coraza, chaqueta y tubos de enfriamiento	134
B.9	Subdominio de la velocidad superficial y capacidad calorífica	135
B.10	Frontera de la coraza y membranas	136
B.11	Frontera de la chaqueta y tubos de enfriamiento	137
B.12	Condiciones de frontera de la velocidad superficial y capacidad calorífica	138
C.1	Representación gráfica para la formulación del método de diferencias finitas	153
C.2	Esquema de nodos para el método de diferencias finitas	154

LISTA DE TABLAS

2.1	Algunos procesos de separación de gases con membranas	14
2.2	Membranas poliméricas y sus propiedades	15
2.3	Coeficientes de permeabilidades (Barrer) y selectividades para varios gases en polímidas aromáticas	21
2.4	Coeficientes de permeabilidades (Barrer) y selectividades en polímeros ahulados y vidriados	23
2.5	XPS Análisis del soporte de α - <i>alumina</i> y el catalizador $Ag/\alpha-Al_2O_3$	45
3.1	Condiciones de frontera de transferencia de masa en la coraza, tubos, chaqueta y membranas	79
3.2	Condiciones de frontera de transferencia de energía en la coraza . . .	79
3.3	Condiciones de frontera en tubos de enfriamiento y chaqueta	79
3.4	Definición de variables de integración de acoplamiento en subdominios	81
3.5	Definición de variables de integración de acoplamiento en fronteras . .	84
4.1	Comparación de temperatura y concentración respecto a la velocidad superficial	96
A.1	Valores de k y n de la relación lineal de permeabilidad	112

B.1	Parámetros y dimensiones de reactores con membrana	118
B.2	Reactor con membrana para la oxidación del metano	119
B.3	Reactor con membrana para la reacción de acoplamiento de metano a etano y etileno	120
B.4	Reactor con membrana para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno	121
B.5	Reactor con membrana biocatalíticas	122
B.6	Reactor con membrana para la epoxidación del etileno	123
B.7	Reactor con membrana catalítica	124
B.8	Reactor con membranas biocatalíticas	125
B.9	Reactor de membrana densa y condiciones de operación	125
B.10	Reactor con membrana con la oxidación del etileno	126
B.11	Reactor tubular con la oxidación parcial de etileno	127

NOMENCLATURA

Abreviaturas

CF	Condiciones frontera.
Comsol	Comsol Multiphysics.
EDP	Ecuaciones diferenciales parciales.
EF	Elementos finitos.
RMIC	Reactor con membranas e intercambio de calor.

Letras griegas

δ	Grosor de la membrana.
ϵ	Porosidad.
ϕ	Función polinomial.
γ	Coefficiente de actividad.
η	Coordenada adimensional.

μ	Viscosidad.
μ_i	Potencial químico del componente i .
ρ	Densidad.
ξ	Coordenada adimensional.

Subíndices

i, j, k	Número entero, 1,2,...
m	Membrana.
t	Tubo.
s	segundo.

Símbolos y Variables

a_i	Perímetro del tubo y/o chaqueta.
A_T	Área de la sección transversal del reactor.
c_i	Concentración molar del componente i .
c_{io}	Concentración molar inicial del componente i .
c_{iom}	Concentración molar inicial del componente i en la membrana.
cm	Centímetros.
c_p	Capacidad calorífica.
$\mathcal{D}_{er}$	Coefficiente efectivo de difusividad radial.
$\mathcal{D}_{ez}$	Coefficiente efectivo de difusividad axial.
$\mathcal{D}_i$	Coefficiente de difusividad molecular del componente i .

d_p	Diámetro de la partícula.
d_t	Diámetro del tubo.
E_a	Energía de activación.
F_i	Flujo molar del componente i en la coraza.
F_j	Flujo másico en el interior de tubos y/o chaqueta.
F_T	Flujo molar total en la coraza.
G_i	Flux molar del componente i en la membrana.
h_c	Coefficiente de película de transferencia de calor.
J_{mi}	Flux molar en la membrana.
J_{hz}	Flux de dispersión de calor.
J_{mz}	Flux de dispersión de masa.
K_i	Solubilidad de la molécula.
k_{er}	Coefficiente efectivo de conductividad radial.
k_{ez}	Coefficiente efectivo de conductividad axial.
L	Longitud del reactor.
L_i	Coefficiente de proporcionalidad ligado al gradiente de potencial químico.
M_i	Peso molecular.
N_i	Flux molar del componente i en la coraza.
n_i	Fracción molar del componente i .
n_{iom}	Fracción molar del componente i en la interfase de la membrana.

p	Presión.
P_{erm}	Número de Peclet radial de masa.
P_{erh}	Número de Peclet radial de calor.
$P_{i,o}$	Presión de saturación de vapor del componente i .
$P_{i,sat}$	Presión de saturación del componente i .
P_{mi}	Permeabilidad del componente i .
P_{pi}	Presión de gas i sobre la superficie de la membrana del permeado.
P_{Ri}	Presión de gas sobre la superficie de la membrana del retenido.
R	Constante de los gases ideales.
T	Temperatura.
T_g	Temperatura de transición.
T_{prom}	Temperatura promedio en sección transversal de la coraza.
T_w	Temperatura en la pared del tubo.
u_s	Velocidad superficial.
u_m	Velocidad superficial en la membrana.
V	Volumen.
V_i	Volumen molar.
$^{\circ}C$	Celsius.
w_i	Función de peso.
ΔH	Energía de formación.

Superíndices

- G** Fase gaseosa.
- o** Estado de referencia.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La globalización ha afectado de manera importante a la industria química en años recientes. Multinacionales, como por ejemplo Monsanto y Celanese que han hecho fortunas para sus inversionistas, han cambiado sus giros debido a lo cerrado de los márgenes de utilidad de los productos químicos intermedios, conocidos en inglés como “*chemical commodities*”. La rentabilidad económica de ciertos procesos químicos depende muy fuertemente de la selección cuidadosa de las variables de operación y del propio diseño del equipo. En sistemas con reacciones múltiples, el compromiso que frecuentemente acompaña a la relación entre la selectividad y la conversión puede tener intervalos muy estrechos en que el proceso sea rentable. El desarrollo de nuevos catalizadores, nuevas tecnologías y nuevos procesos hace imprescindible la optimización de los propios procesos para mantenerse competitivos en el mercado. Un aumento ligero en el consumo de energéticos o una disminución marginal en el precio de venta puede ser la diferencia entre mantener en operación una planta o tener que cerrarla para esperar tiempos favorables. El perfeccionamiento del diseño del reactor, la cuidadosa selección del proceso y la optimización de las condiciones de operación no sólo tienen implicaciones económicas, sino también ecológicas. La disminución del consumo de energéticos y del desperdicio de reactivos reducirá el impacto ambiental. Por otro lado, los efluentes del reactor con mayor rendimiento usualmente requerirán menor inversión en capital y de operación para su separación posterior.

Una alternativa que resulta prometedora para reacciones de oxidación parcial son los reactores con membranas. El propósito de la membrana es dosificar la alimentación de reactivo para reducir el avance de las reacciones secundarias y así aumentar la selectividad. Sin embargo, debido a su naturaleza exotérmica, la temperatura de operación debe ser cuidadosamente controlada, no sólo para quitar condiciones explosivas, sino que además la selectividad es afectada, ya que desciende drásticamente al aumentar la temperatura.

Antes de realizar esfuerzos para tener evidencia experimental, resulta conveniente evaluar diferentes alternativas para la configuración interior de estos reactores. Para ello, es necesario contar con formas de simulación adecuadas que permitan el análisis de su comportamiento. Estudios económicos y técnicos basados en estos modelos junto con resultados experimentales a nivel laboratorio permitirán determinar si es conveniente pasar a etapas de experimentación de plantas piloto.

El tratamiento de reactores con tubos múltiples internos puede requerir modelamiento unidimensional, bidimensional o tridimensional dependiendo de su configuración geométrica. Si el catalizador se empaca en los tubos, un modelo unidimensional puede ser suficiente; por otro lado, si el diámetro de los tubos es relativamente grande en relación a su longitud, entonces puede justificarse el empleo de un modelo bidimensional para cada tubo. Sin embargo, en caso de que el catalizador se empaque en la cámara de la coraza, entonces necesariamente se deberá emplear un modelo tridimensional, aún en ausencia de membranas.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar módulos de simulación de modelos tridimensionales para reactores de lecho empacado con intercambio de calor y que además considere dosificación controlada a través de membranas.

El establecer una herramienta computacional para un reactor con membranas e intercambio de calor permitiría explorar las ventajas de proponer nuevas configuraciones alternas respecto a los diseños de reactores empacados catalíticos convencionales donde se puedan realizar reacciones de oxidaciones parciales; además, permitiría optimizar las condiciones de operación con la finalidad de mejorar rendimientos y conversiones para este tipo de reacciones. Es importante aclarar que en los alcances planteados para este trabajo se estableció como meta implementar el modelo para un caso de estudio. Su aplicación es para estudios de optimización o en análisis económicos y se deja para otros trabajos.

El presente trabajo de investigación está organizado de la siguiente manera. El Capítulo 2 presenta una descripción de los dos tipos de reactores en que se basó el proyecto de tesis: los reactores tubulares catalíticos y los reactores con membranas. Se presenta una clasificación de las membranas de acuerdo al material de construcción, sus propiedades y un resumen de los diferentes tipos de mecanismos de transporte considerados en la simulación y que podrían ser tomados en cuenta en un futuro para la construcción del reactor. Posteriormente, se describen algunas cinéticas de la epoxidación del etileno, que fue tomada como caso de estudio para este proyecto. El final de este capítulo se refiere al método de elemento finito, técnica numérica que se basa la solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales resultantes del análisis del trabajo de investigación; el paquete comercial utilizado es *Comsol*[®]. El Capítulo 3 presenta el modelo propuesto de reactor con membranas y transferencia de calor; las suposiciones al modelo, sus balances de masa y energía, y la metodología aplicada al caso de estudio seleccionado. El Capítulo 4 está dedicado a la presentación de resultados obtenidos al considerar la variación de la velocidad superficial y cuando ésta es constante. Finalmente, en el Capítulo 5 se resumen las conclusiones y se mencionan algunas recomendaciones para trabajos posteriores. En los Apéndices se presentan los soportes correspondientes a la investigación mencionados en cada uno de los capítulos de este trabajo de tesis.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

El presente capítulo está organizado de la siguiente manera. La [Sección 2.1](#) describe aspectos referentes a modelos unidimensionales y bidimensionales para reactores catalíticos tubulares. Esto servirá como base para consolidar el modelo tridimensional presentado en el próximo capítulo; además, este trabajo involucra reactores con membranas para conformar la configuración del modelo propuesto.

En la [Sección 2.2](#) se muestra una clasificación general de las membranas, sus parámetros y propiedades; además, se exponen diferentes mecanismos de transporte en membranas orgánicas e inorgánicas; aplicación de membranas inorgánicas e investigaciones realizadas en reactores con membranas. El emplear membranas y tubos de enfriamiento dentro de un reactor sólo sería justificable bajo ciertas circunstancias muy particulares, como es el caso de estudio seleccionado de la oxidación parcial del etileno y en la [Sección 2.3](#) se resumen las cinéticas reportadas en la literatura. El modelo tridimensional se resolvió mediante la técnica de elemento finito utilizando el software comercial *Comsol*[®]. Aunque no se programaron directamente los métodos numéricos correspondientes, en la [Sección 2.4](#) se incluye un bosquejo de esta técnica para entender sus implicaciones.

2.1 Reactores tubulares catalíticos

Las aplicaciones de los reactores catalíticos de lecho fijo son muy amplias, principalmente en la industria petroquímica (por ejemplo, reformación catalítica) y la industria química (síntesis de ácido sulfúrico y amoníaco). La primera aplicación comercial de un reactor de este tipo data de 1831, cuando Peregrine Philips patentó un proceso para producir trióxido de azufre, pasando aire y dióxido de azufre sobre un lecho de platino como catalizador; la característica fundamental es que el catalizador no se consumía y podría usarse repetidamente en el proceso. Desde entonces, los reactores catalíticos de lecho fijo han llegado a ser de los más usados en la industria para reacciones gas-sólido y líquido-sólido.

Cuando en un reactor catalítico de lecho fijo fluyen los reactantes, existirá una gran variedad de fenómenos físicos y químicos. Debido a la complejidad de esos fenómenos es virtualmente imposible realizar una descripción matemática exacta; sin embargo, se han desarrollado un gran número de modelos matemáticos simplificados para tratar de explicar estos fenómenos de manera aproximada. Hasta la fecha, los modelos tipo pseudo-homogéneo son los más utilizados para describir los reactores de lecho fijo. Estos modelos se basan en las leyes de conservación de materia, energía y momentum y pueden ser representados por medio de ecuaciones diferenciales parciales y algebraicas. Algunos de los modelos más importantes se describen a continuación y los modelos matemáticos se detallan en el [Apéndice C](#).

En términos generales, un reactor catalítico tubular tiene en su interior partículas catalíticas de tamaño uniforme, distribuidas al azar y mantenidas en un lecho fijo en el interior del tubo. El fluido fluye a través de los espacios vacíos de la cama; los reactantes son transportados desde la corriente del fluido hacia la superficie del catalizador, luego al interior de los poros y adsorbidos en la superficie y entonces experimenta la transformación química. Los productos formados son desorbidos y transportados de regreso a la corriente del fluido. El transporte por convección del fluido está acompañado por la dispersión de masa y de calor; además, el contacto

entre las partículas catalíticas activas, bajo la transformación química, estará acompañada con la liberación o consumo de calor; entonces, el calor podrá ser eliminado o suministrado a través de las paredes del reactor.

En un reactor de lecho fijo, los efectos del mezclado son provocados por el patrón complejo del flujo en el reactor inducido por la presencia del catalizador empacado; además, estos efectos de dispersión también provienen del fenómeno de transporte como la difusión molecular, a través del fluido y sólido por conducción térmica, por radiación y otra fuente de aportación de calor que es la proporcionada por las reacciones químicas, en caso de que existan.

La complejidad de los fenómenos físicoquímicos en el interior del reactor catalítico, aparte de la dificultad de su descripción matemática exacta, incrementa considerablemente el número de parámetros y la evaluación de éstos; aun en muchos procesos elementales, difícilmente pueden ser investigados en forma individual e independiente. Algunos de estos parámetros corresponden a los coeficientes de difusividad de masa y calor; estos parámetros toman un papel determinante para conocer el progreso y comportamiento de los perfiles de temperatura y concentración en el interior del reactor catalítico. Existen correlaciones reportadas en la literatura para evaluar puntualmente estos parámetros en función del empaquetamiento catalítico y de la velocidad de flujo en el interior del reactor; sin embargo, dada la incertidumbre de las estimaciones se requiere determinarlos experimentalmente tanto a nivel intrapartícula como extrapartícula, los cuales son evaluados en condiciones representativas al reactor y que por lo general se suponen independientes de la posición y de las variables de operación ([Schouten y col., 1994](#); [Lordanidis, 2002](#); [Satterfield, 1970](#)).

Una de las representaciones matemáticas más empleadas y que describen los reactores de lecho empacado es el modelo continuo para sistemas heterogéneos que consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales y algebraicas que representarán los componentes del fluido y las variables de la fase sólida ([Froment, 1990](#); [Lor-](#)

danidis, 2002). Para simular un reactor de lecho empacado, es necesario contar con las expresiones de velocidad de reacción y entender el fenómeno de transporte que ocurre en el interior del catalizador, en el fluido y en la interfase entre el fluido y el sólido. Esos fenómenos pueden ser clasificados dentro de las siguientes categorías:

- Difusión intrapartícula de calor y masa.
- Intercambio de calor y masa entre el catalizador y el fluido.
- Convección del fluido.
- Dispersión de calor y de masa en la fase del fluido.
- Conducción térmica en la fase del fluido.
- Intercambio de calor con las paredes de confinamiento.

El grado de sofisticación del modelo está determinado por las suposiciones realizadas al modelo, y consecuentemente por la forma como son incorporados los fenómenos antes dichos en el modelo. De acuerdo con la clasificación dada por Froment (1990), los modelos continuos pueden ser divididos en dos categorías: modelos pseudo-homogéneos y heterogéneos. En los modelos homogéneos suponen que toda la superficie del catalizador, tanto interna como externa, está expuesta a las condiciones del fluido, es decir, que no existen resistencias de transferencia de calor y de masa; en contraste con los modelos heterogéneos, si toman en cuenta las ecuaciones de conservación para el fluido y el catalizador.

Para ambos modelos, pueden presentarse diferentes combinaciones; por ejemplo, se puede considerar un reactor de lecho fijo como unidimensional o bidimensional pseudo-homogéneo y heterogéneo; con o sin flujo tapón, con dispersión axial y/o dispersión radial, con resistencia intrapartícula, etc.

Modelos unidimensionales

De acuerdo a [Froment \(1990\)](#) los modelos unidimensionales pseudo-homogéneos contemplan que los gradientes de concentración y temperatura ocurren únicamente en la dirección axial. El mecanismo de transporte que toma en cuenta es la convección, y por lo general supone flujo tapón. Las propiedades físicas del fluido a través del reactor se consideran constantes.

Los modelos heterogéneos (unidimensionales) toman en cuenta la diferencia de temperatura y concentración entre el fluido y la superficie del catalizador. Cuando estas diferencias son significativas, la velocidad de reacción no es uniforme a través de la partícula catalítica. Este modelo heterogéneo considera una partícula catalítica solamente, no el sólido como un todo, a diferencia del modelo pseudo-homogéneo; además, la forma de las partículas también influyen en los perfiles de temperatura y concentración. Algunos valores de la difusividad y conductividad efectivas para diferentes catalizadores y sistemas están dados en [Satterfield \(1970\)](#).

Modelo con dispersión axial

Debido a la simplicidad matemática de utilizar un mínimo de parámetros involucrados, el modelo de flujo tapón es ampliamente usado en la comunidad ingenieril; sin embargo, el modelo da parcialmente una descripción aproximada del proceso real en el reactor, ya que no toma en cuenta las características importantes sobre la distribución no uniforme de la temperatura y concentración a través del lecho catalítico y los efectos de mezclado debido a la presencia del empacamiento, la difusión molecular, la conducción térmica y la radiación.

Una refinación al modelo del flujo tapón implica imponer un término de dispersión axial que tome en consideración las contribuciones debidas a la mezcla en la dirección axial. Este término se basa en variables promedio y aunque implícitamente se refiere al mezclado su modelación matemática se describe mediante la ley de Fick; es decir,

el parámetro correspondiente es la difusividad de masa axial.

Los requerimientos de las condiciones frontera en la salida del reactor tienen una característica controversial del modelo de dispersión axial debido a la presencia de un retromezclado en este modelo. El problema de la formulación de las condiciones frontera llega a ser aún más problemático para sistemas no-estacionarios. Muchos investigadores han realizado numerosos intentos para justificar o sugerir otras formas de las condiciones frontera; no obstante las inconsistencias físicas del modelo en el caso de la convección denominada dispersión, en la que las condiciones frontera no son requeridas, existe una regla sencilla para tomar un juicio si la dispersión axial es relevante que indica si $L/d_p > 30$ entonces la dispersión axial puede ser despreciada ([Lordanidis, 2002](#); [Froment, 1990](#)). Para procesos industriales, este criterio prácticamente se satisface y el efecto de la dispersión axial puede ser despreciable. A pesar de lo cuestionable de la aplicabilidad práctica del modelo de dispersión axial, su estudio ha ganado considerable atención en la investigación de reactores heterogéneos. Además, este modelo puede exhibir multiplicidad de estados estacionarios aún en el modelo pseudo-homogéneo; esta multiplicidad puede ser provocada únicamente por el término de la dispersión axial.

Modelos bidimensionales

Todos los modelos descritos anteriormente suponen que la variación de concentración y temperatura en la dirección transversal pueden ser despreciables y que todas las resistencias de calor pueden ser agrupadas dentro del coeficiente global de transferencia de calor. Estas simplificaciones no pueden justificarlas cuando se involucran reacciones con efectos de calor muy pronunciados al considerar que el calor puede ser eliminado o suministrado a través de la pared del reactor.

La variación de temperatura en la dirección radial puede ser considerable de tal forma que tenga una gran influencia en la velocidad de reacción. El no tener en cuenta la no-uniformidad de temperatura y concentración en la dirección radial puede conducir a

cometer errores sustanciales en la estimación de las características importantes del proceso tales como la conversión, la selectividad, existencia de puntos calientes de temperatura y la variación de temperatura y concentración a través del reactor.

De acuerdo con los párrafos anteriores, muchos investigadores se han enfocado en considerar modelos bidimensionales, en los que toman en cuenta los perfiles de temperatura y concentración en la dirección transversal; estos modelos 2D pueden ser analizados como pseudo-homogéneos y heterogéneos. Para el estudio de reactores tubulares pseudo-homogéneo catalíticos los coeficientes de transporte efectivos en la dirección radial, difusividad efectiva $\mathcal{D}_{er}$ y conductividad efectiva k_{er} , se refieren al transporte de masa y calor. Estos coeficientes se estiman en condiciones representativas al reactor y frecuentemente se suponen independientes de la posición y de las variables de operación.

Cabe mencionar que existen correlaciones reportadas para evaluar puntualmente ambos parámetros, ver el [Apéndice A](#); sin embargo, dada la incertidumbre de las estimaciones para este estudio se consideran constantes los valores experimentales tomados de la literatura ([Schouten y col., 1994](#); [Lordanidis, 2002](#)). También, es posible utilizar los números de Peclet de masa y de calor radiales para evaluar los parámetros de transporte efectivos reportados en la literatura para casos prácticos; el Peclet de masa definido como $P_{emr} = u_s d_p / \mathcal{D}_{er}$, tiene sus valores que se encuentran en el intervalo entre 8-10 para gases y líquidos y para el Peclet radial de calor sus valores varían en un intervalo muy amplio, $P_{ehr} = u_s \rho c_p d_p / \lambda_{er}$, los cuales son muy sensibles a las condiciones de operación para cada proceso en específico ([Schouten y col., 1994](#); [Satterfield, 1970](#)); la variación de la conductividad efectiva térmica disminuye fuertemente en las cercanías de la pared, esto corresponde a una resistencia extra debido a la variación en la densidad de empaquetamiento y a la velocidad de flujo.

Existen otros modelos bidimensionales que contemplan la resistencia intrapartículas, los cuales toman en cuenta la resistencia de transferencia de masa y de calor en el

interior de la partícula de catalizador. La mayoría de los catalizadores tienen una estructura porosa, donde la mayor actividad catalítica reside su superficie interior donde el fluido solamente puede acceder por los poros. En un poro catalítico la reacción se lleva a cabo simultáneamente con el transporte de masa y calor y ambos procesos deben generalmente ser considerados juntos. El modelo matemático se presenta en el [Apéndice C](#) el cual define el problema de una partícula con condiciones de frontera tipo Dirichlet e incorpora al modelo global del reactor una dimensión adicional, la intrapartícula.

Debido a la no-linealidad de las velocidades de reacción y el acoplamiento de las ecuaciones de conservación de masa y energía, el problema de la partícula puede solamente resolverse numéricamente y esta consideración complica mucho el manejo de las ecuaciones diferenciales. Una forma de evitar estas complicaciones matemáticas es emplear el factor de efectividad propuesto por Thiele, el cual está definido por la relación de la velocidad de reacción entre la existencia o ausencia de limitaciones de transporte; sin embargo, la evaluación de factores de efectividad para reacciones múltiples resulta impráctico.

Por último, se encuentran los modelos que incluyen la distribución de la porosidad del lecho catalítico en la que la fracción de espacios vacíos varía a través de la sección transversal del reactor. En forma general, resulta evidente que la fracción de espacios vacíos en un reactor lleno de partículas esféricas oscila entre 1 en la pared a 0.38 a una distancia de 3-4 diámetros de la partícula, desde la pared hacia el centro del reactor; para cilindros la porosidad se aproxima a 0.25 de la misma distancia de la pared ([Vortmeyer y Haidegger, 1991](#)). La diferencia entre este modelo extendido y el modelo clásico es que reduce la discrepancia en la variación de la distribución del tiempo de residencia en el lecho fijo y modifica considerablemente los parámetros de transporte de calor y de masa. [Lordanidis \(2002\)](#) evaluó los coeficientes de dispersión como funciones de la posición radial y encontró que la dependencia radial aún está sujeta a discusión, de ahí que la dependencia del perfil de velocidad aún no es clara.

2.2 Membranas

En las últimas décadas, el desarrollo de membranas se ha incrementado de una manera importante a nivel laboratorio e industrial. Su principal aplicación ha sido en los procesos de separación de gases y líquidos, en las áreas ambientales, alimentaria, médica y en biotecnología entre otras. Tomando en consideración las propiedades de selectividad y permeabilidad de las membranas, el concepto de reactores con membranas ha tenido gran éxito, pero solamente a nivel experimental. Algunos grupos de investigadores han probado, a nivel laboratorio, ventajas sobre los procesos convencionales de separación y en reactores químicos, en los cuales han encontrado mejores resultados en rendimientos y conversiones ([Stern, 1994](#); [Saracco y col., 1999](#)).

El primer país que inició con el desarrollo de membranas microporosas fue Estados Unidos en los años 40s; desde entonces, la separación de gases por medio de membranas ha tomado gran interés a nivel industrial ya que es económicamente competitivo para ciertas aplicaciones. El primer proceso de separación empleando una membrana polimérica a gran escala, fue instalado por Monsanto Co. en 1977 para la recuperación de H_2 proveniente de una corriente de gas en un proceso de petroquímico. Este método de separación se ha utilizado durante muchos años, principalmente en purificación y filtración de efluentes, y en la actualidad la investigación se dirige hacia áreas de procesos de producción y de separación a nivel industrial ([Stern, 1994](#)).

Este tipo de proceso de separación por medio de membranas ofrece grandes ventajas, en primer lugar existen menores requerimientos respecto a equipos adicionales y espacio; además, el costo de inversión de capital podría ser bajo comparado con los procesos de separación convencionales empleados a nivel industrial. Segundo, el equipo de proceso necesario (membrana) es sencillo, compacto y relativamente fácil de operar y controlar; al ser modulares, pueden ser fácilmente escalados u operados a una capacidad parcial. Los usos más importante en los procesos de separación de gases empleando membranas se presentan en la [Tabla 2.1](#) ([Stern, 1994](#)).

Tabla 2.1: Algunos procesos de separación de gases con membranas

Gas	Separación a partir de
H ₂	Purga en la Síntesis de NH ₃ y CH ₃ OH
H ₂	Corrientes de Procesos Petroquímicos
CO ₂	Mezclas con hidrocarburos para recuperación de aceites
CO ₂ , H ₂ S	Gas Natural
N ₂ , O ₂	Aire

En forma general, la membrana se define como un dispositivo que separa dos fases y restringe el transporte de varias especies químicas de una manera específica. Las características principales de una membrana es tener alta selectividad y alta permeabilidad. En las siguientes secciones se describen brevemente los diferentes tipos de membranas que existen actualmente en el mercado; la finalidad es conocer las características de selectividad, permeabilidad y de temperatura para poderlas considerar en reactores con membranas, tomarlas en cuenta en la simulación y en un futuro considerarlas para la construcción del reactor propuesto.

2.2.1 Membranas orgánicas

De acuerdo a los materiales de construcción, las membranas pueden clasificarse en orgánicas e inorgánicas. Las membranas orgánicas pueden dividirse en dos categorías, ahulados y vidriados. Un polímero ahulado tiene grupos funcionales adheridos a la cadena principal del polímero con la característica de que éstos pueden rotar libremente alrededor de su eje provocando que el polímero sea suave y elástico. Este movimiento de segmentos conduce a tener altos coeficientes de permeación. En cambio, un polímero vidriado no permite la rotación de los segmentos de polímero adheridos a la columna principal del polímero, produciendo una membrana rígida y resistente. Como consecuencia el movimiento de los grupos funcionales son limitados

y los coeficientes de difusión tienden a ser bajos.

La primera generación de membranas orgánicas fueron elaboradas de acetato de celulosa, cuya aplicación comercial estuvo enfocada en la ósmosis inversa, en la micro y ultra filtración. Los factores más importantes que afectan las operaciones de este tipo de membranas son la temperatura, pH y concentración de cloro; además, es afectada por taponamiento debido al fenómeno de polarización de la concentración, y para restaurar nuevamente el flujo en las membranas la limpieza aún sigue siendo una tarea importante y un problema sin resolver. Esta problemática dio paso a una segunda generación de membranas fabricadas de materiales poliméricos como: la polimida, la polisulfona, el cloruro de polivinildeno y el politetrafluoroetileno. Esta clase de membranas son más resistentes al pH, a la temperatura y a la concentración de cloro que las membranas de celulosa; sin embargo, debido a su inestabilidad térmica, estas membranas no son apropiadas para condiciones de operación a altas temperaturas. La [Tabla 2.2](#) presenta algunas de las membranas más utilizadas, sus aplicaciones y algunas propiedades.

Tabla 2.2: Membranas poliméricas y sus propiedades

Polímero	Aplicaciones	Temperatura °C	pH
Acetato de Celulosa	RO,UF,MF	50	3-7
Poliamidas	RO,UF	60-80	3-11
Flourocarbonados	RO,UF,MF	130-150	1-14
Polimidas	RO,UF	40	2-8
Polisulfonas	UF,MF	80-100	1-13
Nylon	UF,MF	150-180	
Polifosfazenos		175-200	

Donde: *RO* Ósmosis Inversa, *UF* Ultrafiltración y *MF* Microfiltración

2.2.1.1 Mecanismo de transporte

La propiedad más importante de las membranas es su capacidad para controlar la velocidad de permeación de diferentes especies. Uno de los mecanismos para la permeación de gases y mezclas de gases a través de membranas poliméricas se explica en términos del mecanismo de *solución-difusión*, donde el gas que permea se disuelve en el material de la membrana y luego se difunde a través de la membrana por un gradiente de concentración. Los gases son separados debido a las diferencias de solubilidad del material y a la diferencia en la velocidad a la cual el material se difunde a través de la membrana.

El modelo de *solución-difusión* se aplica principalmente en procesos como la ósmosis inversa, pervaporación y permeación de gases en membranas poliméricas. La diferencia en la permeación de estos procesos es que en la ósmosis inversa se usan grandes diferencias de presión entre las fronteras de la membrana para realizar la separación del agua a partir de soluciones de sales; en la pervaporación la diferencia de presión es pequeña, pero aprovecha la diferencia de presión de vapor entre el líquido alimentado y la baja presión del vapor permeado y la permeación del gas involucra el transporte bajo gradientes de presión o concentración.

Entonces, el punto en común entre los tres procesos es que todos involucran la difusión de las moléculas a través del polímero o membrana densa y las variables como la presión, temperatura y composición de los fluidos en ambos lados de la membrana, determina la concentración de la difusividad de las especies en la superficie de la membrana en equilibrio con el fluido. Una vez disueltas las moléculas en la membrana, éstas permean individualmente con un movimiento aleatorio sin importar si la membrana se emplea para una ósmosis inversa, pervaporación o permeación de gases.

El modelo *Solución-Difusión* contempla las siguientes suposiciones:

Equilibrio interfacial. El fluido en ambos lados de la membrana se encuentra en

equilibrio en las interfase de la membrana. El significado de este argumento es que el gradiente del potencial químico a través de la membrana es continuo y las velocidades de absorción y desorción en la interfase de la membrana son mucho más grandes que la velocidad de difusión a través de la membrana. Esto parece ser el caso en casi todos los procesos de las membranas, pero se debe analizar cuidadosamente para los procesos que involucren reacciones químicas o en la difusión de gases a través de metales, donde la interfase absorbida puede ser relativamente lenta.

Gradientes de presión y concentración en la membrana. Cuando la presión es aplicada en la membrana densa, la presión a lo largo de ella permanece constante manteniendo el valor más alto, pero al otro extremo cae abruptamente. Esto indica que tiene el mismo comportamiento de los líquidos en la forma de transmitir la presión; consecuentemente, el modelo solución-difusión asume que la presión dentro de la membrana es uniforme y que el gradiente de potencial químico a través de ella está expresado únicamente como un gradiente de concentración. El modelo matemático de difusión en las membranas poliméricas (Baker, 2004) indica que las fuerzas impulsoras de presión, temperatura, concentración y potencial eléctrico están inter-relacionadas, y que la fuerza impulsora global que produce el movimiento de una molécula permeable corresponde al gradiente de potencial químico; entonces el *flux* , J_{mi} , de un componente i es:

$$J_{mi} = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.1)$$

donde $\frac{d\mu_i}{dx}$ es el gradiente de potencial químico del componente i y L_i es el coeficiente de proporcionalidad (no necesariamente constante) ligado al gradiente de potencial químico y al *flux*.

Ajustando la expresión de potencial químico con las aproximaciones de las fuerzas generadas por los gradientes de concentración y presión, el potencial químico se expresa como:

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + \nu_i dp \quad (2.2)$$

donde n_i es la fracción molar del componente i , γ_i es el coeficiente de actividad, p es la presión, y ν_i es el volumen molar del componente i .

Para la separación de una mezcla de gases, se aplica una presión p_o del lado de la alimentación de la membrana, mientras que del lado opuesto de ella el gas permeado se encuentra a una presión menor a la de alimentación p_δ . Para la derivación de la ecuación de transporte para la separación de un gas, se considera que el potencial químico en la interfase de alimentación entre la mezcla gaseosa y la membrana son iguales:

$$\mu_{i,o} = \mu_{i,m,o} \quad (2.3)$$

Al tomar en cuenta un gas compresible el volumen molar cambia con la presión; entonces, para integrar la Ecuación 2.2 se puede considerar que la mezcla de gases tiene un comportamiento ideal y al tomar la presión de saturación como referencia resulta la siguiente expresión:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_{io}^G n_{io}) + RT \ln \frac{p_o}{p_{i \text{ sat}}} \quad (2.4)$$

Al considerar que la presión no cambia en el interior de la membrana la integración de la Ecuación 2.2 en la interfase de la membrana resulta:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_{io,m} n_{io,m}) + v_i (p_o - p_{i \text{ sat}}) \quad (2.5)$$

Igualando la Ecuación 2.4 y la Ecuación 2.5 y rearreglando ¹:

$$n_{iom} = \frac{\gamma_{io}^G}{\gamma_{iom}} \cdot \frac{p_o}{p_{i \text{ sat}}} \cdot n_{io} \exp \left[\frac{-\nu_i (p_o - p_{i, \text{sat}})}{RT} \right] \quad (2.6)$$

Debido a que el término exponencial es muy cercano a la unidad, aún para presiones muy altas (p_o), la Ecuación 2.6 se reduce a ²:

$$n_{iom} = \frac{\gamma_{io}^G n_{io}}{\gamma_{iom}} \cdot \frac{p_o}{p_{i \text{ sat}}} \quad (2.7)$$

¹La letra G se refiere a la fase gaseosa

²Para la evaluación del término exponencial (corrección de Poynting), es importante aclarar que el término ν_i no corresponde al volumen molar en la fase gas, sino al volumen molar disuelto en la membrana

El término $n_{io}p_o$ corresponde a la presión parcial de i en la alimentación del gas (p_{io}). La Ecuación 2.7 se simplifica a:

$$n_{iom} = \frac{\gamma_{io}^G}{\gamma_{iom}} \cdot \frac{p_{io}}{p_{i sat}} \quad (2.8)$$

o en términos de concentración:

$$c_{iom} = m_i \rho_m \frac{\gamma_{io}^G p_{io}}{\gamma_{iom} p_{i sat}} \quad (2.9)$$

Definiendo el coeficiente de sorción de la fase gas como:

$$K_i^G = \frac{m_i \rho_m \gamma_{io}^G}{\gamma_{iom} p_{i sat}} \quad (2.10)$$

la concentración del componente i en la interfase de alimentación de la membrana puede escribirse como:

$$c_{iom} = K_i^G \cdot p_{io} \quad (2.11)$$

En la misma forma, la concentración del componente i en la interfase membrana/permeado es:

$$c_{i\delta m} = K_i^G \cdot p_{i\delta} \quad (2.12)$$

Combinando la Ecuación 2.11 y Ecuación 2.12 con la expresión de la Ley de Fick, resulta:

$$J_{mi\delta} = \frac{K_i^G D_i}{\delta} (p_{io} - p_{i\delta}) \quad (2.13)$$

El producto $K_i^G D_i$ corresponde al coeficiente de permeabilidad, P_{im} , para dar la expresión:

$$J_{mi\delta} = \frac{P_{im}}{\delta} (p_{io} - p_{i\delta}) \quad (2.14)$$

La Ecuación 2.14 es la expresión más utilizada y más apropiada para predecir las propiedades de permeación en membranas.

Este desarrollo clarifica las suposiciones mencionadas al principio de esta sección, en la que el gradiente de concentración ocurre dentro de la membrana, pero el gradiente de presión permanece constante. Además, la absorción del componente en el interior de la membrana resulta ser proporcional a su actividad (presión parcial) en el gas

adyacente, pero es independiente de la presión total del gas. Esto está relacionado con la aproximación a la unidad, corrección que Poynting hizo al factor exponencial de la [Ecuación 2.6](#) (Baker, 2004).

Una medida de la capacidad de separación en las membranas para dos gases, i y j , se expresa por la relación de permeabilidades³, α_{ij} , llamada selectividad:

$$\alpha = \frac{P_{mi}}{P_{mj}} = \frac{D_i K_i}{D_j K_j} \quad (2.15)$$

La relación $\frac{D_i}{D_j}$ es la movilidad selectiva y refleja la movilidad de las moléculas en el interior de la membrana; la solubilidad selectiva está expresada por la relación de los coeficientes de sorción de los dos gases en cuestión, $\frac{K_i}{K_j}$, la cual refleja la condensabilidad relativa de los dos gases. En todos los materiales poliméricos, los coeficientes de difusión disminuyen con el incremento del tamaño molecular, debido a que las moléculas grandes interactúan con más segmentos de la cadena del polímero; de aquí que la movilidad selectiva siempre favorece al paso de las moléculas más pequeñas.

La magnitud del término de la movilidad selectiva depende en gran medida de la composición de la membrana y de la temperatura de transición (T_g); esto indica que la movilidad relativa de los gases difiere significativamente en los polímeros ahulados y vidriados; disminuyendo con mayor rapidez en los vidriados que los ahulados.

Uno de los factores que afecta a la selectividad global de la membrana es la sorción o solubilidad. Si la condensación de los gases es significativa en el interior de la membrana, entonces los coeficientes de sorción tenderán a incrementarse. La condensación tiene una dependencia directa con el incremento del diámetro molecular debido a que las moléculas grandes son normalmente más condensables que las pequeñas.

³a permeabilidad es comúnmente medido por Barrer (Honor a R.M. Barrer): $10 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 1 Barrer = $0.33 \times 10^{15} \text{ mol m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

Existe una diferencia notable respecto al comportamiento de la selectividad global entre los polímeros vidriados y ahulados. Mientras que el término de movilidad (difusividad) en los vidriados es el dominante, en los ahulados la dominante es la sorción (solubilidad). Una explicación a este fenómeno es que para los vidriados la permeabilidad disminuye con el incremento del tamaño del permeante, favoreciendo a las moléculas pequeñas, mientras que en los polímeros ahulados sucede lo contrario, la permeabilidad se incrementa con el aumento del tamaño del permeante, de aquí que cuando se desea separar vapores orgánicos del nitrógeno, por ejemplo, las membranas ahuladas preferentemente permean los vapores orgánicos (Baker, 2004; Stern, 1994).

La [Tabla 2.3](#) muestra una comparación de permeabilidades para diferentes gases en membranas tipo ahuladas y vidriadas.

Tabla 2.3: Coeficientes de permeabilidades (Barrer) y selectividades para varios gases en polimidas aromáticas

Gas	Ahuladas		Vidriadas	
	Silicón	Natural)	Polisulfona	Polimida
	a 25 °C	a 30 °C	a 35 °C	a 60 °C
	$T_g - 129\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_g = -73\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_g = 186\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_g > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$
H ₂	550	41	14	50
O ₂	500	23	1.4	3
CO ₂	2700	153	5.6	13
C ₂ H ₆	2100	-	-	0.08
C ₃ H ₈	3400	168	-	0.015
C ₄ H ₁₀	7500	-	-	-

Modelo microscópico

Muchos modelos teóricos han sido propuestos en la literatura para describir los mecanismos de transporte del gas a través de la membrana polimérica a un nivel microscópico. Cada modelo proporciona expresiones para los coeficientes de difusión del gas o coeficientes de permeabilidad, o ambos, derivados de modelos de mecánica-estadística estructural, espacio libre, o otras consideraciones. La formulación de esos coeficientes es complicada por el hecho de que el transporte del gas ocurre por diferentes mecanismos a través de los polímeros tipo "ahulado" o "vidriado". Además, existen otras complicaciones adicionales como la "*hinchazón*" del polímero debido al gas penetrante, cristalinidad del polímero, pre-tratamiento y otros factores.

El mecanismo del transporte del gas en los polímeros, a nivel microscópico, no es completamente entendido particularmente abajo de la temperatura de transición (T_g), por lo que casi todos los modelos de transporte reportados en la literatura contienen uno o más parámetros que deben determinarse experimentalmente. A pesar de esos esfuerzos, los investigadores han llegado a la conclusión de que muchos de esos modelos son aplicables únicamente en un número limitado de sistemas gas/polímero; así que comprender claramente el mecanismo de transporte explicaría el comportamiento de la permeabilidad y selectividad en la membrana ([Stern, 1994](#)).

Existen correlaciones empíricas que relacionan la permeabilidad de gases y los coeficientes de difusión, con base en modelos propuestos de volumen-espacio libre, los cuales son muy empleados por muchos investigadores para sistemas de gas/polímero y comparados con datos experimentales (ver [Apéndice A](#)).

Modelo molecular

Los modelos moleculares tratan de describir los movimientos específicos de las moléculas en el interior de la membrana, particularmente alrededor de la cadena principal del polímero tomando en consideración las fuerzas intermoleculares. Es claro que en trabajos realizados por medio de simulaciones computacionales, muchos

investigadores han logrado predecir valores de los coeficientes de difusión y de solubilidad relacionándolos directamente con la estructura química del polímero; sin embargo, la elucidación de las relaciones de estructura/permeabilidad continuará basándose sistemáticamente en estudios experimentales (Stern, 1994; Baker, 2004).

La Tabla 2.4 presenta algunos valores de los coeficientes de permeabilidad y selectividad para el O_2 y N_2 en algunas membranas poliméricas basados en la relación estructura/permeabilidad.

Tabla 2.4: Coeficientes de permeabilidades (Barrer) y selectividades en polímeros ahulados y vidriados

Polímero	Permeabilidad del Oxígeno	Permeabilidad del Nitrógeno	Selectividad O_2/N_2
Membranas Ahuladas			
Polidimetilsiloxano	351	781	2.2
Polidimetilsilmetileno	35.9	91	2.5
Poli Cis-Isoprano	14.5	37.5	2.6
Etil Celulosa	11.2	3.3	3.4
Poli-Butadieno/Estireno	10.3	32.9	3.6
Membranas Vidriadas			
PMDA-ODA	0.1	0.61	6.1
PMDA-MDA	0.2	0.98	4.9
6FDA-MDA	0.8	4.6	5.7
6FDA-IPDA	1.34	7.53	5.6
6FDA-DAF	7.9	1.3	6.2

Un examen de la Tabla 2.4 muestra que la permeabilidad de los polímeros disminuye cuando la selectividad aumenta; este comportamiento es común encontrarlo en la literatura. La relación inversa es aceptada por muchos investigadores, pero aún

queda la pregunta si es posible preparar membranas con alta permeabilidad y alta selectividad realizando la substitución de grupos funcionales adecuados (Baker, 2004).

Un ensayo interesante es el propuesto por Robeson (1991), quien sugirió que existe una relación lineal e inversa "*upper bound*" entre la selectividad y la permeabilidad para una mezcla binaria de gases. Esto se ilustra en la Figura 2.1 la cual muestra un límite o tendencia en la relación entre la selectividad O_2/N_2 y la permeabilidad O_2 para varios polímeros *ahulados* y *vidriados*.

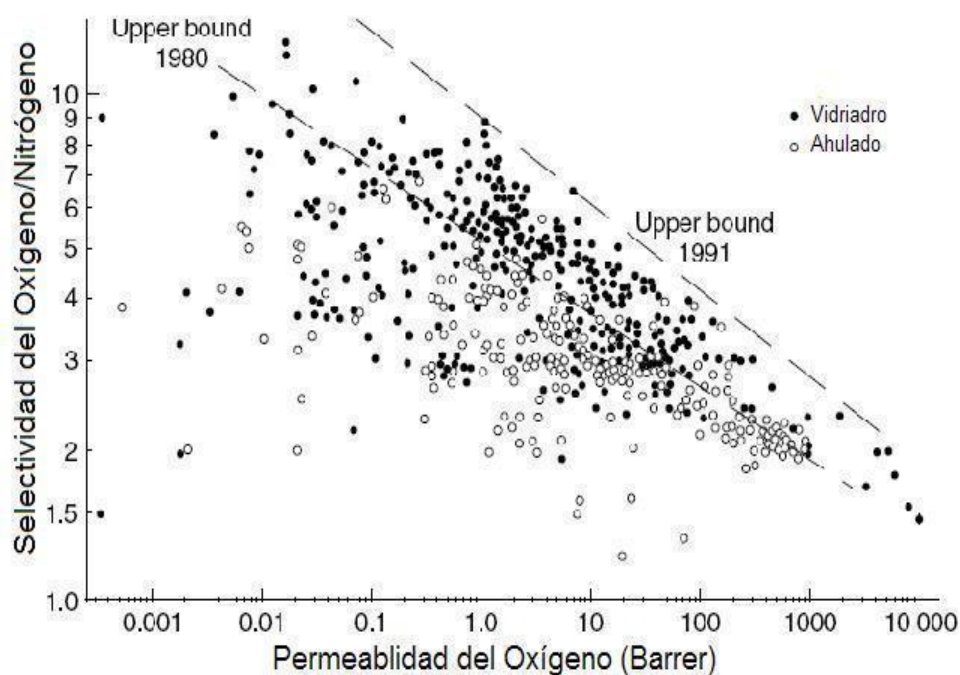


Figura 2.1: Factor de separación O_2/N_2 contra la permeabilidad del O_2

La Figura 2.1 muestra también en la relativa posición de la "upper bound" en 1991 y en 1980 del progreso que han tenido en la producción de polímeros, específicamente para estas separación. Estas relaciones "*upper bound*" merecen cuidadosas consideraciones debido a que tienen límites de rendimiento de separación en membranas poliméricas (Baker, 2004; Robeson, 1991).

2.2.1.2 Polímeros resistentes a altas temperaturas

Existe un número considerable de membranas fabricadas con materiales resistentes a altas temperaturas, aun con problemas de baja permeabilidad y selectividad. A continuación se mencionan brevemente algunas membranas con estas características.

Polímero tipo Cardo. La Company Nippon Steel ha desarrollado varios tipos de polímeros "Cardo" que se basan en la fluorina, un material extraído del alquitrán; los polímeros son poliamidas, polimidas y poliésteres con temperatura de transición arriba de 300 °C. Las fibras huecas hechas a partir de estos polímeros pueden usarse por arriba de 200°C. La permeabilidad de este tipo de membranas "Cardo" para el oxígeno se encuentra en el intervalo entre 2.1×10^{-11} y 5.7×10^{-10} $cm^3(STP)cm/s \cdot cm^2 \cdot cmHg$ a temperatura ambiente. La selectividad global del O_2/N_2 del polímero "Cardo" se encuentra en el intervalo de 4.6 a 6.4, considerados altos respecto a los polímeros antes mencionados.

Polímero tipo politriazoles (TIPT). Estos polímeros son químicamente resistentes y térmicamente estables. Stern (1994) ha reportado permeabilidades del TIPT para las moléculas de He , O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 a temperaturas arriba de los 200 °C. La membrana TIPT es atractiva para procesos de separación, ya que tiene características de ser altamente selectiva; sin embargo, la selectividad disminuye marcadamente con el incremento de la temperatura. Por ejemplo, la selectividad del O_2/N_2 es de 10 a 25 °C, pero cae drásticamente a 3 a la temperatura de 200 °C y la permeabilidad del O_2 se incrementa de 1×10^{-10} a 1×10^{-9} $cm^3(STP)cm/s \cdot cm^2 \cdot cmHg$].

Polímeros tipo polifosfazonas (PP). La estructura general de estos polímeros inorgánicos-orgánicos es $(-N = PR_2-)_x$, donde R representa grupos funcionales orgánicos. Los datos de permeabilidad de estos polímeros PP aún son muy pocos, pero son polímeros muy estables térmicamente a temperaturas mayores de 350 °C.

Estos polímeros son químicamente inestables debido a que se hidrolizan fácilmente.

Aunque todavía no existen membranas poliméricas que resistan condiciones de operación a altas temperaturas y presión, los límites de los nuevos materiales comienzan a aclararse y se han empezado a desarrollar membranas resistentes adicionales a la temperatura como la resistencia a la corrosión, la cristalización, la permselectividad y aspectos de resistencia de materiales.

2.2.2 Membranas inorgánicas

Las membranas inorgánicas se clasifican en densas y porosas. La mayoría de las membranas densas son metálicas, mientras que las porosas suelen ser de material cerámico, vidrio y algunas aleaciones metálicas, como el acero inoxidable poroso. Generalmente las membranas densas son más permselectivas, pero menos permeables en comparación con las membranas porosas. Las membranas también se pueden clasificar atendiendo a sus características micro estructurales en simétricas y asimétricas. Las membranas densas y algunas membranas porosas exhiben una capa única o estructura simétrica; en contraste, la mayoría de las membranas de cerámica porosas son compuestas o asimétricas en su estructura [Figura 2.2](#).

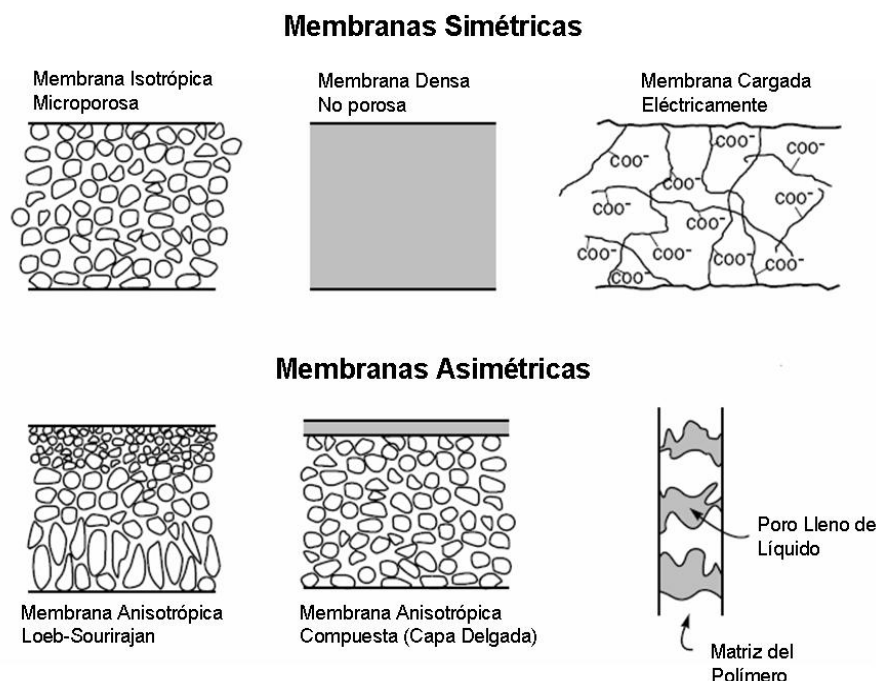


Figura 2.2: Diagrama esquemático de los principales tipos de membrana

En la actualidad, las membranas compuestas se encuentran en desarrollo; por lo general, su soporte es poroso (cerámico o metálico) y la capa selectiva es metálica, cerámica e incluso de zeolita, logrando mejorar las características de permselectividad y permeabilidad de las membranas. En el sentido mecánico, las membranas compuestas son, técnicamente, más factibles de usar al procurar que el soporte poroso sea metálico, ya que se pueden sellar con el resto del equipo por métodos convencionales (Zaman y Chakma, 1994; Ismail y David, 2001).

En forma general, las membranas inorgánicas contienen constricciones en su matriz que se aproximan a las dimensiones moleculares de las especies absorbidas, de tal manera que es deseable que sean capaces de separar las moléculas del gas efectivamente. De acuerdo con este mecanismo, la separación se debe básicamente al tamaño de las moléculas y del poro, quedándose atrapadas las moléculas mayores al diámetro más pequeño del poro; esta situación presenta una alta selectividad y permeabilidad de los componentes más pequeños de la mezcla de gases. El volumen

del poro es el responsable de la capacidad de adsorción del gas, mientras que las constricciones son las responsables de la estéreo-selectividad de la penetración debido al tamaño y forma de las moléculas.

Cuando la abertura del poro llega a ser suficientemente pequeña, relativa al tamaño de la molécula, las fuerzas repulsivas dominan y las moléculas requieren energía de activación para pasar a través de las restricciones. En esta región de difusión activada, las moléculas con ligera diferencia en tamaño pueden ser separadas efectivamente a través de la malla molecular. El mecanismo de permeación del gas y la respuesta a través de los poros está muy relacionada a la superficie interna, a las dimensiones de los poros y a las propiedades de la superficie del sólido ([Hsieh, 1996](#)).

En las últimas décadas, el desarrollo de membranas inorgánicas se ha incrementado de una manera importante a nivel laboratorio e industrial, donde su principal aplicación a gran escala ha sido en los procesos de separación. Las características de las membranas inorgánicas, en contraste con las membranas poliméricas, son que tienen alta resistencia a la temperatura, resistencia a ambientes corrosivos y una buena estabilidad mecánica; esto permite tener grandes oportunidades para utilizarlas en reactores químicos ([Zaman y Chakma, 1994](#); [Saracco y col., 1999](#)).

La aplicación más común y una de las más importantes en reactores con membranas radica en la posibilidad de desplazar el equilibrio químico con la finalidad de alcanzar altas conversiones y mejorar el rendimiento por medio de la permeación selectiva de la membrana de uno de los reactivos o productos de reacción. Existen varias aplicaciones de gran interés en el área de la Ingeniería Química. Entre ellas, se encuentra la deshidrogenación de hidrocarburos (reacciones endotérmicas) en que las conversiones son favorables a altas temperaturas, pero presentan problemas de desactivación catalítica por la formación de coque. Si la membrana no es lo suficientemente permselectiva, el incremento de la conversión está limitada por la permeabilidad de los reactantes, lo cual también afecta a la pureza del producto;

la ventaja es que de acuerdo al tamaño de la molécula pueda ser separado debido al mecanismo de transporte selectivo o al tamaño de poro de la membrana porosa (Ejemplo: Alúmina, Vidrio Vycor) o membrana densa (Ejemplo: Aleaciones de Pd, SiO₂, electrolitos sólidos, etc.

Existen otras configuraciones donde el reactor puede llevar a cabo reacciones por ambos lados de la membrana, por ejemplo empleando una membrana de Paladio, selectiva a la permeación del hidrógeno, se puede realizar una reacción de deshidrogenación (endotérmica) y por el otro lado de la membrana una hidrogenación (exotérmica); la cuestión está si el calor de reacción exotérmica es el requerido para la reacción endotérmica o no. A pesar de que exista poca investigación al respecto en los últimos años, resulta atractivo este enfoque ya que permitiría ahorros significativos de energía ([Baker, 2004](#); [Saracco y col., 1999](#)).

Finalmente, la combinación de reacción y dosificación controlada de reactivos a altas temperaturas en un reactor con membrana permite llevar a cabo reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos en forma segura, permitiendo optimizar tanto la selectividad como la conversión. Para el caso de una reacción consecutiva, una membrana permselectiva podría permitir la permeación de productos intermedios, mientras rechaza uno de los reactantes o producto indeseable. Algunos productos intermedios, como los casos de oxidaciones parciales de hidrocarburos, tienen un valor muy superior a los productos de la reacción completa (CO₂, H₂O).

Los inconvenientes y dificultades en la operación de reactores con membrana al considerar que se mantiene una diferencia de presión en ambos lados de la membrana podrían conllevar tener una sensibilidad extrema a cualquier defecto de la membrana, por ejemplo que se agriete y provoque que el hidrocarburo se escape hacia el aire y haya riesgos potenciales de explosión. Aunque también existen algunos problemas mecánicos como el de mantener bien sellados las uniones de la membrana con el resto del equipo, no se contempla el análisis de estos problemas para el desarrollo

del trabajo de investigación.

Aunque las membranas inorgánicas tienen un costo mayor que las orgánicas, poseen otras ventajas, además de las ya mencionadas, tener estructuras porosas más definidas, buena estabilidad química, térmica y durabilidad. Otra potencial ventaja de emplear este tipo de membranas, comparada con otros métodos de separación tradicionales como destilación, adsorción y absorción, es el ahorro en el consumo de energía, punto clave en la tecnología de la industria petroquímica.

Las membranas disponibles en la actualidad aún no son lo suficientemente permselectivas para garantizar el éxito de esta nueva tecnología pero las membranas en desarrollo deberán contar con altas permeabilidades para evitar tener grandes áreas de permeación y elevar demasiado su costo; además de considerar que tengan una buena estabilidad térmica y mecánica, alta resistencia a la corrosión y sean altamente selectivas [Saracco y col. \(1999\)](#); [Zaman y Chakma \(1994\)](#); [Ismail y David \(2001\)](#).

Propiedades de las membranas

Existen algunos parámetros de las membranas que tienen un efecto importante en el desempeño de un reactor con membranas. A continuación se describen estos parámetros ([Córdova, 2003](#); [Saucedo, 1999](#)).

- **Tamaño de poro.** El tamaño de poro es un factor clave en la determinación de la permeabilidad y permselectividad de la membrana. Debido a la estabilidad estructural de las membranas inorgánicas porosas a altas presiones y bajas temperaturas, es posible el análisis de tamaño del poro por métodos convencionales tales como la porosimetría de mercurio y adsorción de nitrógeno. Lo anterior es válido solamente para membranas simétricas porque para membranas asimétricas el soporte enmascara la contribución de la proporcionalidad de la pequeña capa selectiva. En contraste, las membranas orgánicas poliméricas están sujetas al problema de compactación

o colapso del poro debido al soporte poroso "esponjoso" bajo altas presiones. El tamaño del poro (diámetro) en los sólidos porosos sirve de base para su clasificación, de acuerdo con la nomenclatura del *IUPAC*, es decir: microporosos ($< 2 \text{ nm}$), mesoporosos ($< 2 - 50 \text{ nm}$) y macroporosos ($> 2 \text{ nm}$) (Córdova, 2003) (Parasuraman, 2001, Atl).

- **Porosidad.** Entre mayor sea esta propiedad proporcionará una permeabilidad más alta a la membrana. El volumen del poro (unidad de volumen/unidad de masa) ha sido usado junto con la densidad del sólido para estimar la porosidad en catalizadores (Córdova, 2003; Smith, 2000).
- **Espesor de membrana.** Esta característica afecta directamente la velocidad de transferencia de masa y el desempeño de reactores con membranas tanto densas como porosas. Por ejemplo, para el caso de las membranas densas a medida que el espesor disminuye, permite *fluxes* mayores y pueden generarse productos indeseables; sin embargo, cuando este espesor se incrementa, la conversión es favorecida, afectando marcadamente a las membranas más permselectivas y menos permeables.

Estas características estructurales afectan directamente a las dos propiedades más importantes que se emplean para modelar equipos que utilizan membranas: permeabilidad y permselectividad.

- **Permeabilidad.** Es un parámetro de proporcionalidad que surge de la ecuación de transferencia de masa a través de la membrana y da una idea de la facilidad con que una especie migra a través de una membrana. La magnitud de la permeabilidad depende del mecanismo de transporte durante la transferencia de masa en la membrana, entre mayor sea el valor de permeabilidad mayor será el flujo esperado en la sección del permeado.
- **Permselectividad.** Es la relación entre la permeabilidad de una especie base y otra(s) especie(s) de interés. Esta forma de definir la permselectividad

también es conocida como factor de separación ideal ([Córdova, 2003](#)). Un ejemplo de membrana permselectiva es el Paladio, cuya propiedad es que la permselectividad es prácticamente infinita dado que sólo permite el paso del Hidrógeno a la sección del permeado. La Plata es otro material permselectivo, pues permite solamente el paso del oxígeno. En contraste, las membranas de cerámica presentan bajas permselectividades ya que estas estructuras no condicionan suficientemente el paso de los componentes de una mezcla gaseosa a la sección del permeado.

2.2.2.1 Mecanismo de transporte en membranas inorgánicas

El transporte de masa de gases a través de la membrana involucra varios procesos, dependiendo de la naturaleza de la estructura del poro y del sólido. A continuación se describen brevemente los mecanismos de transporte de masa para las membranas densas, de electrolitos sólidos y porosas:

Membranas densas

Una configuración básica de una membrana de esta naturaleza empleada a nivel de laboratorio corresponde a una capa muy delgada (del orden de micras) montada sobre un soporte poroso. Se describirá inicialmente el mecanismo de transferencia de masa a través de la primer capa (membrana densa). La [Figura 2.3](#) muestra el mecanismo *solución-difusión* aceptado por la comunidad científica, que describe el transporte de masa a través de la membrana. En esta figura se puede mostrar que las moléculas son quimi-adsorbidas en la superficie de la membrana, de tal forma que la molécula se disocia. Posteriormente, estos átomos disociados en la matriz del metal se difunden hacia el lado opuesto, donde ellos se recombinan y se liberan como moléculas. Cada uno de estos pasos pueden tener una velocidad limitante, dependiendo de la temperatura, presión y composición de la mezcla gaseosa ([Hsieh, 1996](#); [Córdova, 2003](#)).

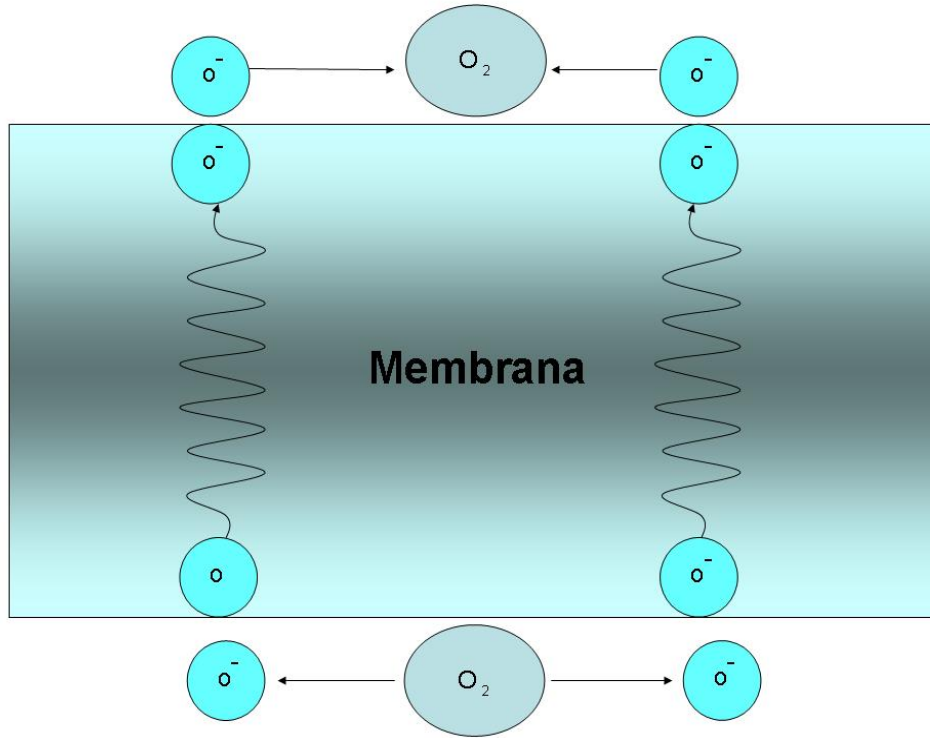


Figura 2.3: Mecanismo de transporte del oxígeno a través de la membrana de plata

El mecanismo de transporte para ciertos gases a través de membranas densas inorgánicas, membranas cerámicas, es similar a la contraparte de membranas orgánicas del tipo *solución-difusión*. El transporte de las moléculas de oxígeno través de una membrana inorgánica densa (Plata) sigue el mismo proceso del transporte que el hidrógeno en una membrana de Paladio y puede describirse por el modelo tipo *solución-difusión* en términos de la Ley de Fick:

$$J_{mi} = P_{mi} \frac{P_{Ri}^n - P_{Pi}^n}{\delta} \quad (2.16)$$

donde J_{mi} es el *flux* del permeado, P_{mi} es la permeabilidad, δ es el grosor de la membrana, P_{Ri} y P_{Pi} corresponden a la presión de gas sobre la superficie de la membrana del retenido y permeado respectivamente. Si la permeabilidad se divide entre el espesor de la capa selectiva de membrana se obtiene la propiedad conocida como permeación o permeabilidad intrínseca.

El exponente n en la [Ecuación 2.16](#) generalmente toma un valor de 0.5 para la difusión del hidrógeno a través del paladio; este valor representa la disociación del hidrógeno que es proporcional a la raíz cuadrada de la presión del Hidrógeno. A este tipo de expresión de la raíz cuadrada se le conoce como la “*Ley de Sieverts*” y refleja la naturaleza de la especie del gas en la membrana. El *flux* de permeación del hidrógeno a través de la membrana de Pd puede dar mejores resultados tomando valores del exponente n entre 0.68-0.8 de acuerdo a presión del hidrógeno que cruza la membrana ([Hsieh, 1996](#); [Córdova, 2003](#)). Para el transporte de oxígeno en una membrana de plata se emplea el mismo mecanismo de transporte pero n toma el valor unitario para evitar complicaciones numéricas durante la simulación; además, en la literatura no se reportan valores del exponente n para moléculas de oxígeno en membranas de plata.

Membranas de Electrolitos sólidos

Entre los electrolitos sólidos estabilizados que se usan como membranas se encuentran: ZrO_2 , ThO_2 y CeO_2 , soluciones de Bi_2O_3 en álcali y $SrCeO$. Estos materiales pueden transferir selectivamente Oxígeno o Hidrógeno. En el mecanismo de transporte a través de las membranas de electrolitos sólidos se presenta inicialmente, una adsorción química con disociación de la molécula permeada, donde los átomos son ionizados y después son transportados a través de la estructura cristalina hasta que ellos pierden sus cargas, combinan y desorben como moléculas en el lado opuesto. A diferencia del transporte a través de las membranas densas, el transporte de átomos en membranas electrolíticas debe estar acompañado por el flujo o contra flujo de electrones.

Al igual que los metales, los electrolitos sólidos presentan muy altas selectividades pero muy bajas permeabilidades. La permeación es significativa sólo a altas temperaturas ($>600\text{ }^{\circ}C$) y además son membranas muy atractivas para reactores

con membranas debido a su buena estabilidad térmica.

Membranas Porosas

La [Figura 2.4](#) muestra los diferentes mecanismos que describen el transporte a través de las membranas porosas y en [Figura 2.5](#) muestra la permeación de gases condensables y no condensables a través de una membrana microporosa. En la malla molecular, el transporte de los gases no condensables ocurre cuando el tamaño del diámetro del poro alcanza el intervalo de 5-10 Å. Con una mezcla de gases condensables, la difusión superficial se incrementa con la disminución del diámetro del poro y la temperatura. Estos mecanismos, por lo general, pueden presentarse juntos dependiendo del tamaño del poro, temperatura, presión, naturaleza de la membrana y de las moléculas que permean. La variedad de estos mecanismos hace a las membranas porosas más versátiles que las densas, principalmente porque son capaces de transportar un mayor número de compuestos, no solamente oxígeno o hidrógeno y muestran significativamente baja permselectividad. A continuación se describe brevemente cada mecanismo:

- *Flujo Viscoso o Flujo de Poiseuille.* Este mecanismo tiene lugar cuando el diámetro del poro es mucho más grande que la trayectoria libre media de las moléculas del fluido que permea, así que las colisiones entre las distintas moléculas son más frecuentes que las que ocurren entre moléculas y paredes del poro. En este caso no hay separación significativa.
- *Difusión de Knudsen.* Se presenta cuando el tamaño del poro disminuye o la trayectoria libre media de las moléculas aumenta (debido a una disminución en la presión o aumento de temperatura). Las especies que permean tienden a chocar más con las paredes del poro que entre ellas mismas. De esta forma las diferentes moléculas fluyen casi independientemente una de otra. En términos matemáticos el flujo de Knudsen está representado por la siguiente expresión:

$$J_i = \frac{G \cdot \Delta P_i}{\delta \cdot (2M_i RT)^{0.5}} \quad (2.17)$$

donde G es un factor geométrico que toma en cuenta la porosidad de la membrana y tortuosidad del poro. El máximo *factor de separación* que se alcanza con el flujo de Knudsen para una mezcla binaria, cuando existe vacío en el lado del permeado, es igual a la raíz cuadrada de la relación de pesos moleculares de las dos moléculas diferentes. Por lo tanto, entre mayor sea la diferencia entre los pesos moleculares mayor será la separación de la mezcla. Cuando el régimen de flujo de Knudsen tiene lugar, los aumentos logrados en conversión son muchas veces resultado de la dilución causada por la permeación de los reactantes ([Tiscareño y col., 1996](#)).

- *Difusión Superficial/Adsorción Selectiva*. Tiene lugar cuando una de las moléculas que permean se adsorbe física o químicamente sobre la pared del poro. Este mecanismo permite el transporte selectivo de las moléculas adsorbidas (por diferencia de concentración) y las otras moléculas no adsorbidas van reduciendo las dimensiones efectivas del poro, obstruyendo la transferencia de las especies moleculares diferentes. Los lazos entre las moléculas y la superficie del poro se deben a los sitios activos de las membranas y en algunas ocasiones estos sitios son promotores de reacciones laterales, debiendo ser neutralizados por tratamientos químicos específicos. Conforme la temperatura se incrementa este mecanismo se hace insignificante debido a que la fuerza de unión entre las moléculas y la superficie de la pared disminuye.
- *Condensación Capilar*. Este fenómeno se presenta cuando uno de los componentes puede condensarse dentro de los poros debido a las fuerzas de capilaridad las cuales son suficientemente fuertes a temperaturas relativamente bajas y con tamaños de poro pequeños. El condensado llena los poros y después se evapora al lado del permeado donde un nivel de presión debe de mantenerse bajo. La condensación capilar generalmente favorece la transferencia de moléculas relativamente grandes.
- *Difusión Multicapa*. Ocurre cuando las interacciones de las moléculas con la

superficie del poro son fuertes. Este mecanismo se puede entender como un mecanismo intermedio entre el régimen de flujo superficial y la condensación capilar.

- *Malla Molecular*. Se presenta cuando los diámetros de los poros son suficientemente pequeños para permitir sólo el permeado de las moléculas pequeñas, mientras que impide mecánicamente el paso de las moléculas más grandes a través de la membrana. Los poros de estas membranas son uniformes y pueden tener altas permselectividades en un intervalo de temperatura, pero está limitado por la estabilidad térmica de la membrana.

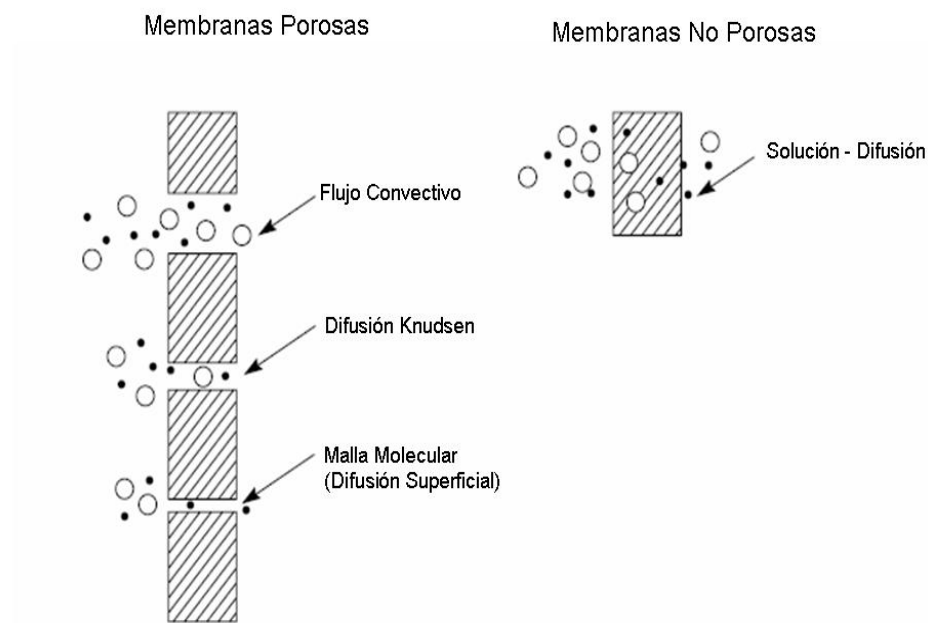


Figura 2.4: Mecanismos de permeación de gases a través de membranas porosas y densas.

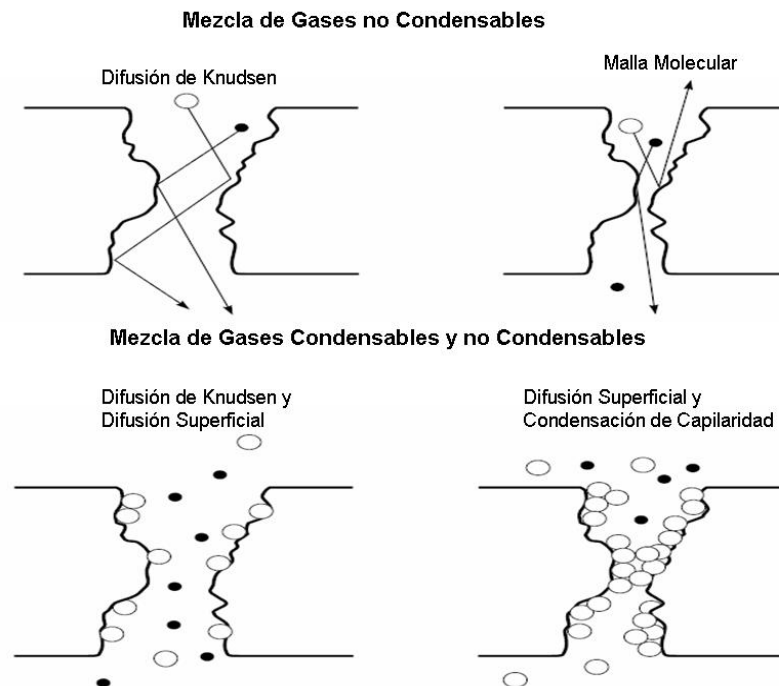


Figura 2.5: Permeación de gases condensables y no-condensables a través de una membrana microporosa.

2.2.2.2 Aplicación de Membranas Inorgánicas

Es importante mencionar que en la actualidad la fabricación de membranas a escala industrial requiere resolver varios problemas para que la producción sea atractiva económicamente, tanto para los empresarios como para los investigadores. A continuación se mencionan algunas características que deben tener las membranas para su uso en reactores ([Zaman y Chakma, 1994](#)):

- Estabilidad térmica y mecánica
- Químicamente resistentes
- Inertes, a menos que exhiban una actividad catalítica favorable
- Alta permselectividad y permeabilidad
- Suficientemente económicas para hacer atractivo su uso

Las membranas inorgánicas pueden cumplir con los tres primeros requisitos; sin embargo, los dos últimos aún tienen limitaciones y requieren mejorar sus propiedades como es la homogeneidad en tamaño (menores a $10 \text{ \AA}$), distribución de poros y espesores menores a $10 \text{ }\mu\text{m}$. Otra característica es la reducción del grosor de la capa de la membrana densa, de tal manera que permita mayor permeabilidad y evite la formación de hoyos, quebraduras y otros defectos, los cuales disminuyen considerablemente la permselectividad.

Las membranas inorgánicas son preparadas a través de una variedad de técnicas, tales como deposición fina de partículas, slip-casting, procesos sol-gel, separación de fases, desgaste de trayectoria, polimerización, pirólisis, oxidación anódica, etc., y son comercializadas por un número de compañías multinacionales como US Filters/SCT, Du Pont, Asahi Glass. En el [Apéndice A](#) se presentan algunos de los métodos de fabricación más utilizados a nivel laboratorio. Estas técnicas todavía no son definitivas pues existen varios problemas a resolver para su producción a escala industrial, problemas como la producción de superficies libres de defectos, calidad consistente y homogénea y con adecuadas propiedades de transporte. Además, es necesario contemplar que para reducir los costos unitarios de las membranas se requiere una producción a gran escala. También, es importante tomar en cuenta los beneficios que tendrá el uso de las membranas en el proceso; por esto, es básico establecer específicamente las condiciones de proceso, costos y propiedades de las membranas que hagan factible su aplicación.

Actualmente, ninguna de las membranas producidas industrialmente tiene suficiente permselectividad para las moléculas gaseosas. El tamaño más pequeño de poros alcanzado comercialmente para la membrana $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ es cerca de 5 nm ; pero afortunadamente, a nivel laboratorio han alcanzado tamaños de diámetros de poro hasta 1 nm . Por ejemplo, [Saracco y col. \(1999\)](#) mejoraron la permselectividad depositando una capa de SiO_2 sobre una membrana empleando la técnica de sol-gel, alcanzando un tamaño de poro $<1 \text{ nm}$, como una malla molecular, con

factores de separación del orden de 50-200 para un sistema binario de H_2/CH_4 . y posteriormente, Wang y col. (2003) prepararon una membrana cerámica compuesta y selectiva al oxígeno, $La_{0.15}Sr_{0.85}Ga_{0.3}Fe_{0.7}O_{3\delta} - Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$, LSGF (Membrana Densa)-BSCF (Soporte) con un espesor de $2.5 \mu m$ de la membrana densa. Esta estructura favorece a la permeación del oxígeno a través de la membrana.

Membranas con alta resistencia a la temperatura

En las últimas dos décadas se ha incrementado de manera importante la investigación sobre reacciones de oxidaciones parciales, deshidrogenaciones e hidrogenaciones empleando reactores con membranas resistentes a altas temperaturas, y muchos investigadores han reportado buenos resultados. Es importante aclarar que en la revisión bibliográfica realizada hasta el momento, no se ha encontrado evidencia de algún proceso a nivel industrial y comercial que esté aplicando esta nueva tecnología sobre dicha área. A continuación se presentan algunas aplicaciones de potencial interés en reactores con membranas reportados en la literatura.

Oxidaciones Parciales

Las siguientes investigaciones se caracterizan porque el oxígeno fue dosificado a través de la membrana en forma controlada y los resultados que han obtenido son muy satisfactorios. Las membranas densas desarrolladas son, principalmente, del tipo cerámica y otras son con incrustaciones metálicas, como la plata, las cuales son altamente selectivas a la permeación del oxígeno.

En la actualidad, por ejemplo, existe una gran variedad de membranas cerámicas selectivas al oxígeno con propiedades apropiadas para reactores con membranas como la resistencia térmica y química. Entre ellas se encuentran la membrana cerámica, con un alto contenido de Plata $(Bi_2O_3)_{0.74}(SrO)_{0.26} - Ag(40\%)$, preparada por Wu y col. (2001). Ellos encontraron que esta membrana exhibe una alta

conductividad eléctrica y una alta permeabilidad al oxígeno comparada con el óxido de bismuto solamente. El *flux* del oxígeno alcanzado fue de $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$, con un espesor de 1.0 mm y una temperatura de operación de $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wang y col. (2002) prepararon una membrana cerámica tubular, selectiva al oxígeno y con alta resistencia térmica, cuya composición es $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\delta}$. En ella se llevaron a cabo las oxidaciones parciales del etano y metano a una temperatura de $875 \text{ }^\circ\text{C}$. Los procesos de oxidaciones alcanzaron un periodo de operación de 500 y 2200 hrs respectivamente, lo cual indica la resistencia química y física de la membrana; además, exhibe una alta permeabilidad para el oxígeno, alcanzando *fluxes* de permeación entre 10 a $11 \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$.

Jin y col. (2000) desarrollaron una membrana tubular compuesta de tres capas: la capa de soporte macroporosa, una capa densa (pervoskite) semipermeable al oxígeno y una capa catalítica porosa. La membrana tiene una alta permeabilidad al oxígeno y buena estabilidad química cuya composición es $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. El reactor se empacó con un catalizador de $\text{Ni}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ para la oxidación parcial del metano con el fin de obtener el Syngas; el suministro de oxígeno se realizó a través de la membrana obteniendo una excelente selectividad hacia el producto.

Otros investigadores han logrado también tener éxito en la preparación de membranas de cerámica para diferentes oxidaciones parciales; entre estos investigadores se puede citar a Liu y col. (2006), quien desarrolló una membrana con una composición de $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ para la producción del etano y etileno a partir del metano en un intervalo de temperatura de $750\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$; a Liu y col. (2006) quienes realizaron la misma reacción, pero utilizando una membrana de SCYb, a una temperatura de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ y a presión atmosférica.

Para la oxidación de etano a etileno, Akin y Lin (2002) utilizaron una membrana de cerámica tubular constituida por $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{O}_3$, (BYS). El oxígeno es reducido en la superficie activa de la membrana y es transportado en forma de ión al lado opuesto

para llevar a cabo la oxidación parcial del etano para formar el etileno. Finalmente, para esta reacción [Klose y col. \(2004\)](#) usaron una membrana de alúmina, pero empleando un catalizador de $\text{VO}_x/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ en el interior del reactor; ellos realizaron una comparación con un reactor de lecho fijo convencional y el reactor con membranas, concluyendo que se obtienen mejores resultados empleando este último.

Existen otras modalidades de dosificar el oxígeno para oxidaciones parciales, como [Yee y col. \(2006\)](#) que realizaron la oxidación parcial del n-Butano a Anhídrido Maléico en un reactor con membrana con electrolito sólido con tres modos diferentes de operar: reactor con membrana electroquímica con aplicación de voltaje y alimentación de oxígeno a través de la membrana (EMR), reactor con membrana sin aplicación de voltaje y con alimentación de oxígeno a través de la membrana y por el reactor (CR) y el reactor con alimentación mixta (por la entrada principal y a través de la membrana) con aplicación de voltaje (MMR). El catalizador Pt-Ag fue impregnado en la pared interna del reactor y el voltaje fue aplicado entre la membrana porosa (YSZ) y Pt-Ag. Con las mismas condiciones de operación y alimentación, el reactor EMR alcanzó altas conversiones del oxígeno, pero baja selectividad al anhídrido maléico comparado con el reactor CR. Al forzar la alimentación del oxígeno a través de la membrana resulta ser más reactivo, pero menos selectivo para la obtención del anhídrido maléico.

Deshidrogenaciones

El proceso de deshidrogenación de hidrocarburos ha tenido un fuerte impacto en la industria petroquímica, muchos investigadores se han enfocado a proponer y realizar simulaciones en el uso de reactores con membranas, las cuales son tomadas como base para el desarrollo de esta investigación. A continuación se presentan algunos procesos de deshidrogenación.

[Tiscareño y col. \(1996\)](#) estudiaron la deshidrogenación de ciclohexano en un reactor híbrido con membrana de alúmina comercial (ALCOA). Reportaron que el efecto de dilución es la contribución más significativa para el incremento de la conversión, contrario a la atribución generalizada del efecto de remover producto a través de la membrana.

[Acharya y Foley \(1999\)](#) aplicaron una película delgada de nanoporos de carbón en la superficie de un soporte de acero inoxidable; luego, la esprearon con una solución de alcohol de poli(furfurol) en acetona. Encontraron que se obtienen buenos rendimientos para la separación del oxígeno-nitrógeno. La selectividad del oxígeno sobre nitrógeno reportada fue por arriba de 3, el *flux* del oxígeno se encontró en el intervalo de 3×10^{-10} a 1.2×10^{-9} , mientras que para el nitrógeno 1×10^{-10} a $4 \times 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}$.

En reactores con membranas, una de las reacciones más estudiadas corresponde a la deshidrogenación de hidrocarburos ligeros. ([Gobina y col., 1995](#)) la realizó experimentalmente para la deshidrogenación del etano para obtener etileno. El material del reactor era de vidrio Vycor recubierto de una película de Pd-Ag; el interior del reactor contenía catalizador de paladio. El hidrógeno fue extraído a través de la membrana por permeación, mientras que el hidrocarburo se alimentó axialmente. Los resultados obtenidos de la experimentación y del modelo fueron muy satisfactorios ([Gobina y col., 1995](#)).

Hayashi y Colaboradores produjeron una membrana de malla molecular de carbón, colocando una solución de BPDA-4,4'-oxidianilina en un soporte tubular poroso de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, seguido por la pirólisis a 900°C en una atmósfera inerte. Modificaron la malla molecular usando propileno como fuente de carbón a 700°C incrementando la selectividad del CO_2/N_2 de 47 a 73, mientras que para O_2/N_2 se incrementó de 9.7 a 14. Sugieren que el incremento se debe a la estructura del microporo formado

(Ismail y David, 2001).

Córdova (2003) realizó un estudio de viabilidad económica del uso de reactores con membranas y calentamiento sobre el proceso Cosden-Badger modificado; esta configuración del reactor implica reacción-separación-calentamiento. Concluye que la aplicación industrial de este tipo de reactores con calentamiento por fuego directo en el proceso de deshidrogenación de etilbenceno a estireno no resulta factible económicamente.

Oxidaciones parciales del etileno en reactores con membranas

Varios investigadores han obtenido resultados favorables al realizar experimentalmente reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos empleando modelos de reactores con membranas de lecho fijo. Estos investigadores concuerdan en que se obtienen mejores conversiones, selectividades y rendimientos al emplear reactores con membranas que reactores de lecho fijo convencionales. A continuación se presentan algunos estudios realizados en reactores con membranas en oxidaciones parciales del etileno.

Peña y col. (1998) compararon la epoxidación del etileno en un reactor con membrana con reactor de lecho fijo convencional, usando cesio como promotor y catalizador de plata soportada en alúmina. Emplearon dos configuraciones del reactor de lecho fijo con membrana; en la primera el oxígeno fue permeado y el etileno fluyó por el catalizador y en la segunda el etileno por la membrana y el oxígeno por el catalizador. Reportan que la selectividad más alta obgtenida en la reacción fue cuando se permeó el etileno por la membrana y que podría incrementarse la producción de óxido de etileno con grandes tiempos de resistencia. Muestran que las membranas densas que transportan oxígeno atómico son apropiadas para controlar la adición del reactivo en reacciones de oxidaciones parciales; sin embargo, obtienen *fluxes* pequeños.

[Al-Juaied y col. \(2001\)](#) desarrollaron un modelo para la epoxidación del etileno sobre un catalizador de plata con cesio como promotor en un reactor de lecho fijo con membranas. Emplearon una membrana porosa de acero inoxidable permitiendo que en la transferencia de masa predominara el flujo convectivo. Las configuraciones del reactor son similares a las empleadas por [\(Peña y col., 1998\)](#) coincidiendo en que la dosificación del etileno por la membrana da mejores resultados. La selectividad en la permeación del etileno se debe principalmente a la baja concentración del oxígeno en la cama catalítica comparado con un reactor de lecho fijo.

[Kim y col. \(2003\)](#) demostraron que la conversión del etileno y la selectividad al óxido de etileno depende sustancialmente del método de preparación del catalizador/soporte. En este caso, la reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo empacado con el catalizador de $\text{Ag}/\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Algunos métodos propuestos de preparación corresponden a: precipitación (A), precipitación modificada (B), agua-alcohol (C) y micro-emulsión (D). Las características finales se resumen en [Tabla 2.5](#):

Tabla 2.5: XPS Análisis del soporte de $\alpha - \text{alumina}$ y el catalizador $\text{Ag}/\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Método de Preparación	Plata (Peso%)	Diámetro de Partícula (nm)	Temperatura de Reacción	Rendimiento %
A	7.5	15.4	280	1.93
B	8.6	29.0	250	3.98
C	8.6	29.3	335	4.65
D	7.6	15.4	381	1.48

Ellos muestran que el catalizador preparado por el método de agua-alcohol obtiene mejores resultados de rendimiento y selectividad; además, el tamaño de partículas de plata cerca de 30 nm presenta mayor actividad y estabilidad. Esto explica la actividad del oxígeno molecular adsorbido en la superficie y la contribución a la

formación directa del óxido de etileno.

Xu y col. (2006) acoplaron plata como catalizador a una nanofibra de grafito como soporte para realizar la oxidación parcial de etileno a óxido de etileno a una temperatura de 220 °C y a presión atmosférica. Encontraron que existe una dependencia al tipo de soporte empleado en el sistema; por ejemplo, demostraron que este sistema alcanza 25% de conversión contra 10% empleando el sistema Ag- α -alúmina, en las mismas condiciones de operación. La selectividad alcanzada fue del 37-46 % contra 30% de alúmina y con un rendimiento del 10% contra 2.67 % respectivamente. Mencionan que existe la posibilidad de que la transferencia del electrón tome en cuenta la cristalinidad del metal y la superficie del soporte de la nanofibra de carbono.

Sousa y Mendes (2005) realizaron el modelamiento para un reactor con membrana catalítica y determinaron el equilibrio hipotético en fase gaseosa cuando existe variación del número de moles en la reacción del tipo $aA \rightleftharpoons bB$ en un proceso isotérmico. Concluyeron que se obtiene una conversión mayor a la alcanzada en el equilibrio termodinámico cuando $\Delta n > 0$; pero inferior cuando $\Delta n < 0$. El factor principal para la conversión, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, es que al disminuir la concentración total de un reactivo en el sistema favorece el incremento de la conversión para $\Delta n > 0$ y desfavorece cuando $\Delta n < 0$. Las dimensiones y parámetros que utilizaron se muestran en el Apéndice B en la tabla Tabla B.8, Tabla B.3 y Tabla B.1. Para la epoxidación del etileno la Tabla B.6 presenta las dimensiones del reactor con membrana desarrollado por Peña y col. (1998).

De acuerdo con las aportaciones de los investigadores citados, se vislumbra que, en reactores con membranas, serán más utilizadas las membranas inorgánicas que las poliméricas ya que poseen mejores cualidades, como la estabilidad térmica y química. Estas membranas inorgánicas, tanto del tipo cerámico como metálico, podrán emplearse sin dificultad para deshidrogenaciones, hidrogenaciones y reacciones de oxidaciones parciales.

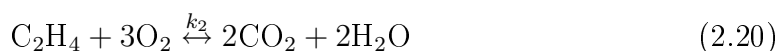
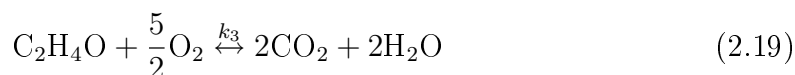
2.3 Cinéticas para la epoxidación del etileno

Para este trabajo se tomó como caso de estudio un producto químico intermedio de mucha importancia industrial, el óxido de etileno, el cual se emplea como reactivo en la producción de glicoles para la manufactura de anticongelantes, fibra poliéster, la producción de etanolaminas y surfactantes, entre otros. El óxido de etileno, en fase gaseosa, se ha producido desde hace años en reactores catalíticos multitubulares de lecho fijo [Othmer \(1995\)](#). Al ser una reacción extremadamente exotérmica, representa grandes riesgos de explosión; además, las desventajas de los procesos de oxidación parciales es que se obtienen bajos rendimientos, debido a que las reacciones secundarias que castigan la selectividad propician la formación de productos indeseables, H_2O y CO_2 .

La producción industrial del óxido de etileno está basada fundamentalmente en la oxidación parcial del etileno en fase gaseosa empleando como catalizador $Ag/\alpha - Al_2O_3$. Varios esquemas de reacción y expresiones cinéticas han sido reportadas en la literatura para la producción de este intermedio. Grupos de investigadores difieren en opiniones en cuanto a la existencia de las especies de oxígeno (molecular y atómico) que puedan encontrarse quimi-adsorbidos sobre la superficie y acerca de cuál de ellos es el responsable para la epoxidación y la combustión. Sin embargo, existe concordancia en que otros factores pueden modificar la velocidad de reacción, como el tipo de soporte empleado para el catalizador de plata y las condiciones de operación ([Peña y col., 1998](#); [Nakatsuji y col., 1997](#); [Petrov y col., 1988](#)).

[Twigg \(1946\)](#) fue uno de los primeros en proponer un esquema con reacciones consecutivas y en paralelo, donde toma en cuenta la ruta de reacción para la formación del óxido de etileno y las rutas para la formación de los productos indeseables; es decir, de la oxidación directa y la proveniente del óxido de etileno. Las etapas para la oxidación parcial del óxido de etileno se muestran en el esquema

siguiente:



Los resultados obtenidos sobre el mecanismo de reacción realizado por [Nakatsuji y col. \(1997\)](#) muestran que el etileno no se adsorbe sobre la plata, sino que reacciona en fase gaseosa con el oxígeno molecular adsorbido en la superficie del catalizador ($\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$) e indica que el oxígeno atómico (O^-) y el (O_2) ayuda tanto a la formación del óxido de etileno como a la formación de los subproductos (H_2O) y (CO_2). Cuando se forma el intermedio acetaldehído, la reacción es tan rápida que el camino directo para formar estos subproductos es muy fácil, pero independientemente de esto, la energía de formación del acetaldehído es tan alta que su producción parecerá excesiva, por lo que es una de las razones de la alta selectividad de la formación del epóxido sobre este tipo de catalizador. De acuerdo con el análisis realizado para la epoxidación del etileno, el mecanismo que propone [Nakatsuji y col. \(1997\)](#) es del tipo Eley-Rideal con una reacción de primer orden tanto para el oxígeno como para el etileno y concuerda con [Twigg \(1946\)](#) y otros investigadores como [Kestenbaum y col. \(2002\)](#); [Jankowiak y Barteau \(2005\)](#).

La cinética de la epoxidación del etileno sobre el catalizador ($\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$) investigada por [Dettwiler y col. \(1979\)](#), se llevó a cabo en el intervalo de temperatura entre 217-347 °C bajo un esquema triangular, como lo muestra la [Ecuación 2.18](#). El mecanismo es del tipo Langmuir-Hinshelwood con una reacción de primer orden tanto para el oxígeno como para el etileno; este mecanismo de reacción concuerda con el reportado por [Klugherz y Harriott \(1971\)](#) y Fognani (1959) del Instituto Francés del Petróleo citado en la referencia [Dettwiler y col. \(1979\)](#).

Westerterp y Ptasinski (1984b), reportaron que debido al predominio de la reacción en paralelo, la combustión del óxido de etileno, a nivel industrial, puede despreciarse bajo ciertas condiciones de operación, por lo que es posible simplificar a un sistema de reacciones en paralelo. Para la producción del óxido de etileno, Westerterp y Ptasinski (1984b,a) realizaron la oxidación directa del etileno en fase gaseosa alimentando al reactor con oxígeno puro y un gran exceso de etileno para llevar a cabo la reacción y ellos demostraron que el proceso era seguro y económico. Entonces, debido al exceso de etileno la expresión de velocidad de reacción se simplifica aún más, quedando exclusivamente en función de la concentración del oxígeno, con un orden de reacción a la unidad.

Posteriormente, Petrov y col. (1985, 1986) y Eliyas y col. (1988) presentaron un estudio cinético en el que mejoran la selectividad del óxido de etileno utilizando catalizadores de plata-alúmina-Ca y otros con Dicloroetano. Así mismo, reportaron expresiones de velocidad de reacción en función de las presiones parciales del oxígeno, etileno y del cloro cuando este último es empleado; la reacción se lleva a cabo en un intervalo de operación de temperaturas entre 210-300 °C y a presión atmosférica. Por otro lado, Gunther y Volker (2004) reafirmaron que la selectividad mejora considerablemente para la formación del óxido de etileno en presencia de Ca, Cl y Cs, listados en orden de menor a mayor efecto favorable sobre la selectividad. La experimentación la llevaron a cabo en reactores micro-estructurados a presión atmosférica.

En resumen, las condiciones de operación para la epoxidación del etileno, con base en las reacciones Ecuación 2.18 y Ecuación 2.20, en reactores tubulares catalíticos de lecho fijo se encuentran en un intervalo de temperatura 200-350 °C y presiones relativamente altas, en un intervalo muy amplio entre 5 a 20 atmósferas. A pesar de la gran variedad de modelos cinéticos presentados por muchos investigadores existen algunas coincidencias en cuanto a los mecanismos de reacción; respecto a los órdenes de reacción las diferencias dependen principalmente de las condiciones de operación,

el orden de reacción para el oxígeno oscila entre $0 \leq n \leq 2$ y para el etileno entre $-0.2 \leq n \leq 1.5$. En el [Apéndice C](#) se reportan expresiones cinéticas importantes para la epoxidación del etileno.

Descripción del Proceso

La selección de un proceso debe satisfacer algunos requisitos indispensables, entre ellos que exista la evidencia en la literatura donde considere un proceso técnicamente viable para la aplicación de reactores con membranas y que el proceso sea económicamente atractivo para ser implementado a nivel industrial. Estos requisitos son previstos para el proceso de la epoxidación del etileno, el cual ha sido objeto de estudio por muchos investigadores y están suficientemente documentados para los propósitos del presente estudio ([Lafarga y Varma, 2000](#); [Peña y col., 1998](#); [Dettwiler y col., 1979](#); [Kim y col., 2003](#); [Westerterp y Ptasinski, 1984b](#)).

En la actualidad y por muchos años, la reacción de epoxidación del etileno se realiza en reactores multitubulares catalíticos de lecho fijo convencionales, compuesto entre 10000-300000 tubos cargados interiormente de catalizador de $\text{AgO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por el interior de los tubos se alimenta el oxígeno, etileno e inertes (nitrógeno, argón) y por la coraza se alimenta el fluido de enfriamiento para controlar la temperatura del reactor. Cuando emplean el proceso directo (oxígeno puro en la alimentación), las condiciones de operación de la oxidación del etileno se encuentran en un intervalo de temperatura entre 210-300 °C y a presión atmosférica; en cambio, si el proceso es indirecto, base aire, la presión se incrementa en un intervalo de 10-30 atmósferas ([Al-Juaied y col., 2001](#); [Fogler, 1999](#)).

Para el modelo propuesto la adición controlada del oxígeno se realiza por permeación a través de la membrana; los reactivos como el etileno e inerte, se alimentan por el lado de la coraza. Las condiciones de operación fueron similares a las establecidas para un proceso convencional, excepto por que se mantuvo un gradiente de presión constante y positivo entre la membrana y la coraza para asegurar que la transferencia

de masa a través de la membrana se mantenga en ese sentido; la presión del retenido (oxígeno-nitrógeno) siempre es mayor al permeado (oxígeno). Una de las ventajas de emplear membranas es que pueden recuperarse algunos de los reactivos; por ejemplo, la recuperación del oxígeno o etileno dependiendo cual de ellos es el que se adiciona por la membrana. Para este caso de estudio, al suministrar el oxígeno por la membrana altamente permselectiva será rica en nitrógeno, y en procesos posteriores será posible recuperarlo. Por otro lado, si aún la concentración es alta en el lado del retenido se puede recircular el oxígeno al mismo reactor; sin embargo, estas consideraciones no se contemplan en esta investigación (Cursio y col., 2006; Klose y col., 2004).

La Figura 2.6 muestra en forma esquemática como se lleva a cabo la transferencia de masa en un reactor con membrana. El oxígeno es permeado a través de la membrana de

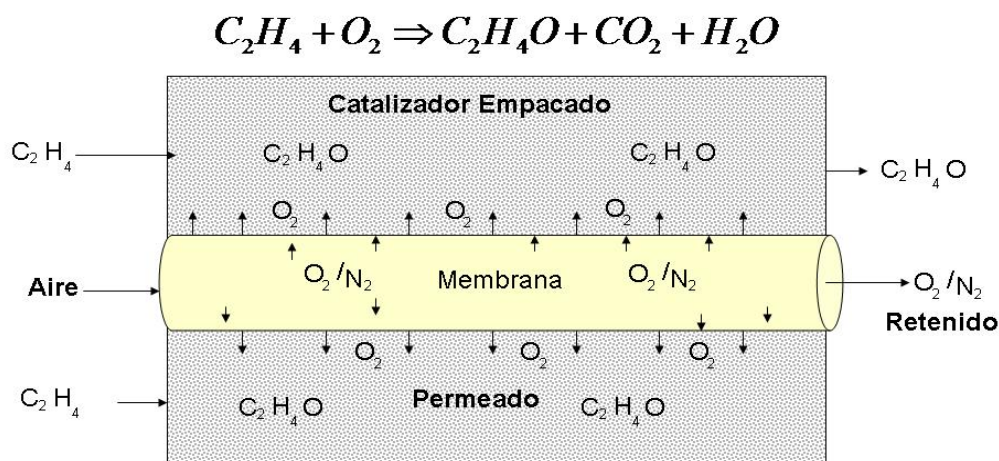


Figura 2.6: Esquema de transferencia de masa en un reactor con membranas

Para la simulación, se considera a la membrana como una caja negra donde permeará el oxígeno a través de ella; sin embargo, tomará el modelo *solución-difusión* como mecanismo de transporte definido con anterioridad. Para trabajos posteriores a esta investigación, el modelo podría involucrar la permeación de reactivos en una

membrana inorgánica densa permselectiva al oxígeno y soportada por una membrana con estructura porosa; los mecanismo que pueden atribuirse al transporte a través de la membrana densa es por *solución-difusión* y para la membrana porosa por el mecanismo de difusión tipo Knudsen principalmente ([Al-Juaied y col., 2001](#); [Hsieh, 1996](#)).

2.4 Técnicas de elemento finito

En este trabajo se empleó el software *Comsol*[®] para realizar la simulación que se tomará en la [Sección 3.3](#); sin embargo, aquí se describirá brevemente la técnica de la aplicación de elemento finito.

En contraste con el método de diferencias finitas ([Sección C.4](#)) donde el dominio de interés es reemplazado por un conjunto de puntos discretos, en el método de elementos finitos el dominio es dividido dentro de subdominios llamados “elementos finitos”. La función desconocida, u , está representada dentro de cada elemento por una función de interpolación polinomial, la cual es continua todo el tiempo junto con sus derivadas para cada elemento especificado; generalmente, la función de interpolación es de orden bajo y continua entre cada elemento ([Lapidus, 1982](#)).

Existen varias maneras de conducir la formulación del método del elemento finito. Una forma conceptualmente atractiva para resolver un sistema de ecuaciones diferenciales es emplear funciones de aproximación, las cuales pueden formularse usando métodos como el de pesos residuales, el método de Galerkin, el de subdominios, de colocación, entre otros.

En el método de pesos residuales, la función $u(\cdot)$ es reemplazada por una aproximación de la serie finita $\hat{u}(\cdot)$:

$$u(\cdot) \approx \hat{u}(\cdot) = \sum_{j=1}^N U_j \phi_j(\cdot) \quad (2.21)$$

En general, el conjunto de funciones $\phi_j(\cdot)$, $j = 1, 2, \dots, N$, pueden estar definidas tanto para el dominio del tiempo como el espacial; y U_j , $j = 1, 2, \dots, N$ representan a los coeficientes indeterminados. La [Ecuación 2.21](#) puede escribirse como:

$$\hat{u}(\cdot) = U_o \phi_o + \sum_{j=1}^N U_j \phi_j(\cdot) \quad (2.22)$$

donde ϕ_j debe satisfacer las condiciones de frontera homogéneas. En el método de elemento finito, las funciones ϕ_j son escogidas por los polinomios que satisfagan

ciertas condiciones de frontera impuestas en el problema. Las funciones de los polinomios son especificados como funciones de forma, funciones base y funciones de interpolación, dependiendo de la disciplina en la cual el método se está aplicando.

Aún cuando las funciones base son escogidas para satisfacer todas las condiciones frontera impuestas en el problema, normalmente no satisfacen en su totalidad a la ecuación diferencial parcial; entonces, al sustituir $u(\cdot)$ en una EDP, $Lu - f = 0$, da como resultado el residual, establecido como:

$$L\hat{u}(\cdot) - f = R(\cdot) \quad (2.23)$$

El objetivo es seleccionar los coeficientes indeterminados U_j que minimicen el residual y que se representa por la integral:

$$\int_t \int_V R(\cdot) dV dt = 0 \quad (2.24)$$

La expresión anterior genera solamente una ecuación para N coeficientes indeterminados U_j ; entonces, se requiere modificar adecuadamente la integral introduciendo funciones de peso $w_i(\cdot)$, $i = 1, 2, \dots, N$; así, la [Ecuación 2.24](#) queda expresada para n ecuaciones independientes:

$$\int_t \int_V R(\cdot) w_i(\cdot) dV dt = 0 \quad (2.25)$$

Entre la familia del método de pesos residuales se encuentran los métodos de Galerkin, Sudominios y de Colocación, los cuales son muy utilizados en la ingeniería. Las funciones peso para diferentes dimensiones espaciales están definidas en algunas referencias como [Lapidus \(1982\)](#) y [Dhatt y col. \(1984\)](#), y se emplearán algunas de ellas para describir el método de Galerkin y de Subdominios para esta sección.

Método de Galerkin

En el método de Galerkin la función peso es escogida como la función base, definida en la [Ecuación 2.21](#). Entonces, la [Ecuación 2.25](#) queda modifica como:

$$\int_t \int_V R(\cdot) \phi_i(\cdot) dV dt = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.26)$$

Las funciones bases representan exactamente cualquier función de la serie [Ecuación 2.21](#) y son capaces de proporcionar la solución más exacta posible, aun cuando el número de términos de la serie se incrementa.

Un requisito complementario que permite una interpretación alternativa a la formulación de Galerkin es que una función continua debe ser cero si es ortogonal a cada miembro del conjunto completo de ecuaciones. La [Ecuación 2.26](#) es la definición de ortogonalidad de dos funciones, en este caso, $R(\cdot)$ y $\phi(\cdot)$; el método de Galerkin puede ser visto como un esquema en el cual el residual es forzado a cero en el sentido de que sea ortogonal al conjunto completo de funciones $\phi_i(\cdot)$

Método del Subdominio

En el método del subdominio la función peso se define como la unidad en la sub-región V_i y cero para los otros sitios. En el sentido matemático la [Ecuación 2.25](#) puede establecerse como:

$$\int_t \int_V R(\cdot) w_i(\cdot) dV = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.27)$$

donde:

$$w_i = \begin{cases} 1, & (x, y, z) \text{ en } V_i^* \\ 0, & (x, y, z) \text{ no en } V \end{cases}$$

* Es válida para la discretización espacial únicamente.

Técnica del método de elemento finito

La aplicación del método se resume en tres etapas fundamentalmente:

- En la primera etapa se define la función base (polinomial) correspondiente a la [Ecuación 2.21](#).
- En la segunda etapa se sustituye la función del residual que resulta del análisis del fenómeno físico tratado en el problema a resolver en la [Ecuación 2.25](#);
- Finalmente, en la tercera etapa se puede aplicar el método de solución seleccionada (Galerkin, Subdominios o de colocación). En esta última etapa

se definen las funciones de peso y de forma para evaluar la distribución de la variable en el dominio.

Elección de las funciones Base

La exactitud y eficiencia en el método de pesos ponderados depende de manera importante la elección de las funciones base. A continuación se describen algunos tipos de polinomiales más utilizados en el método de elementos finitos:

Base Polinomial Lineal. Estas funciones se utilizan para obtener información nodal por interpolación lineal sobre cada elemento y obtener la solución en cualquier punto dentro de cualquier elemento, conociendo únicamente la solución en los nodos.

Base Polinomial Cuadrática. La función de interpolación cuadrática para cualquier elemento tiene la forma:

$$\phi = a + bt + ct^2 \quad (2.28)$$

Debido a que la función cuadrática tiene tres puntos, requerirá tres valores para definir los coeficientes a , b y c ; entonces, se necesitan tres nodos en cada elemento cuadrático y tres funciones base para cada nodo. Por ejemplo, para definir el nodo $i - 1$ se requiere igualar a la unidad la primer ecuación y cero para los dos restantes. En notación matricial, esta restricción se presenta como:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & t_{i-1} & t_{i-1}^2 \\ 1 & t_i & t_i^2 \\ 1 & t_{i+1} & t_{i+1}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

Una vez encontrados los valores de a , b y c , se sustituyen en la [Ecuación 2.28](#) para obtener la siguiente expresión:

$$\phi_{i-1} = \frac{t_i t_{i+1}}{\Delta_{i-1}} - \frac{t_i + t_{i+1}}{\Delta_{i-1}} t + \frac{1}{\Delta_{i-1}} t^2 \quad (2.29)$$

donde $\Delta_{i-1} = (t_i - t_{i-1})(t_{i+1} - t_{i-1})$. Expresiones análogas a la [Ecuación 2.29](#) pueden obtenerse para cada uno de los dos nodos restantes, ϕ_i y ϕ_{i+1} imponiendo el

mismo tipo de condiciones indicadas en párrafos anteriores.

Estas funciones cuadráticas básicas se pueden aplicar directamente al método de residuos ponderados, pero la integración llega a ser muy tediosa. Para facilitar la integración numérica, es recomendable desarrollar funciones polinomiales de alto grado para sistemas de coordenadas adimensionales; así, para el sistema unidimensional se define la coordenada ξ y sus valores varían entre $-1 \leq \xi \leq 1$ y para un sistema bidimensional, (ξ, η) , oscilan entre $-1 \leq \xi \leq 1$ y $-1 \leq \eta \leq 1$ respectivamente.

Para encontrar los polinomiales cuadráticos adimensionales, se sigue el mismo procedimiento realizado para el sistema en coordenadas rectangulares:

$$\phi = a + b\xi + c\xi^2 \quad (2.30)$$

pero ahora se sigue el requerimiento que $\phi_{-1} = 1$ y $\phi_0 = \phi_{+1} = 0$ para llegar a la forma matricial:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

obteniendo para este caso:

$$\phi_{-1} = -\frac{1}{2}\xi(1 - \xi) \quad (2.31)$$

y en forma análoga para los restantes nodos:

$$\phi_0 = 1 - \xi^2 \quad (2.32)$$

$$\phi_{+1} = \frac{1}{2}\xi(1 + \xi) \quad (2.33)$$

Base Polinomial Cúbica. Aunque no existe un límite teórico de polinomiales de grados superiores, pueden generarse funciones base de grados superiores y es recomendable utilizar polinomiales de tercer grado, ya que alcanza una exactitud muy aceptable, aparte de ser uno de los más empleados en las áreas de ciencia e ingeniería. Algunas de las razones principales por las que no se ha optado por emplear grados superiores son que conforme el grado polinomial es más elevado, el número de

ecuaciones algebraicas, de coeficientes matriciales y de elementos se incrementa de manera considerable y como consecuencia los requerimientos computacionales serán mayores.

Polinomial de Lagrange

Las funciones base también pueden ser formuladas directamente usando los polinomiales de Lagrange, $l_i(\xi)$, y definidas por:

$$l_i^n = \frac{(\xi - \xi_0) \dots (\xi - \xi_{i-1})(\xi - \xi_{i+1}) \dots (\xi - \xi_n)}{(\xi_i - \xi_0) \dots (\xi_i - \xi_{i-1})(\xi_i - \xi_{i+1}) \dots (\xi_i - \xi_n)} \quad (2.34)$$

Las funciones de forma para una función cuadrática evaluadas por medio de los polinomiales de Langrange resultan dar exactamente el mismo resultado obtenido por los métodos anteriores, como es el caso de los polinomiales cuadráticos expresados por la [Ecuación 2.31](#), [Ecuación 2.32](#) y [Ecuación 2.33](#). La extensión de estos tipos de polinomiales pueden realizarse sin dificultad para sistemas adimensionales.

Base Polinomial Tipo Hermite

Los polinomiales Hermite corresponden al tipo *spline* cúbicas, cuya característica es que existe siempre la continuidad de la primer derivada entre cada uno de los elementos. La interpolación de Hermite no solamente interpola los valores de los nodos, sino también los valores de los nodos de un número de derivadas consecutivas.

El polinomial cúbico tipo Hermite requiere de cuatro parámetros para quedar definido, como el polinomial de Lagrange, que para cada elemento de uno de los nodos la función base debe ser la unidad y el resto deben ser iguales a cero; además, de considerar la restricción de continuidad de primer orden entre los elementos. El término general base tipo Hermite es:

$$\hat{u} \approx \sum_{j=1}^N T_j \phi_{0j} + \frac{T_j}{dt} \phi_{1j} \quad (2.35)$$

donde N es el número de nodos. Se observa que cada nodo tiene dos coeficientes indeterminados, T_j y $\frac{T_j}{dt}$ y cada nodo está identificado con dos funciones base ϕ_{oj} y ϕ_{1j} .

En la literatura sobre el análisis de elementos finitos puede encontrarse una gran cantidad de funciones base para polinomiales Lagrangianos, lineales, cuadráticos, cúbicos y Hermitianos para una y dos dimensiones ([Lapidus, 1982](#); [Dhatt y col., 1984](#)) expresadas en el sistema de coordenadas (ξ, η) ; por ejemplo, para un sistema unidimensional los polinomiales tipo Hermite tienen la siguiente forma:

Para los coeficientes:

$$\phi_{01} = \frac{1}{4} (\xi - 1)^2 (\xi + 2) \quad (2.36)$$

$$\phi_{02} = -\frac{1}{4} (\xi + 1)^2 (\xi - 2) \quad (2.37)$$

Para las derivadas:

$$\phi'_{11} = \frac{1}{4} (1 + \xi) (\xi - 1)^2 \quad (2.38)$$

$$\phi'_{12} = \frac{1}{4} (1 + \xi)^2 (\xi - 1)^2 \quad (2.39)$$

Funciones base para un sistema de dos Dimensiones.

La extensión del método de peso residual a otras dimensiones es relativamente directa cuando se usan sub-espacios regulares rectangulares; sin embargo, para espacios irregulares tiene un grado de dificultad mayor. En este trabajo, se enfocará principalmente a los del tipo de espacios irregulares que tienen como ventaja poderse acoplar a cualquier geometría irregular. Aunque existen muchos elementos de muy diversas formas y órdenes, el elemento más empleado es el triangular; este elemento tiene sus lados rectos y son los más sencillos, pero permiten una representación adecuada para un dominio irregular. Debido a la dificultad en la integración sobre formas irregulares es necesario, como en la sección anterior, definir un sistema de coordenadas convenientes.

Capítulo 3

DESARROLLO DEL MODELO

Debido al objetivo de desarrollar modelos tridimensionales se involucran dos niveles; el primero consiste en un reactor con configuración similar a un intercambiador de calor empacado en la zona de la chaqueta y los tubos son únicamente de enfriamiento. El segundo nivel se generalizó el modelo de manera de que una parte de los tubos sirviera para la dosificación controlada de oxígeno mediante membranas. En la [Sección 3.1](#) se describen los balances de masa y energía comunes a ambos modelos y se aclaran las condiciones de frontera correspondientes. Posteriormente la [Sección 3.2](#) documenta todas las dimensiones, configuraciones y los parámetros de transporte referentes al caso de estudio. Durante el desarrollo del presente trabajo se programaron los simuladores en FORTRAN para un reactor tubular catalítico bidimensional con la finalidad de afinar parámetros y contar con una prueba de escritorio, pero debido a que el objetivo final no involucra técnicas de diferencias finitas, esta parte del trabajo se omitió en el escrito. Para la solución del modelo propuesto se empleó el software *Comsol*® y en la [Sección 3.3](#) presenta la metodología y características de la simulación detallando algunos aspectos importantes de como fueron incorporando los cálculos implícitos de considerar una velocidad variable.

3.1 Modelo

El modelo de reactor propuesto tipo intercambiador de calor contempla tanto la transferencia de calor a través de algunos tubos y la chaqueta así como la transferencia de masa a través de membranas por los tubos restantes; además, contempla la variación de la velocidad superficial en la dirección axial. Esta variación se basa en el modelo bidimensional reportado por [Tiscareño \(2007\)](#) para un reactor tubular flujo tapón; en su modelo la velocidad superficial varía axialmente, pero es igual en toda la sección transversal. Debe enfatizarse que durante los cálculos promedian el efecto de la caída de presión, de los perfiles radiales de temperatura y de los *fluxes* para ir recalculando en cada posición axial la velocidad superficial.

La [Figura 3.1](#) muestra el esquema del reactor con membranas tubulares y tubos de enfriamiento propuesto. Como configuración base, este modelo contempla la transferencia de calor a través de algunos tubos y la chaqueta así como la transferencia de masa a través de las membranas de los tubos restantes. El reactor propuesto consta en total de 13 tubos internos; los tubos de color naranja corresponden a las membranas. Esta configuración de ninguna manera se encuentra optimizada, es simplemente un caso base que incluye todos los aspectos relevantes de nuestro modelo. La unidad de simetría corresponde a $\frac{1}{8}$ del área transversal y los elementos adyacentes se comportan como “imágenes en el espejo” en las fronteras respectivas. Esto se realizó con el objeto de reducir el uso de memoria en la computadora durante la simulación.

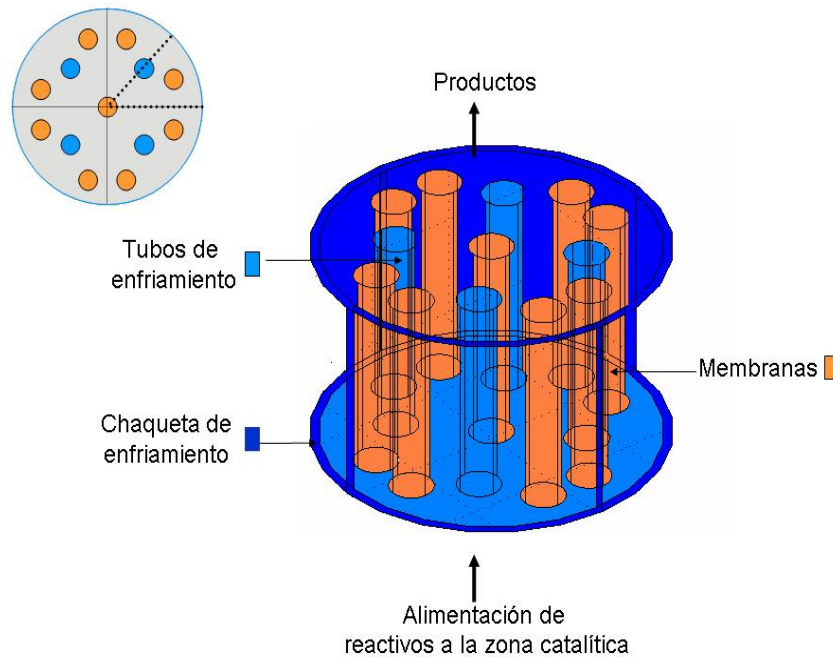


Figura 3.1: Esquema del reactor con membranas tubulares y tubos de transferencia de calor

3.1.1 Suposiciones del modelo

Las consideraciones establecidas para el desarrollo del modelo del reactor se presentan a continuación:

- El sistema se supone en estado estacionario.
- Se supone que se conocen los parámetros cinéticos aparentes; es decir, se tienen expresiones cinéticas explícitas que ya incluyen las resistencias internas de masa y calor. Para evaluar las velocidades catalíticas considerando las resistencias internas y externas requeriría de algoritmos con ecuaciones algebraicas-diferenciales en cada punto debido a las simplificaciones pseudo-homogéneas. En tal caso habría que escribir subrutinas robustas que van más allá del alcance planeado.

- La membrana está compuesta por una capa densa, altamente permselectiva al oxígeno, esto es, sólo es permeable al oxígeno. El considerar la permeabilidad para otros componentes no implica mayores problemas, pero se optó por comenzar por el caso mas sencillo.
- Los reactivos y productos presentan un comportamiento correspondiente a la ley de gases ideales.
- El proceso se considera isobárico. Para mantener el modelo relativamente simple se optó por considerar gas ideal. La temperatura es suficientemente alta pero al tratarse en algunos casos con presiones altas pudiera justificarse incluir coeficientes de fugacidad en los cálculos. Por otro lado, considerar caídas de presión lineal o con alguna funcionalidad empírica sería relativamente sencillo; también, sería posible calcular las caídas de presión mediante la ecuación de Ergun; sin embargo, se tendría algunos problemas de tiempos de procesamiento de datos debido a que la ecuación de Ergun requiere evaluar la velocidad superficial para cada incremento en la dirección axial. El considerar la hidráulica en el modelo requerirá cálculos extremadamente complejos y esto demandaría especificar detalles de la geometría espacial del lado del empacado, por lo que sería una limitante en *Comsol*[®] considerar los tres transportes de masa, calor y momentum al mismo tiempo.
- El coeficiente de película de calor, h_c , se considera constante para cada tubo y para la chaqueta durante la simulación, pero los coeficientes pueden ser diferentes entre ellos; además, se considera que existe un perfil unidimensional axial de temperatura dentro de cada tubo de enfriamiento. Existen relativamente pocas correlaciones reportadas en la literatura para estos parámetros y además existe la incertidumbre de no considerar debidamente sus variaciones.
- Los coeficientes radiales de transporte de difusividad efectiva y conductividad efectiva se suponen constantes. El modelo es tridimensional, pero la cámara

del lecho empacado se modeló suponiendo un medio pseudo-homogéneo, por lo que el tratamiento matemático de las propiedades de transporte requiere de parámetros efectivos.

- La dispersión y la conductividad axiales son despreciables en comparación con la magnitud de los términos convectivos: $u_s C_i \geq \mathcal{D}_z \frac{\partial C_i}{\partial z}$ y $u_s \rho T \geq k_z \frac{\partial T}{\partial z}$. Aún con las simplificaciones anteriores el modelo resultante es suficientemente complejo al obtener ecuaciones diferenciales parabólicas en sus balances; sin embargo, el considerar mezclado axial con las contribuciones de transferencia de masa y calor, los balances globales involucrarían ecuaciones diferenciales no lineales y de segundo orden por lo que la solución sería extremadamente compleja.
- La velocidad superficial puede variar con la posición axial, pero es independiente de la posición radial y angular (Flujo tapón). Esta suposición toma en cuenta el cambio del número de moles de las reacciones y los perfiles radiales de temperatura, ya que al no considerarla tendría implicaciones importantes en las mediciones de temperatura y concentración en el interior del reactor.

De estas consideraciones se desprenden las ecuaciones presentadas en la sección siguiente que describen el comportamiento pseudo-homogéneo del reactor.

3.1.2 Balances de materia y energía

3.1.2.1 Balance de masa

Debido a que se ha considerado flujo tapón en que la velocidad superficial, u_s , depende del cambio del número total de moles durante la reacción, de los perfiles transversales de temperatura y de su dependencia en la dirección axial, revela que no tiene cambios significativos en la dirección radial y angular puesto que la convección es la dominante; entonces, la ecuación de diseño para la transferencia de masa puede expresarse en función del *flux* molar de cada componente. Expresada la ecuación de

diseño de esta forma, se puede visualizar el problema como si se tratara de un modelo bidimensional en estado transitorio; es decir, una vez discretizada, los términos de las derivadas parciales de temperatura y de los *fluxes* en las coordenadas (x, y) permiten resolver el problema empleando el método de líneas. Esta alternativa se traduce en la disminución de uso de la memoria de la computadora, evitando problemas durante la simulación a diferencia de emplear elemento finito para las tres direcciones incluyendo la axial.

Balance de masa en la coraza

Para expresar las ecuaciones de diseño como diferenciales parciales parabólicas comenzaremos realizando un balance de masa del componente i en la coraza como un modelo en estado transitorio:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\nabla \cdot (\nabla \cdot (-\mathcal{D}_e C_i) - u_s C_i) + R \quad (3.1)$$

Considerando que el proceso se lleva a cabo en estado estacionario y que la dispersión axial $\mathcal{D}_z$ se desprecia debido a que es mucho menor en magnitud al término convectivo, la ecuación [Ecuación 3.1](#) resulta:

$$0 = -\nabla \cdot (\nabla \cdot (-\mathcal{D}_e C_i)) - \nabla \cdot (u_s C_i) + R \quad (3.2)$$

Se ha considerado también que la difusividad efectiva, $\mathcal{D}_e$, es independiente de la posición geométrica y que la velocidad superficial, u_s , es solamente dependiente de la dirección axial; entonces, despejando el término convectivo y multiplicando y dividiendo por la velocidad superficial en la [Ecuación 3.2](#) se obtiene:

$$\frac{d(u_s C_i)}{dz} = \frac{\mathcal{D}_e}{u_s} \left[\frac{\partial^2 (u_s C_i)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (u_s C_i)}{\partial y^2} \right] - \sum \rho_B r_{pi} \quad (3.3)$$

Ahora, se puede representar esta ecuación en términos de *flux* del componente i en la zona de reacción sustituyendo en la [Ecuación 3.3](#) $N_i = u_s C_i$:

$$\frac{\partial N_i}{\partial z} = \frac{\mathcal{D}_e}{u_s} \left[\frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \right] - \sum \rho_B r_{pi} \quad (3.4)$$

que equivale a una ecuación diferencial parcial tipo parabólica:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial N_i}{\partial z} = \frac{\mathcal{D}_e}{u_s} \left[\frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \right] - \sum \rho_B r_{pi} \quad (3.5)$$

Expresada de esta manera, el tiempo (t) representa la dirección axial (z) reduciendo de un modelo tridimensional a un modelo bidimensional en estado transitorio, evitando de esta forma, la discretización en la dirección axial.

Balance de masa en el interior del tubo de la membrana:

Para el balance de masa del aire en la dirección axial en el interior de cada membrana, se empleó el mismo procedimiento utilizado para el transporte de masa en la coraza, obteniendo la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$\frac{\partial G_{mi}}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial G_{mi}}{\partial z} = -\frac{\mathcal{D}_m}{u_m} \left[\frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_i}{\partial y^2} \right] \quad i = 1, 2 \dots n \quad (3.6)$$

donde G_i representa el *flux* molar del oxígeno o nitrógeno, $\mathcal{D}_m$ es el coeficiente de difusión en la membrana y u_m corresponde a la velocidad superficial del aire en el interior de la membrana.

Dentro del tubo de membrana, no existe reacción y en el modelo pudiera considerarse que no existen variaciones radiales; esto es, que el perfil es plano. En su lugar se debería considerar el siguiente balance que ya incluye la condición frontera.

$$\frac{dG_{mi}}{dz} = \int_0^{2\pi} \frac{P_i}{\delta} (P_A - P_m) R_m d\theta \quad (3.7)$$

Esto es, P_m es la presión parcial en el interior de la membrana y se calculó fácilmente a partir de G_{mi} ; sin embargo, la presión parcial de la membrana en la cara de la cámara de reacción, P_A , depende de la posición angular por lo cual se debe hacer una integración local.

Un procedimiento análogo a éste se hace con los tubos de intercambio de calor. Entonces, se buscó que en uno de los tubos sí hubiera variaciones mientras que en los otros no, ya con lo aprendido al implementar los modelos, ambos tubos pudieran o no presentar perfiles radiales y angulares interiores.

3.1.2.2 Balance de energía

Se considera que la alimentación de los reactivos en la cámara de reacción entra al reactor a la misma temperatura en todos los nodos radiales, $T = T_o$ y, también las concentraciones de los reactivos alimentados son constantes, $C = C_{io}$.

Balance de calor en la coraza

Para el balance de energía en la coraza del reactor, se deduce de forma similar a la desarrollada en el balance de masa llegando a una ecuación equivalente a una diferencial parcial parabólica:

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{k_e}{u_s \rho c_p} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right] + \sum \frac{\rho_B}{u_s \rho c_p} (-\Delta H_r) r_{pr} \quad (3.8)$$

La expresión anterior indica que en la cámara empacada (coraza), la temperatura cambia tanto en la sección transversal como en la dirección axial; es decir, existe una dependencia tridimensional al calor desprendido por la reacción y a la contribución de temperatura de cada tubo que conforma el reactor.

El coeficiente de conductividad térmica efectiva radial, k_e , contempla la contribución a la transferencia de calor tanto por el fluido como por las partículas del catalizador. En principio se modela como conducción, pero conceptualmente engloba además de este mecanismo a la convección y al mezclado radial que ocurre conforme el fluido encuentra su camino a través del lecho empacado. Si la temperatura es suficientemente alta, también se supone que incluiría la contribución de la radiación. De hecho, el modelo supone que la conductividad efectiva es aplicable absolutamente en todo el lecho empacado y consecuentemente no hay una capa límite en las fronteras correspondientes a los tubos de enfriamiento por el lado del catalizador. Aunque existen algunos modelos que consideran un segundo coeficiente de transferencia de calor en las proximidades a los tubos del intercambio y que toman indirectamente en cuenta que la porosidad de la cama empacada es mayor en la proximidad de la pared que el resto del lecho ([Lordanidis, 2002](#); [Derkx y Dixon, 1997](#); [Al-Juaied y col., 2001](#)), para este trabajo se supuso un solo coeficiente efectivo

radial de transferencia de calor.

Balance de calor en los tubos de enfriamiento

La temperatura del fluido en el interior de cada tubo y en la chaqueta del reactor (T_{ci}) varían unidimensionalmente en dirección axial de manera independiente en cada uno de ellos de acuerdo con:

$$\frac{dT_{cj}}{dz} = \int_0^{a_j} (\pm) \frac{h_{cj} (T_{ci} - T)}{F_j c p_j} da_j \quad (3.9)$$

donde a_j es el perímetro del tubo o chaqueta en cuestión. El subíndice j representa el número del tubo interior y/o de la chaqueta del arreglo del reactor.

Nuevamente, es importante aclarar que podría considerarse la existencia de variaciones radiales en el interior de los tubos de enfriamiento. Sin embargo, para este caso se considera que la temperatura de enfriamiento en cada tubo, T_{ci} , se calcule en forma independiente. La temperatura del tubo de enfriamiento y la chaqueta en la cara de la cámara de reacción, T , de la [Ecuación 3.9](#) depende de la posición angular, por lo cual se debe hacer una integración local.

3.1.3 Variación de la velocidad superficial y sus implicaciones

Una vez realizados los balances de masa y energía tanto en la corazas, tubos, chaqueta y en las membranas es necesario definir nuevas variables para poder evaluar la velocidad superficial en el interior de la coraza en la dirección axial. Para la evaluación de la velocidad superficial a lo largo del reactor y para cada incremento z se requiere calcular el flujo molar de cada componente i , el flujo molar total y la temperatura promedio del área transversal del reactor mediante la integración numérica de las siguientes expresiones:

Flujos molares

Para la evaluación del flujo molar total en la coraza, es necesario primero encontrar el flujo molar por componente (F_i) mediante:

$$F_i = \int_{A_T} N_i dA \quad (3.10)$$

y evaluar el flujo molar total (F_T) por:

$$F_T = \sum_{i=1}^{\text{Num. Comp.}} F_i \quad (3.11)$$

Temperatura promedio

La temperatura promedio (T_{prom}) se evalúa con la integración de la temperatura de acuerdo con:

$$T_{prom} = \frac{1}{A_T} \int_{A_T} T dA \quad (3.12)$$

y finalmente la velocidad superficial (u_s) se calcula para cada incremento de z , en la dirección axial, mediante la siguiente expresión:

$$u_s = \left(\frac{R}{A_T} \right) \left(\frac{T_{prom}}{P_T} \right) F_T \quad (3.13)$$

donde A_T representa el área transversal.

Al no considerar la variación de la velocidad superficial, es decir, el cambio de moles durante la reacción, tendrá implicaciones en la medición de la concentración de los reactivos y productos; además, no contemplaría las diferencias de los perfiles de temperatura en la sección transversal y dirección axial; entonces, existirán discrepancias en la medición del grado de conversión comparada con el modelo al considerar la variación de la velocidad superficial.

3.1.4 Condiciones de frontera

Para el modelo del reactor con membranas y enfriamiento se ha considerado que la temperatura del fluido de enfriamiento varíe dentro de los tubos en dirección axial,

pero se supone que la temperatura es independiente en su propia dirección radial y angular en cada tubo y la chaqueta; es decir, de “su” θ y “su” r , con el fin de distinguirlos de las coordenadas θ y r del tubo principal.

La Figura 3.2 muestra, en la unidad de simetría del área transversal, las condiciones frontera establecidas para la simulación del modelo propuesto, donde se observan únicamente los dos tubos correspondientes a las membranas, un tubo de enfriamiento y la chaqueta de enfriamiento del reactor.

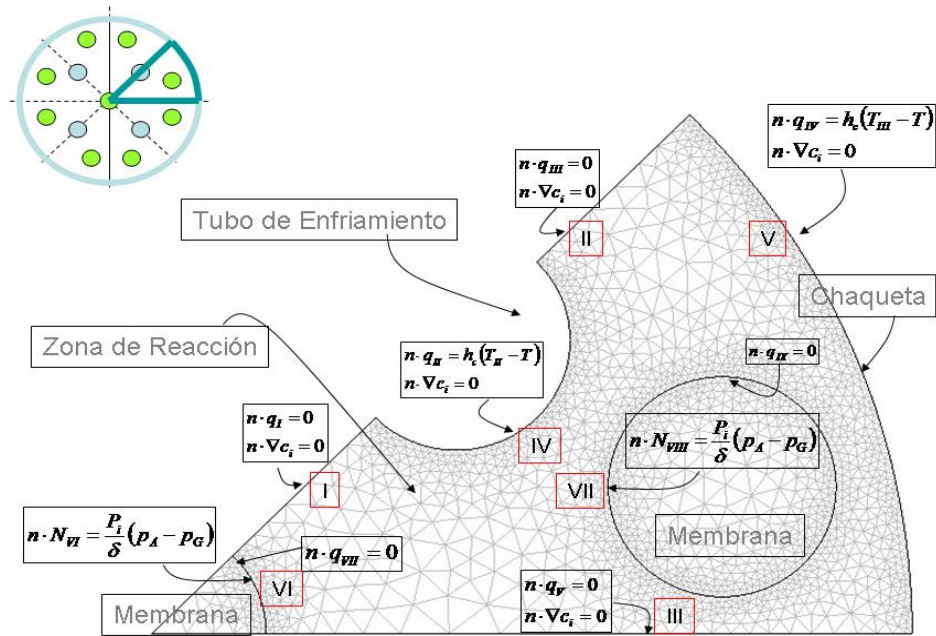


Figura 3.2: Representación gráfica del modelo del reactor empacado con transferencia de masa y calor

En la Figura 3.2 las condiciones de Frontera I, II y III corresponden a las condiciones de simetría. La Frontera IV pertenece al tubo de enfriamiento, mientras que la Frontera V corresponde a la chaqueta del reactor; las condiciones de transferencia de masa en estas fronteras resultan de considerar paredes impermeables, mientras que para el calor sí existe transferencia a través de la frontera. Las condiciones VI y VII corresponden a los tubos de membrana y resultan de considerar la transferencia

de masa a través de ellos, mientras que para la transferencia de calor se supone que se mantiene a la misma temperatura que existe en la zona de reacción cercana a ellas.

3.2 Caso de estudio

Existe un interés permanente en la ingeniería química para mejorar la selectividad en la producción de intermedios con alto valor comercial. En este tipo de reacción de oxidación parcial, existe la formación de productos indeseables, H_2O y CO_2 , que provienen del producto intermedio y de la oxidación total, los cuales reducen significativamente la eficiencia del proceso. A pesar de los progresos alcanzados en catálisis, aún existen muchas reacciones aplicadas industrialmente que no exhiben una relación de conversión-selectividad que sean satisfactorias ([Christof y col., 2003](#)).

Para este trabajo, como se mencionó en la [Sección 2.3](#), se tomó como caso de estudio un producto químico intermedio de gran importancia industrial, el óxido de etileno. En esa sección se explicó el mecanismo de reacción, el mecanismo de transporte del oxígeno y la descripción del proceso. Para la simulación del reactor propuesto se considera que las condiciones de operación, los parámetros de transporte y dimensiones del reactor se basan en las reportadas por [Lordanidis \(2002\)](#); [Westerterp y Ptasinski \(1984b\)](#) y en los definidos por los investigadores en reactores con membranas como [Lafarga y Varma \(2000\)](#) y [Peña y col. \(1998\)](#).

3.2.1 Dimensiones del reactor

La configuración del reactor propuesto está formada por nueve tubos con membranas, cuatro tubos de enfriamiento colocados en el interior de una coraza rellena de catalizador y una chaqueta alrededor de la coraza para el enfriamiento. Las dimensiones del reactor y de los tubos se determinan con base en los reportados por varios investigadores como [Lafarga y Varma \(2000\)](#); [Peña y col. \(1998\)](#); [Saracco](#)

y col. (1999) tratando de mantener la relación longitud del reactor/radio de los tubos y no excederse a estos valores. Ambos tubos de enfriamiento y membranas se consideran de 0.003 m de diámetro y con una longitud establecida de 0.1125 m, el diámetro de la coraza es de 0.015 m y el grosor de la membrana compuesta se fija en 0.003 m con base en las dimensiones de membranas existentes en la industria y producidas en laboratorios (Klose y col., 2003; Liu y col., 2006; Cursio y col., 2006; Lafarga y Varma, 2000; Gobina y col., 1995; Cheng y Shuai, 1995; Wang y col., 2002; Jin y col., 2000; Al-Juaied y col., 2001; Xu y col., 2006).

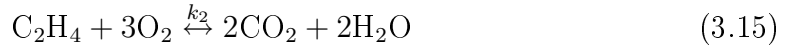
En el coeficiente de transferencia de calor a través de los tubos de enfriamiento se utiliza un valor de $290 \text{ (J/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{K)}$ tomado de datos experimentales en la epoxidación del etileno realizada por Westerterp y Ptasiński (1984b). El valor de este coeficiente de transferencia de calor se considera igual para todos los tubos de enfriamiento y la chaqueta debido a que se mantienen aproximadamente las mismas condiciones de temperatura y composiciones de los flujos en ambos lados del área de transferencia. No se detalla la configuración de las dimensiones, claros, etc. del reactor debido a que no existe aún en la literatura este tipo de diseño de reactores, pero pueden consultarse algunas configuraciones y dimensiones para la construcción de intercambiadores de calor tubulares en Byrne (1968).

Respecto al tipo de material de construcción, grosor, etc., que satisfagan la resistencia estructural necesaria para la operación del reactor con membranas, no son contempladas para la realización de este trabajo.

3.2.2 Modelo cinético

Para la simulación del reactor con membrana e intercambio de calor se utiliza la cinética de reacción de la oxidación parcial del etileno propuesta por Westerterp y Ptasiński (1984b) y Lordanidis (2002), tomando en cuenta solamente las dos

primeras etapas del sistema de reacción mencionadas en el Capítulo 2:



Ambas reacciones son de primer orden respecto al oxígeno, y las ecuaciones de velocidad de reacción para la epoxidación y oxidación completa del etileno son presentadas a continuación:

$$R_{eo} = k_1 C_{\text{O}_2} \quad (3.16)$$

$$R_{ox} = k_2 C_{\text{O}_2} \quad (3.17)$$

donde:

$$k_1 = 70.4 \exp\left(\frac{-7200}{T}\right) \quad (3.18)$$

$$k_2 = 49.4 \times 10^3 \exp\left(\frac{-7200}{T}\right) \quad (3.19)$$

Los flujos molares del oxígeno ($A=\text{O}_2$) y etileno ($B=\text{C}_2\text{H}_4$), tomados como variables independientes, se evalúan de acuerdo a la [Ecuación 3.10](#); es decir:

$$F_A = \int_{A_T} N_A dA \quad (3.20)$$

$$F_B = \int_{A_T} N_B dA \quad (3.21)$$

Para los flujos molares de las especies restantes como el óxido de etileno ($C=\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), agua ($D = \text{H}_2\text{O}$) y dióxido de carbono ($E = \text{CO}_2$) son calculados por estequiometría (ver [Apéndice C](#)):

$$F_C = \frac{6}{5} \left[\left(F_{B_0} - \frac{1}{3} F_{A_0} \right) - \left(F_B - \frac{1}{3} F_A \right) \right] \quad (3.22)$$

$$F_D = \frac{2}{5} [(F_B - 2F_A) - (F_{B_0} - 2F_{A_0})] \quad (3.23)$$

$$F_E = \frac{2}{5} [(F_B - 2F_A) - (F_{Bo} - 2F_{Ao})] \quad (3.24)$$

y el flujo total se evalúa considerando la [Ecuación 3.11](#)

$$F_T = F_{To} - \frac{3}{5} \left[\left(F_{Bo} - \frac{1}{3}F_{Ao} \right) - \left(F_B - \frac{1}{3}F_A \right) \right] \quad (3.25)$$

La temperatura promedio y la velocidad superficial se evalúan de acuerdo con la [Ecuación 3.12](#) y [Ecuación 3.13](#) descritas en párrafos anteriores.

3.2.3 Transporte del gas a través de los poros de la membrana

En el capítulo anterior se mencionó que el transporte selectivo de una mezcla de gases a través de una membrana depende de las características físicas y químicas de la membrana (tamaño de poro, estructura, capacidad de adsorción, etc.) y de las condiciones de operación como la presión, temperatura y composición molar del gas. La membrana inorgánica seleccionada para realizar esta simulación es la de plata-alúmina debido a que es lo suficientemente permselectiva al oxígeno y, a que tiene las características físicas apropiadas como la resistencia a la corrosión, buena estabilidad mecánica y alta resistencia a temperaturas elevadas para llevar a cabo la oxidación parcial del etileno.

El mecanismo de transporte que se ajusta al tipo de membrana elegida, es el modelo de *solución-difusión* y el *flux* del oxígeno se evalúa de acuerdo a la [Ecuación 2.14](#), donde ahora las presiones corresponden al oxígeno del lado interno y externo de la membrana:

$$J_i = P_{mi} \frac{(P_{O_{2membrana}} - P_{O_{2coraza}})}{\delta} \quad (3.26)$$

3.3 Simulación

Para la simulación del reactor con membrana e intercambio de calor se utiliza el software *Comsol*[®] el cual tiene las características adecuadas para el desarrollo

exitoso de este proyecto. Esta herramienta computacional es útil para modelar y resolver muchos problemas científicos e ingenieriles basados en ecuaciones diferenciales parciales. Este software contempla la solución de acoplamiento de varios fenómenos físicos simultáneamente, como el transporte de masa, momentum y de energía.

La construcción de estos modelos requiere definir las propiedades fisicoquímicas de los fluidos que intervienen en el proceso, los valores de los parámetros de transporte y su dependencia espacial, los flujos y *fluxes* molares de los componentes que intervienen en el proceso y las ecuaciones de transporte involucrados en el sistema. La forma de acceder a la solución del sistema de ecuaciones diferenciales es por medio de la interfase gráfica y programando en el lenguaje *Comsol*[®].

Las ecuaciones diferenciales parciales en *Comsol*[®] pueden representarse en tres formas diferentes de acuerdo con su aplicación matemática:

- *Forma de Coeficiente*, preparada para modelos lineales o cercanamente lineales
- *Forma General*, adecuada para modelos no lineales
- *Forma Débil*, apropiada para modelos que contemplen ecuaciones diferenciales con dependencia espacial y con el tiempo en las fronteras.

Usando estos modos de aplicación es posible desarrollar varios proyectos de estudio que incluyan problemas en estado estacionario y dependientes del tiempo y análisis de problemas que involucren ecuaciones lineales y no lineales. Para resolver un sistema de ecuaciones diferenciales parciales, *Comsol*[®] aplica el método de Elementos Finitos junto con un malleo adaptativo y con control del error usando una variedad de solucionadores numéricos.

Para formular el modelo del reactor con membrana e intercambio de calor se emplean los módulos de ingeniería química y de ecuaciones diferenciales parciales. Del módulo de ingeniería química se tomó en cuenta lo referente a la transferencia de masa

y de transferencia de calor para un sistema bidimensional en estado transitorio; mientras que el módulo de ecuaciones diferenciales parciales se estableció un sistema unidimensional en estado transitorio.

Para realizar la simulación se utiliza la siguiente metodología:

- Definir la geometría del reactor, estableciendo el número de tubos de enfriamiento así como el número de membranas.
- Establecer las ecuaciones diferenciales parciales que gobiernan el caso de estudio previamente definido.
- Identificar y definir los diferentes subdominios que participan en la simulación.
- Realizar los balances de energía y de masa con reacción química para un modelo bidimensional en estado transitorio.
- Realizar el balance de energía en la coraza del reactor considerando un modelo bidimensional en estado transitorio con reacción química.
- Realizar los balances de masa para las dos membranas considerando un modelo bidimensional en estado transitorio, pero sin reacción química.
- Realizar los balances de energía para la transferencia de calor a través de los tubos de enfriamiento y en la coraza del reactor considerando un modelo unidimensional en estado transitorio.
- Establecer un subdominio para evaluar la velocidad superficial.
- Debido a que la capacidad calorífica tiene como variables los flujos molares, temperatura y presión en el subdominio de la coraza, fue necesario establecer un subdominio extra para evaluarla en cada incremento en la dirección axial a través de la longitud del reactor.

Definición de parámetros y expresiones

En la primer parte del programa se establecen los valores de los parámetros involucrados en la simulación tales como: la difusividad y conductividad efectiva en el dominio de la coraza y en las membranas; el coeficiente de película de transferencia de calor en los tubos de enfriamiento y la chaqueta; los parámetros cinéticos (energías de activación, entalpías y los factores de frecuencia); las capacidades caloríficas de cada componente involucrados en la reacción y en el interior de la coraza; concentraciones, fracción molar, flujos y *fluxes* molares iniciales de los reactivos de alimentación en la coraza y por las membranas; así también las condiciones iniciales de temperatura y presión; finalmente, definir las dimensiones del reactor como el diámetro de la coraza, tubos de enfriamiento y las membranas.

En este punto, es importante establecer los factores de escalamiento para evitar incrementar de manera significativa el número de elementos y nodos en la discretización de las ecuaciones diferenciales parciales sobre la geometría o subdominio; el no tomar en cuenta estos factores geométricos tendría como consecuencia emplear excesiva memoria durante la simulación y demandar procesadores de alta velocidad. Este factor de escalamiento es recomendable emplearlo cuando se tienen dimensiones muy diferentes, por ejemplo, cuando el diámetro de las membranas o tubos de enfriamiento son 200 veces más pequeñas en relación a la longitud del reactor. En el [Apéndice C](#) se encuentran los valores de cada uno de los parámetros utilizados en la simulación.

Expresiones algebraicas

Las expresiones algebraicas establecidas en el modelo, como la cinética de reacción, flujos molares, concentraciones, *fluxes*, etc., deben ser consistentes con las unidades

para evitar resultados erróneos.

Subdominios

Los subdominios generados para la simulación son los siguientes: 1) uno para la zona de reacción (coraza) en un sistema bidimensional en estado transitorio; 2) dos para las membranas, en las que permite la variación de la concentración en las direcciones transversal y axial; 3) dos para evaluar la transferencia de calor en los tubos de enfriamiento para un sistema unidimensional en estado transitorio; 4) uno para la transferencia de calor en la chaqueta; 5) uno para evaluar la velocidad superficial en un sistema unidimensional en estado transitorio, y finalmente; 6) uno para la evaluación de la capacidad calorífica.

Condiciones de frontera

Una vez definidas las condiciones de frontera para cada subdominio y las relaciones que existen entre cada una de ellas, se colocan en su frontera correspondiente de acuerdo con la [Figura 3.3](#) y presentadas en la [Tabla 3.1](#).

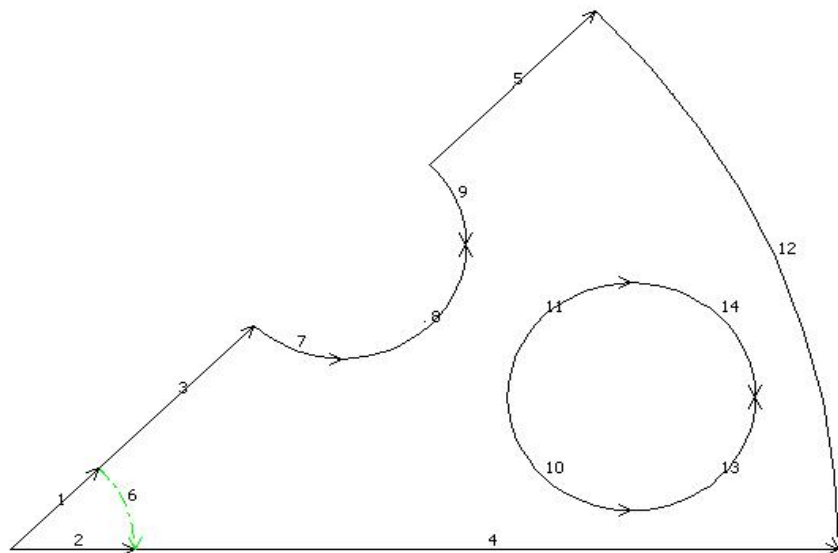


Figura 3.3: Esquema con la numeración de las condiciones de frontera en *Comsol*®

En el [Apéndice C](#) se encuentra detallada la forma de insertar cada condición de frontera en cada subdominio.

Tabla 3.1: Condiciones de frontera de transferencia de masa en la coraza, tubos, chaqueta y membranas

Frontera	3,4,5	7,8,9,12	1,2	6	10,11,13,14
Tipo	Simetría	Aislada	Simetría	Flux	Flux
FluxA	✓	✓	-	$\frac{Pm_i}{\delta} \left(\frac{FluxG1}{u_m} - \frac{FluxA}{u_s} \right)$	$\frac{Pm_i}{\delta} \left(\frac{FluxG}{u_m} - \frac{FluxA}{u_s} \right)$
FluxG	-	-	-	-	$\frac{Pm_i}{\delta} \left(\frac{FluxA}{u_s} - \frac{FluxG}{u_m} \right)$
FluxG1	-	-	✓	$\frac{Pm_i}{\delta} \left(\frac{FluxA}{u_s} - \frac{FluxG1}{u_m} \right)$	-

Tabla 3.2: Condiciones de frontera de transferencia de energía en la coraza

Frontera	3,4,5	6,10,11,13,14	7,8,9	12
Tipo	Simetría	Aislada	Flux	Flux
T	✓	✓	$-h_c(T - T_{c1})$	$-h_c \frac{(T - T_c)}{scaler}$

Tabla 3.3: Condiciones de frontera en tubos de enfriamiento y chaqueta

Frontera	1	2
Tipo	Neumann	Dirichlet
T_c	$-n \cdot \Gamma = 0$	-
T_{c1}	$-n \cdot \Gamma = 0$	-

Existe una gran similitud al introducir los parámetros en cada subdominio; sin embargo, es importante realizar ajustes en algunos parámetros con base en el factor de escalamiento realizado en las dimensiones geométricas y descritos en

párrafos anteriores; es decir, debe incluirse el factor de escalamiento $1/(scale_x)^2$, $1/(scale_y)^2$ y $1/(scale_z)$ en la Ecuación 3.4 y en la Ecuación 3.8. Estos factores afectan directamente a la matriz de la difusividad y la conductividad efectiva en la dirección (x, y) , y en la dirección z afectará únicamente a la velocidad superficial. Para aclarar esto, los factores de escalamiento son sustituidos en la Ecuación 3.8 dando el siguiente resultado:

$$\frac{u_s}{(scale_z)} \frac{\partial N_i}{\partial z'} = \left[\frac{\mathcal{D}_e}{(scale_x)^2} \frac{\partial^2 N_i}{\partial x'^2} + \frac{\mathcal{D}_e}{(scale_y)^2} \frac{\partial^2 N_i}{\partial y'^2} \right] - \sum u_s \rho_B r_{pi} \quad (3.27)$$

Estos factores deben aplicarse a todas las ecuaciones diferenciales representadas en cada subdominio, de tal manera que se ajustan al nuevo sistema de coordenadas (x', y', z') .

Variables de acoplamiento

En términos generales, la variable de acoplamiento se emplea para ensamblar datos de una solución dentro de un dominio diferente. Las variables de acoplamiento son una herramienta computacional muy útil para evaluar expresiones no disponible localmente. Para definir una variable de acoplamiento, primero se debe determinar el dominio fuente y la expresión a evaluar; entonces, se define el dominio destino dentro del cual se usará el resultado de dicha variable.

Una extensión de esta clase de variables corresponde a la variable de integración acoplada con la característica de que evalúa la integral de una expresión sobre un dominio determinado (fuente) y puede enviar su valor escalar a otro dominio diferente (destino). El destino de la variable de integración acoplada puede aplicarse en subdominios, en las fronteras o vértices del nuevo dominio. A su vez, con el dato escalar puede evaluar otra expresión en el dominio destino, crear una nueva variable de acoplamiento y regresarla nuevamente al dominio o geometría inicial, de tal manera que revalúe las variables definidas en esa geometría. Este procedimiento se muestra esquemáticamente en la Figura 3.4 para la evaluación de una de las variables, la velocidad superficial.

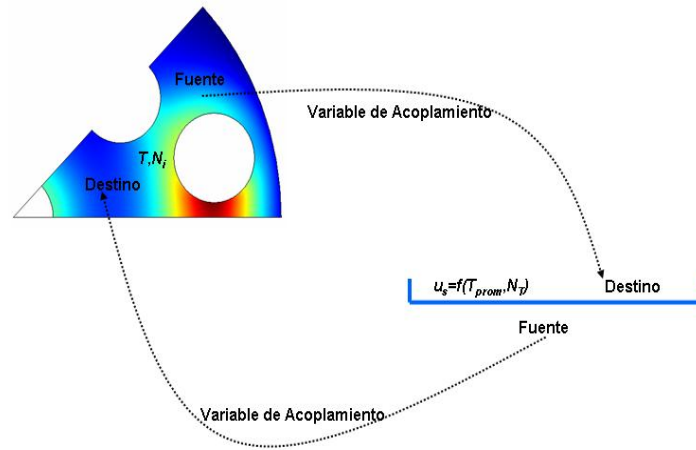


Figura 3.4: Ensamblaje de una variable de acoplamiento

En la simulación del reactor propuesto, se emplea esta herramienta para evaluar la variación de la velocidad superficial, u_s , y la variación de la temperatura en las fronteras de la zona de reacción. En la [Tabla 3.5](#) se presentan, en la primera columna, las variables de acoplamiento que se utilizan para evaluar la velocidad superficial, [Ecuación 3.13](#), que corresponden a la temperatura promedio, flujo molar del oxígeno y del etileno.

Tabla 3.4: Definición de variables de integración de acoplamiento en subdominios

Variable	Fuente	Destino	Integral
Temp. Promedio	Geom 1: Sub 2	Geom u_s :Sub 1	T/A_{Cor}
Flujo de O_2	Geom 1: Sub 2	Geom u_s :Sub 1	$\psi_1 \cdot Flux_{O_2}$
Flujo de C_2H_4	Geom 1: Sub 2	Geom u_s :Sub 1	$\psi_2 \cdot Flux_{C_2H_4}$
Veloc. Superficial	Geom u_s : Sub 1	Geom 1:Sub 2	u_s

La segunda columna muestra el subdominio donde se evalúa la integración de la variable de acoplamiento (fuente); esto es, a la geometría (Geom 1) le corresponde

la cámara de reacción y ambas membranas; el subdominio especifica el espacio o área donde se realizará la integración deseada; los subdominios uno y tres (Sub 1 y Sub 3) son para cada una de las membranas y el subdominio dos (Sub 2) para la cámara de reacción. La tercera columna indica la geometría y subdominio destino y la última columna, especifica la función a integrar.

Evaluación de la velocidad superficial

Para la evaluación de la velocidad superficial, primero se calcula la temperatura promedio en la cámara de reacción (Geom 1: Sub 2) por medio de la integración definida en la [Ecuación 3.12](#):

$$T_{prom} = \frac{1}{A_{Cor}} \int_{A_{Cor}} T dA_{Cor}$$

donde A_{Cor} es el área de la coraza definida en *Comsol*[®].

El resultado escalar de esta integración se aplica a la geometría de la velocidad superficial, Geom u_s , la cual está definida únicamente por un subdominio (Sub 1).

Para la evaluación de los flujos molares del oxígeno y etileno se realiza el mismo procedimiento, pero es necesario ajustar el valor escalar de la integración con el factor ψ_i , para calcular exactamente el flujo molar de cada componente a través del reactor empleando la [Ecuación 3.20](#) y la [Ecuación 3.21](#):

$$F_A = \psi_i \int_{A_{Cor}} N_A dA_{Cor}$$

$$F_B = \psi_i \int_{A_{Cor}} N_B dA_{Cor}$$

el factor ψ_i es la relación del área real de la cámara de reacción entre el área establecida por la geometría para la simulación en *Comsol*[®].

Una vez evaluada la velocidad superficial en su geometría y subdominio correspondiente, se redefine nuevamente esta variable, pero ahora como variable fuente (u_s) y su valor se aplica a la geometría 1 del subdominio 2 (destino) correspondiente a la

cámara de reacción. Este procedimiento se indica en la última fila de la [Tabla 3.4](#).

Evaluación de la temperatura en los tubos y chaqueta de enfriamiento

La evaluación de la temperatura del fluido de enfriamiento tanto en los tubos como la chaqueta se realiza de la siguiente manera: Primero se calcula la temperatura promedio en la superficie del tubo de enfriamiento definiendo una nueva variable de acoplamiento, pero en la frontera:

$$T_{front1} = \frac{1}{Per_{front1}} \int_{Per_{front1}} T_{front1} d(Per_{front1})$$

donde T_{front1} es la temperatura promedio en la frontera del tubo de enfriamiento y Per_{front1} corresponde al perímetro del tubo.

Segundo, como no es importante conocer el perfil radial de temperatura en el interior de los tubos será suficiente con conocer la temperatura promedio en la frontera T_{front1} , permitiendo evaluar la temperatura del fluido de enfriamiento por medio de:

$$\frac{dT_{ci}}{dz} = (\pm) \frac{h_{ci}(T_{ci} - T_{front1})}{F_{ci}cp_{ci}} \quad (3.28)$$

donde $T_{ci} = T_{c1}$ es la temperatura de enfriamiento.

La [Tabla 3.5](#) presenta en la primera columna, las variables de acoplamiento para evaluar la temperatura de enfriamiento en el tubo (T_{c1}) y en la chaqueta (T_c); en la segunda columna se presentan las geometrías y el subdominio fuente respectivamente.

Tabla 3.5: Definición de variables de integración de acoplamiento en fronteras

Variable	Fuente	Destino	Integral
T_c	Chaqueta: Sub 1	Geom1:Front 12	Ecuación 3.28
T_{c1}	Tubos Enfriamiento: Sub 1	Geom1:Front 7,8,9	Ecuación 3.28

En estos subdominios se evalúa cada una de las temperaturas (T_c) y (T_{c1}) por medio de la integración indicada en la cuarta columna. La función es prácticamente la misma para ambas variables; sólo se modifican las temperaturas de T_{front} . Finalmente, el valor escalar de las integrales son devueltas a sus respectivas fronteras para evaluar nuevamente el intercambio de calor entre el calor generado por la reacción en la cámara de reacción, la chaqueta y los tubos de enfriamiento.

Malleo en los subdominios

El generador de malla no estructurada en *Comsol*[®] está basada en el algoritmo de Delaunay y puede ser usado para todos los objetos geométricos. Para una geometría bidimensional, se elige generar una malla no estructurada; la malla no estructurada corresponde a los elementos triangulares.

Existen varios tipos de elementos que pueden emplearse para realizar el malleo en una geometría determinada; la selección depende de la exactitud y el error permitido en el cálculo de la solución del problema a resolver. Los tipos de elementos definidos en *Comsol*[®] para Lagrange y Hermite corresponden a los de orden cúbico, cuártico y quíntico, mientras que los elementos cuadrático y lineal solamente están definidos para Lagrange. En la [Figura 3.5](#) se presentan algunos elementos clásicos más empleados en la ingeniería.

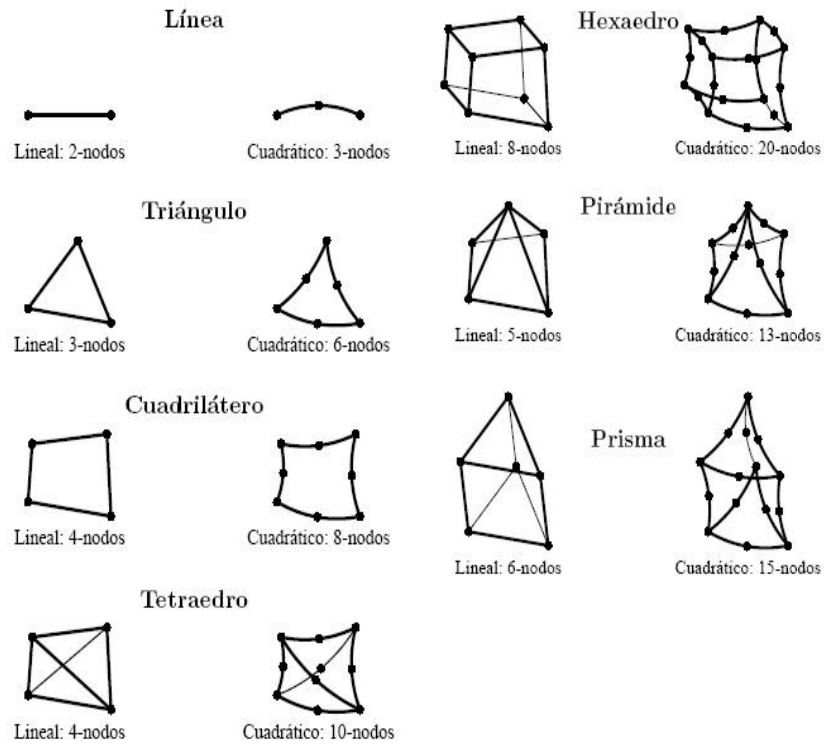


Figura 3.5: Formas clásicas de los elementos

Para todas las geometrías definidas en el modelo se emplean las funciones forma de Lagrange de segundo orden; es decir, elementos cuadráticos. En la [Sección 2.4](#) se describen algunas diferencias entre los elementos de forma.

Capítulo 4

RESULTADOS

Dentro del modelo desarrollado, una refinación intermedia consistió en suponer un reactor empacado por el lado de la coraza y emplear solamente tubos de enfriamiento; estos resultados no se presentan puesto que el objetivo planteado consistió en desarrollar una herramienta computacional que incluyera la transferencia de calor y la dosificación de reactivos a través de las membranas. Es importante aclarar que solamente se presentan resultados para una configuración base que cuenta con los diferentes elementos planteados en el objetivo inicial; sin embargo, debe reconocerse que esta configuración no se encuentra optimizada. En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de la simulación del reactor con membranas e intercambio de calor para la epoxidación del etileno al considerar la variación de la velocidad superficial y sus efectos cuando ésta permanece constante.

Uno de los retos que más tiempo tomó resolver fue idear como realizar las integraciones en el área transversal para calcular la temperatura promedio $\bar{T}$ y los flujos molares F_A y F_B . Estos cálculos se realizaron en el ambiente de *Comsol*® mediante variables de acoplamiento (ver [Sección 3.3](#)). Hasta entonces, fue posible realizar los cálculos que se presentan en esta sección.

El caso de estudio considera una configuración de 4 tubos de enfriamiento, una chaqueta y 9 tubos de membranas. Los parámetros de transporte, así como las condiciones de operación fueron establecidas de acuerdo con los datos experimentales obtenidos por varios investigadores mencionados en capítulos anteriores. También se considera la variación de la velocidad superficial debido al cambio del número de moles y al gradiente de temperatura del lecho catalítico donde se lleva a cabo la reacción de oxidación parcial del etileno. Los resultados de esta simulación se presentan a continuación.

Velocidad superficial variable

La [Figura 4.1](#) muestra los perfiles de temperatura de la sección transversal a la salida del reactor. Debido al carácter exotérmico de las reacciones, puede observarse que la temperatura máxima se encuentra en la zona donde se alcanza la máxima acumulación del reactante. Se aprecia que, debido al diseño geométrico del reactor, la distribución de temperatura y la concentración de los reactivos no son uniformes en la cercanía de los tubos de enfriamiento y de las membranas.

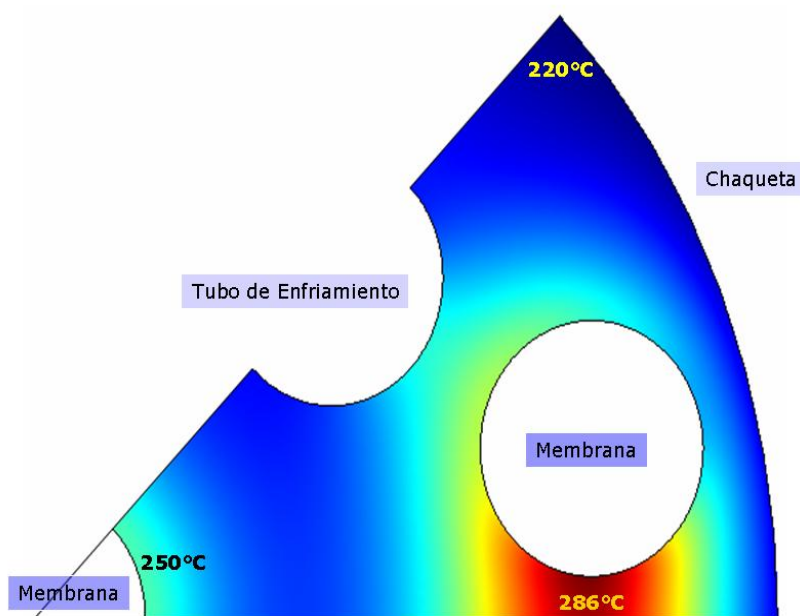


Figura 4.1: Distribución de temperatura en la sección transversal

4. Resultados

La Figura 4.2 presenta los perfiles radiales de temperatura en la sección transversal a la salida del reactor, para diferentes posiciones angulares indicadas en la parte superior izquierda de la misma. Las discontinuidades se deben a que en estos espacios se encuentran geoméricamente los tubos de enfriamiento y de las membranas. La conversión máxima alcanzada no se reporta debido a que se requieren mejores estimados de los parámetros de transporte, de los parámetros de permeabilidad y selectividad de las membranas.

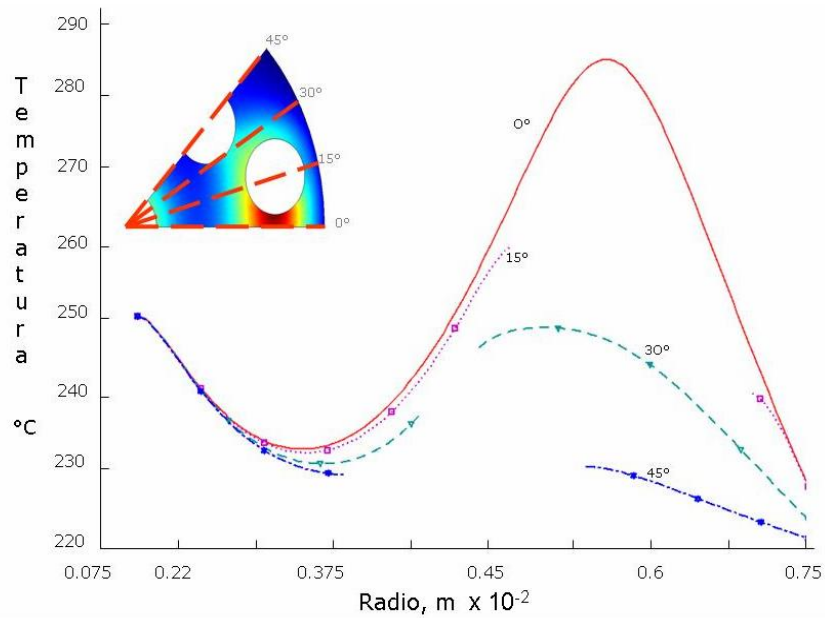


Figura 4.2: Distribución de temperatura radial

4. Resultados

En la [Figura 4.3](#) se puede observar que los perfiles axiales de temperatura a través del reactor, para diferentes posiciones indicadas en la parte superior izquierda de ésta figura, requieren de mayor enfriamiento en las cercanías de las membranas donde existe una considerable acumulación del oxígeno. Una forma de homogeneizar la distribución de temperatura es buscar nuevas configuraciones en cuanto acomodo y distribución de los tubos de enfriamiento y de membranas.

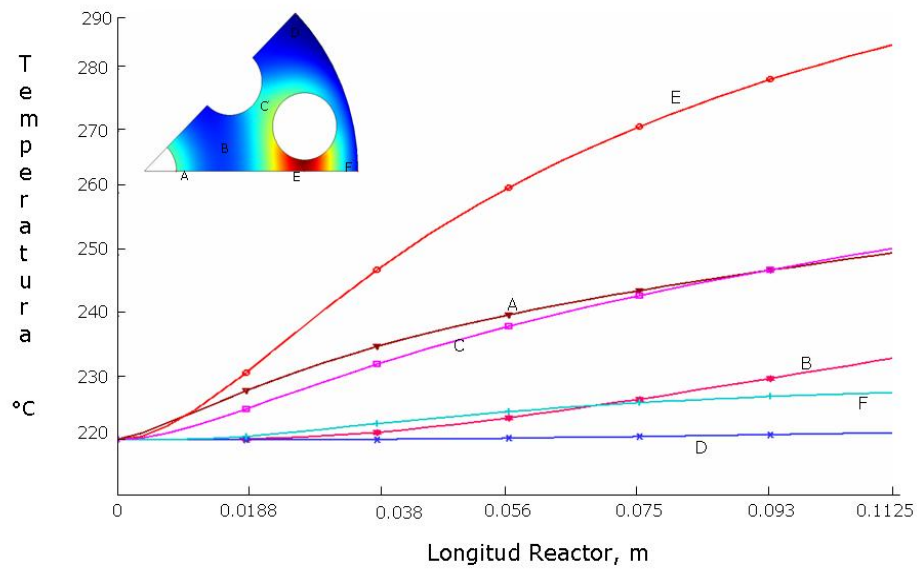


Figura 4.3: Distribución de temperatura radial

Los perfiles de concentración del oxígeno a través del reactor, [Figura 4.4](#), presentan un comportamiento similar en los puntos *A* y *E*; en estos puntos, existe un incremento considerable de oxígeno a la entrada del reactor a través de las membranas; estos perfiles de concentración alcanzan un máximo y luego tienden a disminuir gradualmente conforme reaccionan con el etileno para formar el óxido de etileno. En cambio, en los puntos *D* y *F* la concentración de oxígeno es prácticamente nula, ya que la expansión del oxígeno hacia el interior del lecho catalítico (sección transversal) no permite llegar hasta esos sitios del reactor, debido a que reacciona en cuanto es permeado a través de la membrana. El perfil de concentración para los puntos *B* y *C* tienden a disminuir uniformemente y su comportamiento es congruente de acuerdo con el punto espacial que se está analizando.

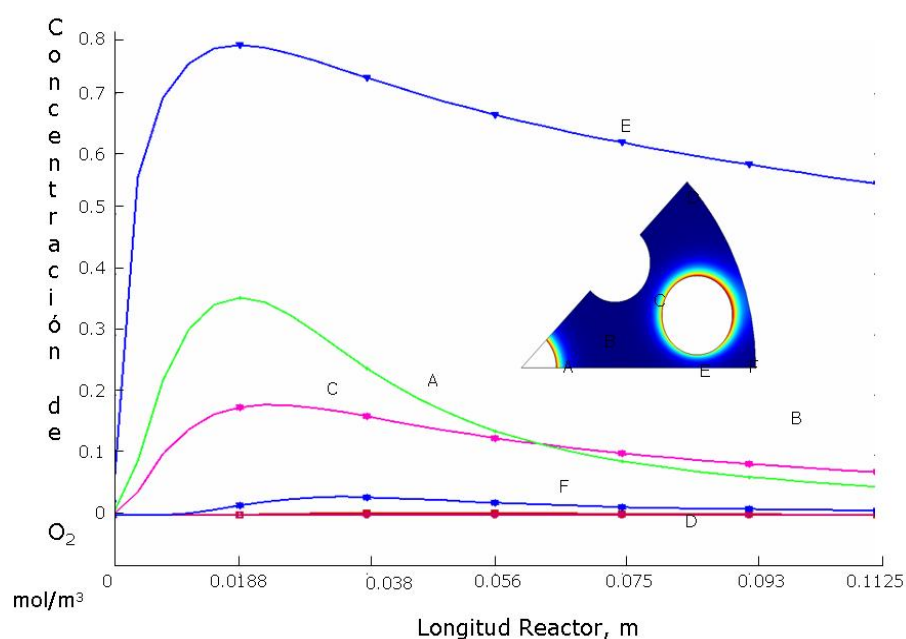


Figura 4.4: Distribución de la concentración del oxígeno en la sección transversal

En la [Figura 4.4](#) se observa la forma en que disminuye la concentración de oxígeno hacia el interior del reactor (esquema del reactor de sección transversal); en contraste, la concentración máxima se encuentra exactamente a la salida de la membrana. La [Figura 4.5](#) presenta el comportamiento global de la concentración del oxígeno. Se observa que la concentración del oxígeno va disminuyendo gradualmente desde el interior de la membrana hasta la pared de la misma; luego, el oxígeno permeado alcanza su máxima concentración en la pared externa de la membrana y comienza a disminuir gradual y simétricamente al interior del reactor.

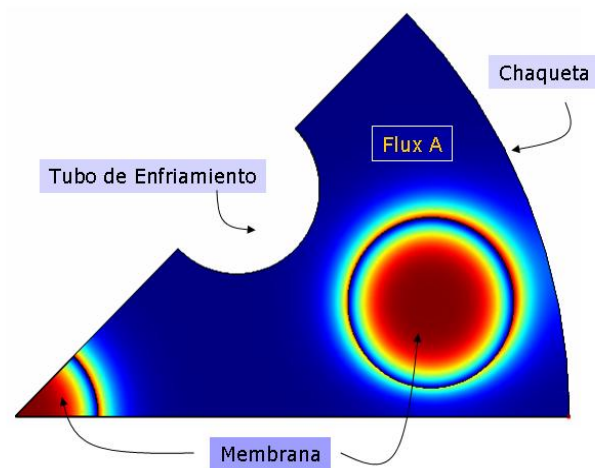


Figura 4.5: Perfil de concentración de oxígeno a través de las membranas y expansión durante la reacción en la coraza

4. Resultados

En la [Figura 4.6](#) se aprecia el comportamiento de la velocidad superficial a través del reactor (lado de la coraza); este comportamiento lineal de la velocidad explica que existen pequeños cambios del número de moles durante la reacción entre el oxígeno, etileno y el óxido de etileno; además, concuerda con el perfil de temperatura promedio en la dirección axial, el cual presenta un comportamiento lineal ascendente.

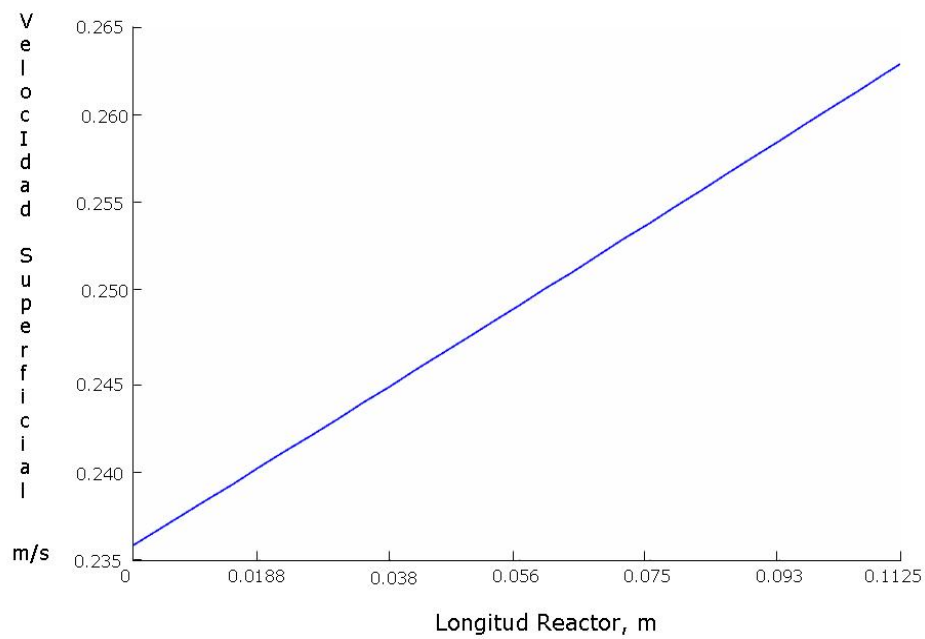


Figura 4.6: Velocidad superficial

4. Resultados

La Figura 4.7 muestra la forma en que disminuye la concentración del etileno en las proximidades de las membranas (punto E); este comportamiento explica que la reacción entre el etileno y el oxígeno se está llevando a cabo en esa región con mayor proporción que al interior del reactor, ya que la concentración más alta del oxígeno se encuentra exactamente en las paredes externas de las membranas. En cambio, las concentraciones del etileno más elevadas, se encuentran en los puntos más alejados de la membrana (punto D).

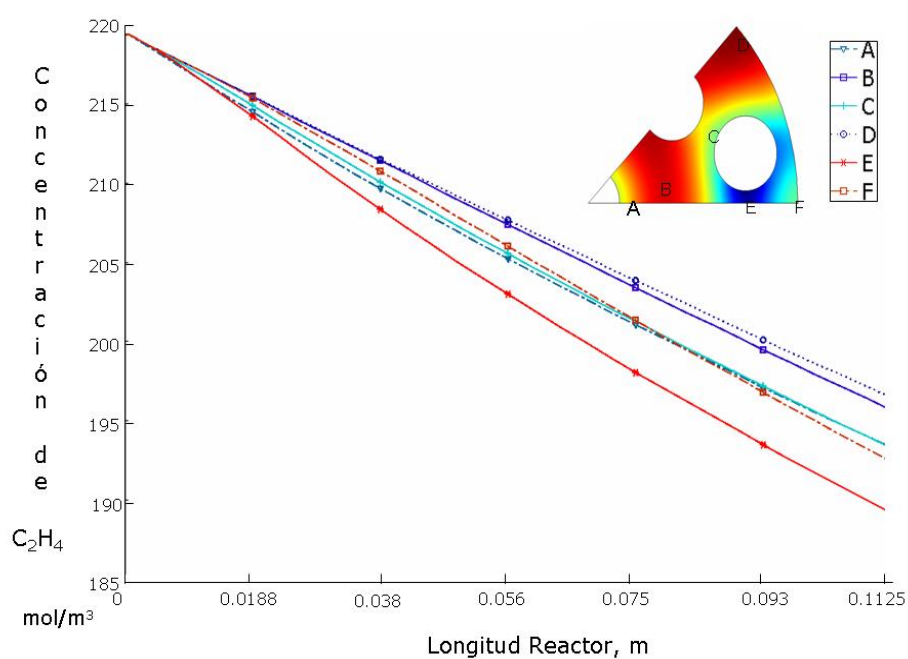


Figura 4.7: Perfil de concentración del etileno en dirección axial

4. Resultados

Los perfiles de temperatura por sección transversal y a lo largo(dirección axial) del reactor son presentados en la [Figura 4.8](#). Aquí se observa cómo la temperatura se va incrementando conforme el oxígeno se acumula y reacciona entre las membranas próximas entre sí. Probablemente, este comportamiento es consecuencia de la forma en que se distribuyeron las membranas y los tubos de enfriamiento en el interior del reactor; esto conduce a buscar otras formas de configurar el reactor con membranas para llegar al diseño óptimo, donde se lleven a cabo las reacciones de oxidaciones parciales.

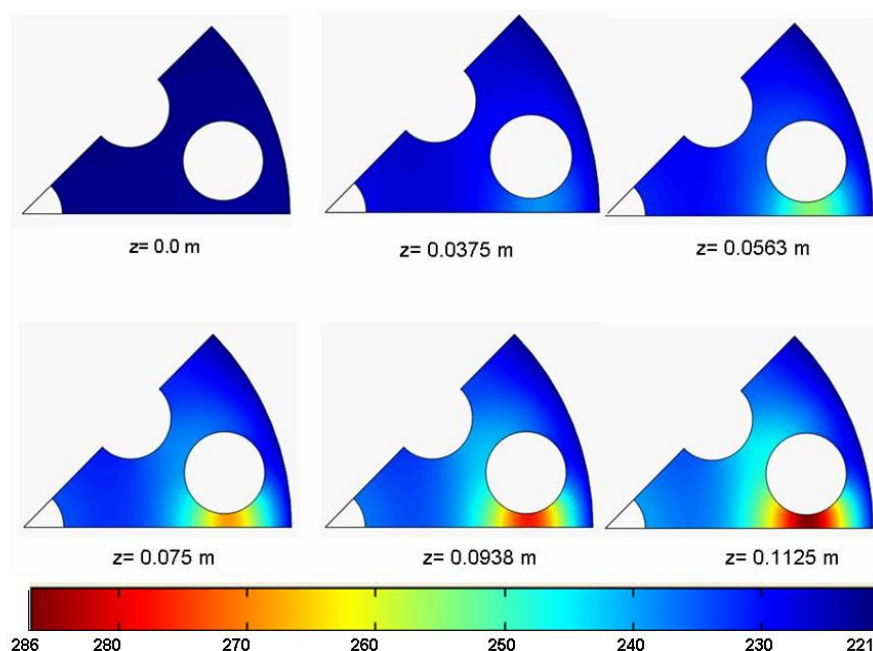


Figura 4.8: Perfiles de temperatura por sección transversal para diferentes posiciones en la dirección axial

Consecuencias al considerar la velocidad superficial constante

Manteniendo la misma configuración del modelo, los mismos valores de los parámetros de transporte y las condiciones de operación, pero considerando que no hay variación en la velocidad superficial en la dirección axial, se obtuvieron los siguientes resultados.

La [Tabla 4.1](#) presenta una comparación de los resultados de temperatura y concentración a la salida del reactor al considerar la variación de la velocidad superficial y cuando ésta es constante. Se tomo el punto *E* del reactor como referencia, indicado en la [Figura 4.9](#), porque en esa posición se alcanza la máxima temperatura durante la reacción de la oxidación parcial del etileno.

Tabla 4.1: Comparación de temperatura y concentración respecto a la velocidad superficial

Parámetro	Velocidad Superficial		Diferencia %
	Variable	Constante	
A la Salida			
Temperatura Máx °C	286.7	293.2	2.26
Temperatura Min °C	221.2	221.3	0.045
Concentración Máx O ₂ (mol/m ³)	0.362	0.3755	3.73
Concentración Máx C ₂ H ₄ (mol/m ³)	196.4	218.9	11.45
Concentración Min O ₂ (mol/m ³)	0.0016	0.0015	6.25
Concentración Min C ₂ H ₄ (mol/m ³)	188.7	210.1	11.34
Promedio			
Temperatura promedio °C	240.4	242.3	0.79
Concentración Promedio O ₂ (mol/m ³)	0.064	0.066	3.12
Concentración Promedio C ₂ H ₄ (mol/m ³)	194.0	216.1	11.39

Aunque se obtuvieron perfiles de temperatura muy similares entre ambas consideraciones de la velocidad superficial (Figura 4.9) y una variación mínima en la temperatura promedio, la Tabla 4.1 muestra diferencias significativas de temperatura y concentración. Respecto a la temperatura máxima alcanzada a la salida del reactor se observa que existe una diferencia de $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2.26%) más alta al considerar la velocidad superficial constante. Esta diferencia puede impactar considerablemente en el control de la temperatura durante la reacción, en la formación de puntos calientes y en aumentar los requerimientos de enfriamiento en el reactor.

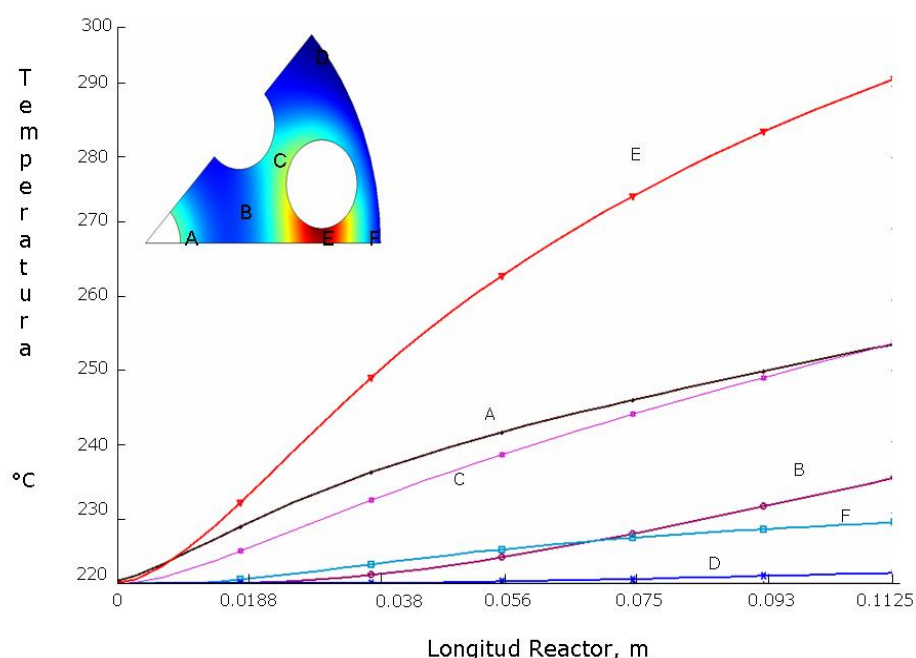


Figura 4.9: Perfiles de temperatura axial con velocidad superficial constante

Respecto a la concentración del oxígeno a través del reactor, el comportamiento fue semejante a los obtenidos en los perfiles de concentración para ambas consideraciones de velocidad superficial, pero se observa que existe una diferencia significativa de concentración del 3 %, y para el etileno del 11%. Esto puede impactar en la evaluación de la conversión y del rendimiento en la reacción de epoxidación. La Figura 4.10 muestra el perfil de concentración axial del oxígeno y se observa que tiene un comportamiento similar al considerar la velocidad superficial variable.

4. Resultados

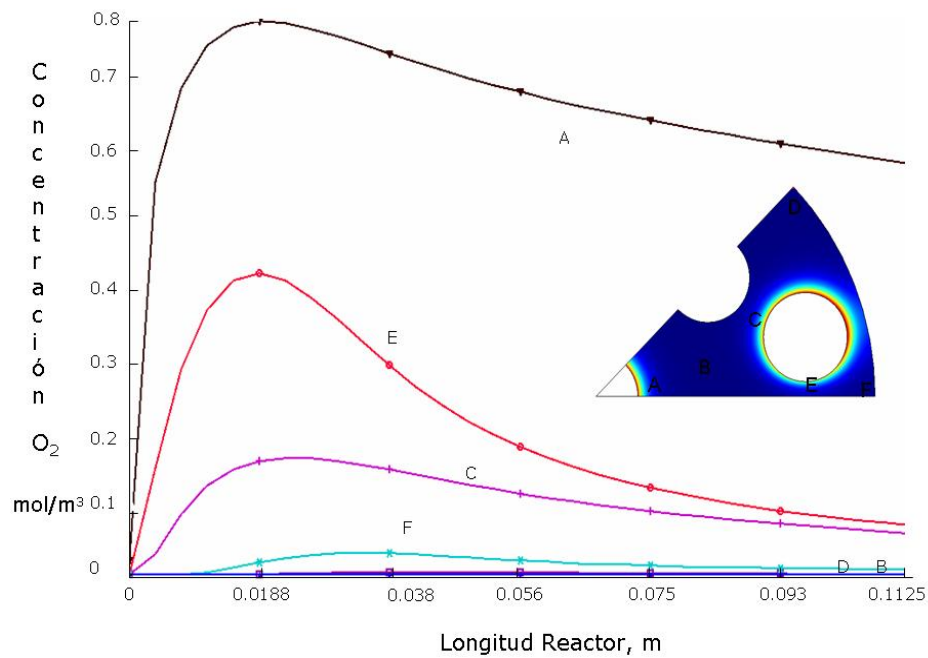


Figura 4.10: Perfiles de concentración del oxígeno axial con velocidad superficial constante.

En resumen, al considerar la variación de la velocidad superficial debido al cambio de número de moles y al gradiente de temperatura del lecho catalítico presenta diferencias significativas en los perfiles de temperatura y concentración, como fueron presentadas en la [Tabla 4.1](#); además, se espera que exista cambios apreciables en la velocidad superficial al disminuir la fracción de inertes en la alimentación de la coraza del reactor.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un modelo de reactor catalítico que incluye en su configuración membranas y tubos de intercambio de calor. Con base en los resultados de la simulación pueden establecerse las siguientes conclusiones:

1. Se desarrolló una herramienta computacional para un modelo tridimensional aplicable para oxidaciones parciales en reactores con membranas y calentamiento. El módulo se usó para estudiar la oxidación parcial del etileno como caso de estudio.
2. Se propuso y se aplicó un artificio de considerar ecuaciones parabólicas (2D en estado transitorio) en lugar de un modelo tridimensional. Ésto aunado a emplear unidades de simetría, permitió una disminución substancial de los requerimientos de memoria y del tiempo de cómputo.
3. Se propuso y se aplicó un esquema de solución en que se emplean *fluxes* dentro de los balances de masa en la cámara de reacción como variables independientes en la dirección axial. Ésta metodología permitió considerar y evaluar las variaciones en la velocidad superficial. Recalcular axialmente la

velocidad superficial tiene aspectos muy interesantes desde un punto de vista académico en cuanto al planteamiento del modelo y su implementación dentro del *Comsol*[®]. Debe reconocerse que dependiendo de las concentraciones con que se alimentan los reactivos y las estequiometrías de los sistemas de reacción para cada caso específico, la variación de la velocidad superficial podría ser o no significativa. En nuestro caso de estudio la variación fue pequeña en los perfiles internos de temperatura y concentración.

Trabajos Futuros

En los alcances de este trabajo se planteó desarrollar un simulador que contemplara la transferencia de calor y la adición controlada de reactivos a través de membranas, para llevar a cabo reacciones de oxidaciones parciales. La herramienta está lista y existen diversos estudios en que se puede emplear. A continuación se describen algunos estudios en que se planea continuar este trabajo:

- Contrastar los resultados de este modelo tridimensional con los de modelos bidimensionales y unidimensionales para determinar cuándo es posible emplear modelos más simplificados.
- Explorar diferentes diseños y configuraciones con el objetivo de optimizar rendimientos y conversiones. Esto es, variar el número de tubos de membranas y de intercambio de calor, sus diámetros y su distribución interna.
- Analizar la viabilidad y factibilidad económica para la implantación de reactores con membrana e intercambio de calor para reacciones de oxidaciones parciales.
- En la lista de suposiciones y justificación (Sección 3.1) se incluyen varias posibilidades que pueden adoptarse para mantener relativamente sencillo el modelo. Considerar caídas de presión, gases reales, permeación multicomponente a través de la membrana son extensiones naturales a este trabajo y se harían con modificaciones mínimas al procedimiento aquí descrito.

- Considerar cinéticas que requieran algoritmos para evaluar las velocidades catalíticas puntuales involucraría un considerable esfuerzo de programación e incluso puede ser que sea factible la implementación del modelo resultante, pero con limitaciones en *Comsol*[®]. Se anticipa que la solución requeriría tiempos considerablemente mayores e incluso dificultades numéricas que hagan que el programa no llegue a converger.

REFERENCIAS

- Acharya, M. y Foley, H.C. (1999). «Spray-Coating of Nanoporous Carbon Membranes for Air Separation». *Journal of Membrane Science*, **161**, pp. 1–5. [43](#)
- Akin, F. T. y Lin, Y. S. (2002). «Selective Oxidation of Ethane to Ethylene in a Dense Tubular Membrane Reactor». *Journal of Membrane Science*, **209**, pp. 457–467. [41](#)
- Al-Juaied, M. A.; Lafarga, D. y Varma, A. (2001). «Ethylene Epoxidation in a Catalytic Packed-Bed Membrane Reactor: Experiments and Model». *Chemical Engineering Science*, **56**, pp. 395–402. [45](#), [50](#), [52](#), [67](#), [72](#), [126](#), [148](#)
- Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, USA, 2ª edición. [17](#), [20](#), [21](#), [23](#), [24](#), [29](#)
- Byrne, G. P. (1968). *Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association*. TEMA. Fifth Edition. [72](#)
- Cheng, S. y Shuai, X. (1995). «Simulation of a Catalytic Membrane Reactor for Oxidative Coupling of Metano». *AIChE Journal*, **41(6)**, pp. 1598–1601. [72](#), [125](#)

- Christof, H.; Sascha, H.; Kuno, T. y Andreas, S. (2003). «Theoretical Analysis of Reactant Dosing Concepts to Perform Parallel–Series Reactions». *Chemical Engineering Science*, **58**, pp. 4483–4492. [71](#)
- Córdova, Quiroz A.V. (2003). *Estudio de Vialidad Para Reactores con Membranas y Calentamiento en la Deshidrogenación de Etilbenceno*. Tesis de Doctorado, Instituto Tecnológico de Celaya, México. [30](#), [31](#), [32](#), [34](#), [44](#), [113](#)
- Cursio, S.; Calabrio, V. y Iorio, G. (2006). «A Theoretical and Experimental Analysis of a Membrane Bioreactor Performance in Recycle Configuration». *Journal of Membrane Science*, **273**, pp. 129–142. [51](#), [72](#), [122](#)
- Derkx, O. y Dixon, A. (1997). «Effect of the Wall Nusselt Number on the Simulation of Catalytic Fixed Bed Reactors». *Catalysis Today*, **35**, pp. 435–442. [67](#)
- Dettwiler, H. R.; Baiker, A. y Richarz, W. (1979). «Kinetics of Ethylene Oxidation on a Supported Silver Catalyst». *Helvetica Chimica Acta*, **6**, pp. 1689–1700. [48](#), [50](#), [145](#)
- Dhatt, G.; Touzot, G. y Cantin, G. (1984). *The Finite Element Method Display*. John Wiley & Sons, USA, 2ª edición. [54](#), [59](#)
- Eliyas, A.; Petrov, L. y Shopov, D. (1988). «Ethylene Oxide Oxidation Over a Supported Silver Catalyst II. Kinetics of Inhibited Oxidation». *Applied Catalysis*, **41**, pp. 39–52. [49](#), [146](#)
- Fogler, H. Scott (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall, USA, 3ª edición. [50](#)
- Froment, S. (1990). *Reactors Homogeneous and Heterogeneous*. Wiley and Son, USA. [7](#), [8](#), [9](#), [10](#), [140](#)
- Gobina, E.; Hou, K. y Hughes, R. (1995). «Ethane Dehydrogenation in a Catalytic Membrane Reactor Coupled with Reactive Sewwp Gas». *Chemical Engineering Science*, **50(14)**, pp. 2311–2319. [43](#), [72](#), [124](#)

- Gunther, K. y Volker, H. (2004). «Microstructured Reactors for Gas Phase Reactions». *Chemical Engineering Journal*, **98**, pp. 1–38. [49](#)
- Hsieh, H. P. (1996). *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*. ELSEVIER SCIENCE B.V., USA, 1ª edición. [28](#), [32](#), [34](#), [52](#)
- Ismail, A.F. y David, L.I.B. (2001). «A Review on the Latest Development of Carbon Membranes for Gas Separation». *Journal of Membrane Science*, **193**, pp. 1–18. [27](#), [30](#), [44](#)
- Jankowiak, J. y Barteau, M. (2005). «Ethylene Epoxidation over Silver and Copper-Silver Bimetallic Catalysts: I. Kinetics and Selectivity». *Journal of Catalysis*, **236**, pp. 366–378. [48](#)
- Jin, W.; Gu, X.; Huang, P. y J. Shi (2000). «Experimental and Simulation study on a Catalyst Packed Tubular Dense Membrane Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas». *Chemical Engineering Science*, **55**, pp. 2617–2625. [41](#), [72](#), [112](#), [125](#)
- Kestenbaum, H.; de Oliveira, A. Lange; Schmidt, W. y Schiith, F. (2002). «Silver-Catalyzed Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide in a Microreaction System». *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, pp. 710–719. [48](#)
- Kim, Y.C.; Park, Y. N.C.; Shin, J.S.; Lee, S.R.; Lee, Y.J. y Moon, D.J. (2003). «Partial Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide Over Nanosized $Ag/\alpha - Al_2O_3$ Catalysts». *Catalysis Today*, **87**, pp. 153–162. [45](#), [50](#)
- Klose, F.; Wolff, T.; Thomas, S. y Seidel-Morgenstern, A. (2003). «Concentration and Residence Times Effects in Packed Bed Membrane Reactors». *Catalysis Today*, **82**, pp. 25–40. [72](#), [121](#)
- Klose, F.; Wolff, T.; Thomas, S. y Seidel-Morgenstern, A. (2004). «Operation Modes of Packed-Bed Membrane Reactors in the Catalytic Oxidation of Hydrocarbons». *Applied Catalysis A: General*, **257**, pp. 193–199. [42](#), [51](#), [121](#)

- Klugherz, P. y Harriott, P. (1971). «Kinetics of Ehtylene Oxidation on a Supported Silver Catalyst». *Aiche Journal*, **7**, pp. 856–866. [48](#), [147](#)
- Lafarga, D.; Al-Juaied, M. A.; Bondy, C. M. y Varma, A. (2000). «Ethylene Epoxidation on $Ag - Cs - Al_2O_3$ Catalyst: Experimental Results and Strategy for Kinetic Parameter Determination». *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, pp. 2148 –2156. [148](#)
- Lafarga, D. y Varma, A. (2000). «Ethylene epoxidation in a Catalytic Pcked-Bed Membrane Reactor: Effects of Configuration and 1,2 Dichloroethane Addition». *Chemical Engineering Science*, **55**, pp. 749–758. [50](#), [71](#), [72](#), [123](#), [126](#)
- Lapidus, L. (1982). *Numerical Solution of Partial Differential Equations in Science and Engineering*. John Wiley and Sons Inc., New York, USA. [53](#), [54](#), [59](#), [151](#)
- Liu, Y.; Tan, X. y Li, K. (2006). «Nonoxidative Methane Coupling in a $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ (SCYb) Hollow Fiber Membrane Reactor». *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(10), pp. 3782–3790. [41](#), [72](#), [120](#)
- Lordanidis, A. (2002). *Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors*. Tesis de Doctorado, University of Twenty, Netherlands. [7](#), [10](#), [11](#), [12](#), [67](#), [71](#), [72](#), [115](#)
- Nakatsuji, H.; Nakai, H.; Ikeda, K. y Yamamoto (1997). «Mechanism of Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study». *Surface Science*, **384**, pp. 315–333. [47](#), [48](#)
- Othmer, Kirk (1995). *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley and Sons, USA, 4ª edición. [47](#)
- Peña, M. A.; Carr, D. M. y Yeung, K. L. (1998). «Ethylene Epoxidation in a Catalytic Packed-Bed Membrane Reactor». *Chemical Engineering Science*, **53**, pp. 3821–3834. [44](#), [45](#), [46](#), [47](#), [50](#), [71](#), [123](#)

- Petrov, L.; Eliyas, A.; Maximov, C. y Shopov, D. (1988). «Ethylene Oxide OVER a Supported Silver Catalyst I. Kinetics of Uninhibited Oxidation». *Applied Catalysis*, **41**, pp. 23–38. [47](#), [146](#)
- Petrov, L.; Eliyas, A. y Shopov, D. (1985). «A Kinetic Model of Steady State Ethylene Epoxidation Over a Supported Silver Catalyst». *Applied Catalysis*, **18**, pp. 87–103. [49](#), [147](#)
- Petrov, L.; Eliyas, A. y Shopov, D. (1986). «Kinetic of Ethylene Oxidation over a Silver Catalyst in the Presence of Di-Chloroethane». *Applied Catalysis*, **24**, pp. 145–161. [49](#), [147](#)
- Robeson, L. M. (1991). «Correlation of Separating Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes». *Journal of Membrane Science*, **62**, pp. 165–185. [24](#), [111](#)
- Saho, Z.; Yang, W.; Cong, Y.; Dong, H.; Tong, J. y Xiong, G. (2000). «Investigation of the Peremation Behavior and Stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, Oxygen Membrane». *Journal of Membrane Science*, **172**, pp. 177–188. [113](#)
- Salame, M. (1986). «Prediction of Gas Barrier Propierties of High Polymers». *Polymer Engineering and Science*, **26(22)**, pp. 1543–1546. [110](#)
- Saracco, G.; Neomagus, H.; Versteeg y Swaaij, W. (1999). «High-Temperature Membrane Reactors: Potential and Problems». *Chemical Engineering Science*, **39**, pp. 1997–2017. [13](#), [28](#), [29](#), [30](#), [39](#), [71](#)
- Satterfield, C. (1970). *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. M.I.T. Press, USA, 2ª edición. [7](#), [9](#), [11](#)
- Saucedo, Cervantes J.A. (1999). *Análisis de Factibilidad Económica de Reactores con Membranas en Procesos de Deshidrogenación*. Tesis de Maestria, Instituto Tecnológico de Celaya, México. [30](#)

- Schouten, E.; Borman, P. y Westerperp, K. (1994). «Oxidation of Ethene in a Wall Cooled Packed-Bed Reactor». *Chemical Engineering Science*, **24**, pp. 4725–4747. [7](#), [11](#)
- Smith, G.D. (1978). *Numerical Solution of Partial Differential Equations. Finite Difference Methods*. Clarendon Press Oxford, New York, USA. [151](#)
- Smith, J. M. (2000). *Ingeniería de la Cinética Química*. CECSA, México, 9ª edición. [31](#)
- Sousa, J. M. y Mendes, A. (2005). «Modelling a Catalytic Membrane Reactor with Plug Flow Pattern and a Hypothetical Equilibrium Gas-Phase reaction with $\Delta \neq 0$ ». *Catalysis Today*, **104**, pp. 336–343. [46](#)
- Stern, S. A. (1994). «Polymers For Gas Separation: The Next Decade». *Journal of Membrane Science*, **94**, pp. 1–65. [13](#), [21](#), [22](#), [23](#), [25](#), [110](#)
- Tiscareño, F. (2007). *Reactores Químicos*. Preliminar, Celaya, Gto. México. [61](#), [149](#)
- Tiscareño, F.; Hill, C. y Anderson, M. (1996). «Effect of Dilution in the Experimental Dehydrogenation of Cyclohexane in Hybrid Membrane Reactors». *Journal of Membrane Science*, **118**, pp. 85–92. [36](#), [43](#)
- Twigg, G. (1946). «The Catalytic Oxidation of Ethylene». *Transactions of the Faraday Society*, **42**, pp. 284–290. [47](#), [48](#)
- Vortmeyer, D. y Haidegger, E. (1991). «Discrimination of Three Approaches to Evaluate Heat Fluxes for Wall Cooled Fixed Bed Chemical Reactors». *Chemical Engineering Science*, **46(100)**, pp. 2651–2660. [12](#)
- Wang, H.; Cong, Y. y Yang, W. (2002). «Partial Oxidation of Ethane to Syngas in an Oxygen-Permeable Membrane Reactor». *Journal of Membrane Science*, **209**, pp. 143–152. [41](#), [72](#), [119](#)

- Wang, H.; Shen, W.; Cong, Y.; Zhu, X. y Lin, Y. (2003). «Structure and Oxygen Permeability of a Dual Phase Membrane». *Journal of Membrane Science*, **224**, pp. 107–115. [40](#)
- Westerterp, K. y Ptasiński, K. (1984a). «Safe design of cooled tubular reactors for exothermic, Multiple reactions; Parallel Reactions-I». *Chemical Engineering Science*, **39(2)**, pp. 235–244. [49](#)
- Westerterp, K. y Ptasiński, K. (1984b). «Safe design of cooled tubular reactors for exothermic, Multiple reactions; Parallel Reactions-II». *Chemical Engineering Science*, **39(2)**, pp. 245–252. [49](#), [50](#), [71](#), [72](#), [148](#)
- Wu, K.; Xie, S.; Jiang, G.; Liu, W. y Chen, C. (2001). «Oxygen Permeation Through $(Bi_2O_3)_{0.74}(SrO)_{0.26} - Ag(40\%)$ ». *Journal of Membrane Science*, **188**, pp. 189–193. [40](#)
- Xu, X.; Rodríguez, N. y Baker, R. (2006). «Ethylene Oxidation over Ag Supported on Novel Carbon Nano-Structured Supports». *Reaction Kinetic Catalysis Letter*, **87**, pp. 305–312. [46](#), [72](#), [127](#)
- Yee, Y.; Rihko-Struckmann, L.; Munder, B. y Sundmacher, K. (2006). «Partial Oxidation of n-Butane in a Solid Electrolyte Membrane Reactor». *Journal of The Electrochemical Society*, **153(2)**, pp. 21–29. [42](#)
- Zaman, J. y Chakma, A. (1994). «Inorganic Membrane Reactors». *Journal of Membrane Science*, **92**, pp. 1–28. [27](#), [28](#), [30](#), [38](#)

Apéndice A

CORRELACIONES, MÉTODOS Y PARÁMETROS

Este Apéndice presenta algunas correlaciones matemáticas para determinar la permeabilidad de gases en membranas orgánicas e inorgánicas. La segunda sección presenta algunos métodos de fabricación de membranas inorgánicas y en la tercera sección se mencionan las referencias correspondientes para evaluar los parámetros de transporte efectivos.

A.1 Correlaciones de permeabilidad

A.1.1 Membranas orgánicas

Varios investigadores [Stern \(1994\)](#) ha propuesto algunas correlaciones para determinar el coeficiente de permeabilidad para diferentes estructuras o propiedades físicas de polímeros y gases penetrantes en la membrana. La confiabilidad del uso de éstas depende del tipo del grado de exactitud deseada de los coeficientes de permeabilidad para los polímeros. Las correlaciones son generalmente aplicables bajo condiciones donde los polímero no presentan plastificación significativa.

Una correlación basada en el método sobre contribución de grupos, fue propuesto por [Salame \(1986\)](#). Este investigador asignó valores numéricos, llamados valores de segmentos "*Permachor*" para varios grupos funcionales incrustados en la cadena principal y lateral del polímero. Los valores de los segmentos "*Permachor*" fueron obtenidos a partir de correlaciones de la estructura de diferentes polímeros con sus densidades de energías cohesivas y la fracción de volumen libre. Un polímero "*Permachor*" π , puede calcularse a partir de la siguiente relación:

$$\pi = \sum \pi_i / n \quad (\text{A.1})$$

Donde π_i son los valores de los segmentos "*Permachor*" individuales de la columna estructural de la cadena y sus grupos funcionales adheridos a ella y n es el numero por unidad repetida de polímero. El coeficiente de permeabilidad P_i para un sistema gas/polímero, se puede predecir a partir de la siguiente correlación:

$$P_i = A \exp(-s\pi) \quad (\text{A.2})$$

Donde A y s son constantes que dependen de la naturaleza de la membrana polimérica y del gas penetrante. La [Ecuación A.2](#) se aplica a polímeros amorfos; sin embargo, puede emplearse también para polímeros semicristalinos. Empleando este modelo, [Salame \(1986\)](#) obtuvo valores de permeabilidad satisfactorios, comparados

con datos experimentales, para O_2 , N_2 y CO_2 para una diferentes polímeros.

Por otro lado, Robeson (1991) resaltó la importancia a la interrogante si un limite superior puede existir para determinar la selectividad de un polímero conociendo la permeabilidad. Él mostró, basado en un gran numero de datos experimentales para diferentes polímeros, que graficando la selectividad, $\alpha = \frac{P_{mA}}{P_{mB}}$, de un gas y el coeficiente de permeabilidad, P_{mA} , en coordenadas log-log, tienen una frontera o límite "superior" cuya expresión corresponde a:

$$P_{mi}(A) = k[\alpha(A/B)]^n \quad (A.3)$$

donde k y n son constantes (para un conjunto de datos experimentales). La pendiente (n) esta relacionada a la diferencia de "diámetros cinéticos" de la molécula penetrante. La "frontera superior" se moverá hacia arriba con un incremento en la permeabilidad y disminución en la selectividad. La pendiente se mantiene constante en la misma dirección, y muestra la usual relación "inversa" entre la selectividad y la permeabilidad para la separación de un par de gases.

En la Tabla A.1 se presentan los factores de separación y sus correspondientes valores de n y k para diferentes pares de gases.

Tabla A.1: Valores de k y n de la relación lineal de permeabilidad

Par de Gases	k	n
	(Barrier)	
He/N_2	12,500	-1.0242
H_2/N_2	52,918	-1.5275
He/CH_4	5,002	-0.7857
H_2/CH_4	18,500	-1.2112
O_2/N_2	389,224	-5.800
He/O_2	4,600	-1.295
H_2/O_2	35,760	-2.277
CO_2/CH_4	1,073,00	-2.6264
He/H_2	960	-4.9535

A.1.2 Membranas inorgánicas

[Jin y col. \(2000\)](#) definieron una expresión en que correlacionaron la velocidad de permeación en función de la presión parcial del oxígeno y la temperatura para una membrana tubular tipo $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$. La ecuación empírica encontrada corresponda a:

$$J_{O_2} = (1.37 \times 10^{-8} T + 9.77 \times 10^{-6}) T \left[(P_{O_2} \times 10^{-5})^{-(2.26 \times 10^{-3} + 1.62 \times 10^{-5} T)} - (P_{O_2} \times 10^{-5})^{-(2.26 \times 10^{-3} + 1.62 \times 10^{-5} T)} - 0.044 \right] \quad (A.4)$$

donde J_{O_2} es el *flux* de permeación del oxígeno, ($\text{cm}^3 \text{ (STP) } / \text{cm}^2 / \text{s}$), basado en el área interior superficial del tubo; T es la temperatura (K); P_{O_2} es la presión parcial del oxígeno, en Pa .

Saho y col. (2000) desarrollaron una membrana inorgánica densa, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$, para la separación del oxígeno del aire a altas temperaturas, y encontraron una expresión para evaluar el *flux* de permeación del oxígeno a través de la membrana de forma de disco:

$$J_{O_2} = \left[C_O - C_n \left(\frac{0.21}{0.79} \right) \left(\frac{28}{32} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \frac{F}{S} \quad (A.5)$$

donde C_O y C_n corresponden a la concentración del oxígeno y nitrógeno en el gas.

A.2 Métodos de fabricación

Con las técnicas de fabricación que se mencionan a continuación, se obtienen la mayoría de las membranas inorgánicas reportadas en las aplicaciones con reactores a altas temperaturas. A continuación se mencionan algunos métodos usados para fabricar membranas inorgánicas listadas por Hsieh (Córdova, 2003):

- *Slip-casting*. Método empleado para la fabricar membranas inorgánicas porosas, particularmente del tipo cerámica (conocido como *washcoating*). Consiste en preparar una dispersión de partículas muy finas llamada *slip* y depositarlas sobre un soporte poroso (método “slipcasting”). En este procedimiento, se crea una caída de presión para que exista contacto entre el *slip* y el soporte porosos; además, fuerza a la dispersión a penetrar dentro del soporte. Las partículas *slip* son retenidas y concentradas a la entrada del poro para formar una capa de partículas. Para el caso de la formación del gel se emplean soluciones coloidales las cuales contienen partículas en el rango de nanómetros; la peculiaridad de la técnica sol-gel consiste en la hidrólisis controlada de un compuesto órgano-metálico o sal y su subsecuente peptización. El diámetro mínimo de poro obtenido con esta técnica de sol-gel es de 2.5 nm.
- *Separación de fase*. Técnica para preparar membranas porosas de vidrio homogéneas o simétricas mediante un tratamiento térmico y filtrado químico.

Arena de sílica, arena de boro, alúmina y otros materiales son mezclados y fundidos a muy altas temperaturas, posteriormente, son moldeados en alguna forma particular como plato, tubo, etc. Para obtener una fase microporosa rica en sílica, se realiza un tratamiento térmico donde la fase rica en boro es removida mediante la adición de agua o ácido. Una característica importante es que se obtienen poros interconectados entre sí. Estas membranas son apropiadas para la microfiltración, ultrafiltración y separación de gases.

- *Pirólisis*. La posibilidad de fabricar membranas porosas a partir de precursores de polímeros orgánicos ha sido demostrado a nivel laboratorio. Por ejemplo, han producido membranas de malla molecular de carbón por pirólisis controlada de ciertos polímeros. Así también, membranas de sílica con poros finos por medio de una pirólisis cuidadosa de una goma de silicona.
- *Deposición fina de película*. La tecnología de deposición fina de película es empleada para la manufactura de microcircuitos, protección térmica y resistencia a la corrosión. La aplicación de esta técnica es producir capas no porosas; sin embargo, también es empleada membranas porosas por selección adecuada del material empleado y las condiciones de la deposición. Materiales como los metales de transición y sus mezclas se han usado para ser depositados sobre soportes de cerámica porosa, vidrio o acero inoxidable por técnicas convencionales de deposición física o química tal como deposición por vapor, *sputtering*, niquelado por ion o niquelado metálico.
- *Polimerización*. Muchos de los polímeros están sujetos a deformación térmica y/o descomposición a temperaturas relativamente bajas o moderadas. Nuevas familias de polímeros inorgánicos con cadenas de molécula diferentes al carbón, como los polifosfatos y polisiloxanos, son estudiadas como materiales para membranas inorgánicas. Estos polímeros también pueden ser precursores de membranas cerámicas.
- *Oxidación anódica*. Este método consiste en la oxidación anódica de una capa

de metal en un electrolito ácido, resultando una estructura única caracterizada por poros cónicos perpendiculares a la superficie microscópica del metal. Posteriormente, la parte sin afectar de la capa se desgasta con un ácido fuerte para evitar que los poros queden cerrados, formándose una membrana de poros finos más o menos rectos con orientación paralela. Membranas de alúmina asimétricas se han fabricado comercialmente por este método y generalmente consiste de una capa porosa como soporte y una capa muy delgada de membrana con poros muy pequeños.

- *Desgaste de trayectoria (Track-Etch)*. Este método consiste en bombardear con partículas de alta energía, procedente de una fuente radiactiva, una capa delgada de material provocando un desgaste en su dirección axial principalmente. De esta forma se obtienen poros rectos, uniformes en forma y tamaño, con diámetros de entre 6 y 1200 nm .

A.3 Parámetros efectivos

A continuación se presentan las referencias de algunos investigadores citados en [Lordanidis \(2002\)](#) para la determinación de los parámetros de transporte efectivos:

- Conductividad radial efectiva (k_{er}): Bauer y Schlunder, Dixon y Cresswell, Dixon, Specchia, Yagi and Wakao.
- Difusividad efectiva radial (D_{er}): Bauer and Schlunder, Rase, H. F., Specchia.
- Coeficiente de película de transferencia de calor en la pared (h_w): Dixon, Li and Finlayson, Specchia.
- Coeficiente global de transferencia de calor para un modelo 1-D (U_w): Dixon, Li and Finlayson
- Coeficiente de calor para la dispersión axial de calor (k_{ez}): Yagi y Col., Vortuba y Col., Dixon, Cresswell.

- Coeficiente de dispersión axial para masa (Dea): Edwards, Richardson.
- Coeficiente de transferencia de calor sólido-fluido (h_{fs}): Gnielinski, Martin, Bird y Col., Wakao y Col.

Apéndice B

DIMENSIONES E INTERFASE

En esta Apéndice se presentan algunas dimensiones geométricas y tipo de membranas empleadas para diversos modelos de reactores con membranas. La segunda sección muestra las interfaces desarrolladas en *Comsol*[®] para llevar a cabo la simulación.

B.1 Dimensiones geométricas

En la [Tabla B.1](#) se presenta un resumen de reactores con membrana desarrollados por varios investigadores a nivel laboratorio, en la que se muestran las dimensiones, configuraciones, tipo de reactor, reacciones y condiciones de operación.

Tabla B.1: Parámetros y dimensiones de reactores con membrana

Parámetro	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	Unidades
d_m	8	1.45	7	1.1	10	7.8	14	mm
d_{ext}	5	0.65	10	1.12	–	10	–	mm
L	300	260	120	40	45	150	80	mm
F_T	70.2	2.1-12	–	–	–	–	0.00576	mol/min
V_T	–	–	250	–	200	–	–	cm^3/min
G_T	300	37-57	–	–	–	300	–	mol/min
Ref.	1	2	3,3a	4	5, 5a	6	7	

donde: d_m es el diámetro interno de la membrana; d_{ext} el diámetro externo de la membrana, L la longitud del Reactor; F_T flujo molar en el reactor; G_T flujo molar en la membrana; V_T flujo volumétrico en el reactor y Ref. corresponde a las referencias.

En las tablas siguientes se presentan las características, dimensiones y tipo de catalizadores empleados para cada uno de los modelos desarrollados de reactores con membranas; además, se indican sus referencias bibliográficas respectivas.

Tabla B.2: Reactor con membrana para la oxidación del metano

Parámetro	Valor
No. de Membranas	1
Diámetro Interno Membrana	5 mm
Diámetro Interno de la Coraza	8 mm
Longitud	300 mm
Flujo Molar Reactor	70.22 mol/min
Flujo Molar Membrana	300 mol/min
<i>Flux</i> del Oxígeno	8.2 ml/cm ² ·min
Temperatura de reacción	800-900 °C
Catalizador	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$
Referencia 1	Wang y col. (2002)

Tabla B.3: Reactor con membrana para la reacción de acoplamiento de metano a etano y etileno

Parámetro	Valor
No. de Fibras	1
Diámetro Externo Membrana	0.145 cm
Diámetro Interno Membrana	0.065 cm
Diámetro Externo Coraza	1.2 cm
Diámetro Interno Coraza	0.9 cm
Longitud Fibra	26 cm
Longitud Efectiva de Calentamiento	4 cm
Temperatura	750-1000 °C
Presión	1 atm
Conc. inicial de metano	2.9-9.22 %
Flujo vol. del metano	2.1-12 cm ³ /min (STP)
Conc. inicial del oxígeno	2.1-2.8 %
Flujo vol. del aire	37-47 cm ³ /min (STP)
Membrana	$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975}$
Referencia 2	Liu y col. (2006)

Tabla B.4: Reactor con membrana para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno

Parámetros	Valor
Reactor de lecho fijo con membrana	
No. de fibras	1
Diámetro interno	7 mm
Diámetro externo membrana	10 mm
Diámetro del poros en membrana	10 nm
Longitud de la membrana	120 mm
Membrana	Alúmina
Reactor de lecho fijo	
Diámetro interno	15 mm
Longitud del reactor	60 m
Peso del catalizador	3.1 gr (5.3 cm ³)
Velocidades espacial	6000, 19000 y 38000 h ⁻¹
Temperatura	650 °C
Catalizador	Vo _x /γAl ₂ O ₃
Referencia 3	Klose y col. (2004)
Referencia 3a	Klose y col. (2003)

Tabla B.5: Reactor con membrana biocatalíticas

Parámetro	Valor
No. de fibras	30
Diámetro interno lumen	1.1 mm
Diámetro externo membrana densa	1.12 mm
Diámetro externo membrana densa+porosa	1.64 cm
Porosidad capa densa	0.113
Porosidad capa porosa	0.696
Permeabilidad capa densa	$1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
Permeabilidad capa porosa	$1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$
de Calentamiento	4 cm
Volumen capa densa	0.01182 cm^3
Volumen capa porosa	2.3553 cm^3
Referencia 4	Cursio y col. (2006)

Tabla B.6: Reactor con membrana para la epoxidación del etileno

Parámetro	Valor
No. de membranas	1
Diámetro interno membrana	10 mm
Diámetro interna de la coraza	17 mm
Diámetro externo de la coraza	19 mm
Distancia del anulo	3.5 mm
Longitud	45 mm
Volumen del catalizador	6.7 cm ³
Volumen del catalizador	6.5 gr
Densidad del catalizador	1.12 gr/cm ³
Temperatura de reacción	210-270 °C
Flujo volumétrico	200 cm ³ /min
Catalizador	<i>Ag - Cs/αAl₂O₃</i>
Referencia 5	Peña y col. (1998) Lafarga y Varma (2000)

Tabla B.7: Reactor con membrana catalítica

Parámetro	Valor
Reactor de lecho fijo con membrana	
Radio del lecho catalítico	0.39 cm
Grosor del vidrio Vycor	0.11 cm
Grosor de la película Pd-Ag	6×10^{-4} cm (6μ)
Porosidad del lecho catalítico	0.5
Porosidad del vidrio Vycor	0.28
Presión de oxígeno/nitrógeno	1 bar
Presión zona de reacción	1.28 bar
Temperatura	660 K
Permeabilidad del hidrógeno	$7.174 \times 10^{-5} * \exp(-6.380/RT)$
Longitud efectiva	15 cm
Flujo del gas	300 cm ³ STP/min
Referencia 6	(Gobina y col., 1995)

Tabla B.8: Reactor con membranas biocatalíticas

Parámetro	Valor
Reactor de lecho fijo con membrana	
No. de fibras	1
Diámetro interno	14 mm
Diámetro externo membrana	—
Longitud de la membrana	80 mm
Flujo molar	9.6×10^{-5} mol/s
Referencia 7	Cheng y Shuai (1995)

Tabla B.9: Reactor de membrana densa y condiciones de operación

Presión del tubo y la coraza	0.1013	MPa
Densidad de la cama catalítica	0.726	g/cm ³
Longitud del reactor	1.73	cm
Diámetro externo del tubo de la membrana	0.80	cm
Diámetro interno del tubo de la membrana	0.50	cm
Velocidad del aire	100	mm(STP)/min
Referencia	Jin y col. (2000)	

Tabla B.10: Reactor con membrana con la oxidación del etileno

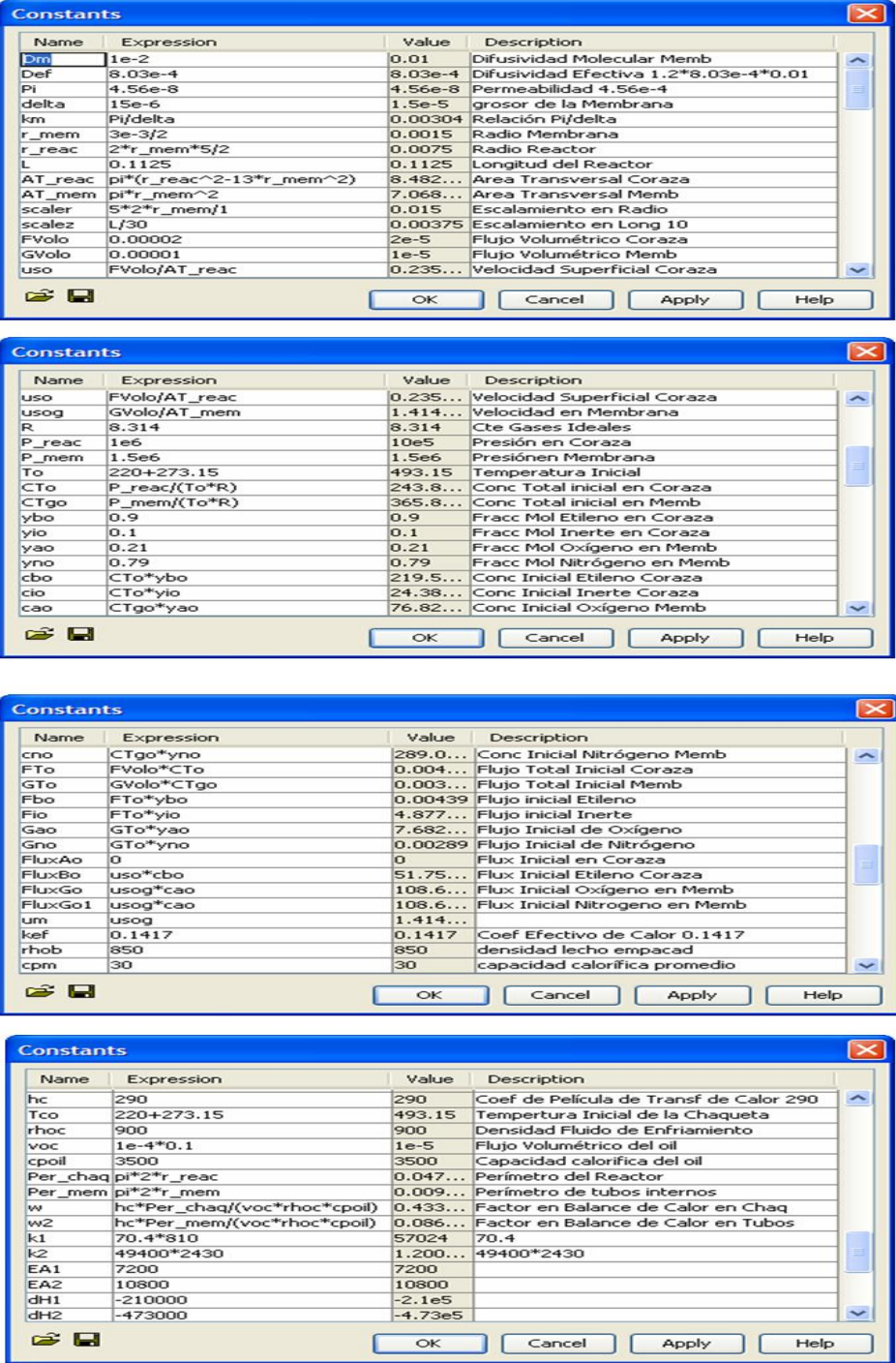
Presión de la coraza	1.08 - 1.10	Bar
Presión del tubo	1.21-1.59	Bar
Temperatura	210-270	$^{\circ}\text{C}$
Densidad de la cama catalítica	1.12	g/cm^3
Longitud del Reactor	45	mm
Diámetro externo del tubo de la membrana	10	mm
Diámetro interno del tubo de la membrana	9.80	mm
Diámetro del pellet	4.25-850	μm
Volumen de la cama del catalizador	6.7	cm^3
Composición de la mezcla global	6 de C_2H_4	%
	6 de O_2	%
	88 de N_2	%
Flujo total	200	cm^3/s
Referencias	Al-Juaied y col. (2001)	
	y Lafarga y Varma (2000)	

Tabla B.11: Reactor tubular con la oxidación parcial de etileno

Presión del tubo	1	Atm
Temperatura	220-220	$^{\circ}\text{C}$
Densidad de la cama catalítica	–	g/cm^3
Longitud del reactor	500	mm
Diámetro interno del reactor	4	mm
Volumen de la cama del catalizador	–	cm^3
Peso del catalizador	100	mg
Composición de la mezcla global	3 de C_2H_4	%
	12 de O_2	%
	85 de He_2	%
Flujo total	27.5	cm^3/min
Referencias	(Xu y col., 2006)	

B.1.1 Interfase en Comsol Multiphysics

Parámetros empleados en la simulación



The figure displays four sequential screenshots of the 'Constants' dialog box in Comsol Multiphysics, showing the definition of various parameters for a simulation. Each screenshot shows a table with columns for Name, Expression, Value, and Description.

Constants 1:

Name	Expression	Value	Description
Dm	1e-2	0.01	Difusividad Molecular Memb
Def	8.03e-4	8.03e-4	Difusividad Efectiva $1.2*8.03e-4*0.01$
Pi	4.56e-8	4.56e-8	Permeabilidad 4.56e-4
delta	15e-6	1.5e-5	grosor de la Membrana
km	Pi/delta	0.00304	Relación Pi/delta
r_mem	3e-3/2	0.0015	Radio Membrana
r_reac	2*r_mem*5/2	0.0075	Radio Reactor
L	0.1125	0.1125	Longitud del Reactor
AT_reac	$\pi*(r_reac^2-13*r_mem^2)$	8.482...	Area Transversal Coraza
AT_mem	$\pi*r_mem^2$	7.068...	Area Transversal Memb
scaler	$5*2^3*r_mem/1$	0.015	Escalamiento en Radio
scales	L/30	0.00375	Escalamiento en Long 10
FVolo	0.00002	2e-5	Flujo Volumétrico Coraza
GVolo	0.00001	1e-5	Flujo Volumétrico Memb
uso	FVolo/AT_reac	0.235...	Velocidad Superficial Coraza

Constants 2:

Name	Expression	Value	Description
uso	FVolo/AT_reac	0.235...	Velocidad Superficial Coraza
usog	GVolo/AT_mem	1.414...	Velocidad en Membrana
R	8.314	8.314	Cte Gases Ideales
P_reac	1e6	10e5	Presión en Coraza
P_mem	1.5e6	1.5e6	Presión en Membrana
To	220+273.15	493.15	Temperatura Inicial
CTo	$P_reac/(To*R)$	243.8...	Conc Total inicial en Coraza
CTgo	$P_mem/(To*R)$	365.8...	Conc Total inicial en Memb
ybo	0.9	0.9	Fracc Mol Etileno en Coraza
yio	0.1	0.1	Fracc Mol Inerte en Coraza
yao	0.21	0.21	Fracc Mol Oxígeno en Memb
yno	0.79	0.79	Fracc Mol Nitrógeno en Memb
cbo	$CTo*ybo$	219.5...	Conc Inicial Etileno Coraza
cio	$CTo*yio$	24.38...	Conc Inicial Inerte Coraza
cao	$CTgo*yao$	76.82...	Conc Inicial Oxígeno Memb

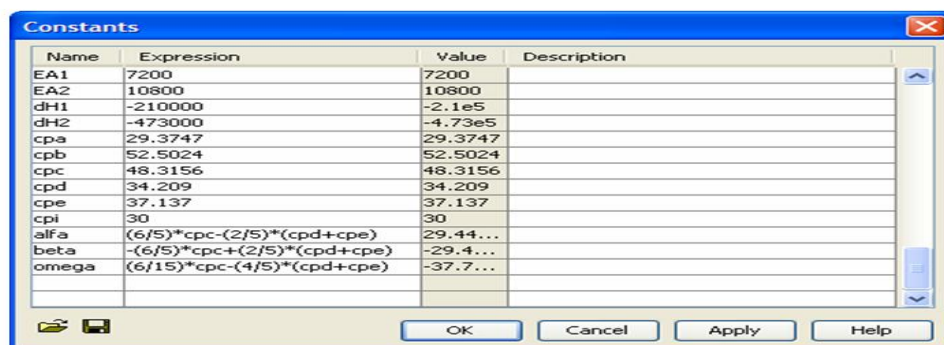
Constants 3:

Name	Expression	Value	Description
cno	$CTgo*yno$	289.0...	Conc Inicial Nitrógeno Memb
FTo	FVolo*CTo	0.004...	Flujo Total Inicial Coraza
GTo	GVolo*CTgo	0.003...	Flujo Total Inicial Memb
Fbo	$FTo*ybo$	0.00439	Flujo inicial Etileno
Fio	$FTo*yio$	4.677...	Flujo inicial Inerte
Gao	$GTo*yao$	7.682...	Flujo Inicial de Oxígeno
Gno	$GTo*yno$	0.00289	Flujo Inicial de Nitrógeno
FluxAo	0	0	Flux Inicial en Coraza
FluxBo	uso*cbo	51.75...	Flux Inicial Etileno Coraza
FluxGo	usog*cao	108.6...	Flux Inicial Oxígeno en Memb
FluxGo1	usog*cao	108.6...	Flux Inicial Nitrogeno en Memb
um	usog	1.414...	
kef	0.1417	0.1417	Coef Efectivo de Calor 0.1417
rhob	850	850	densidad lecho empacado
cpm	30	30	capacidad calorífica promedio

Constants 4:

Name	Expression	Value	Description
hc	290	290	Coef de Película de Transf de Calor 290
Tco	220+273.15	493.15	Tempertura Inicial de la Chaqueta
rhoc	900	900	Densidad Fluido de Enfriamiento
voc	$1e-4*0.1$	1e-5	Flujo Volumétrico del oil
cpoil	3500	3500	Capacidad calorífica del oil
Per_chaq	$\pi*2^2*r_reac$	0.047...	Perímetro del Reactor
Per_mem	$\pi*2^2*r_mem$	0.009...	Perímetro de tubos internos
w	$hc*Per_chaq/(voc*rhoc*cpoil)$	0.433...	Factor en Balance de Calor en Chaq
w2	$hc*Per_mem/(voc*rhoc*cpoil)$	0.086...	Factor en Balance de Calor en Tubos
k1	$70.4*810$	57024	70.4
k2	$49400*2430$	1.200...	49400*2430
EA1	7200	7200	
EA2	10800	10800	
dH1	-210000	-2.1e5	
dH2	-473000	-4.73e5	

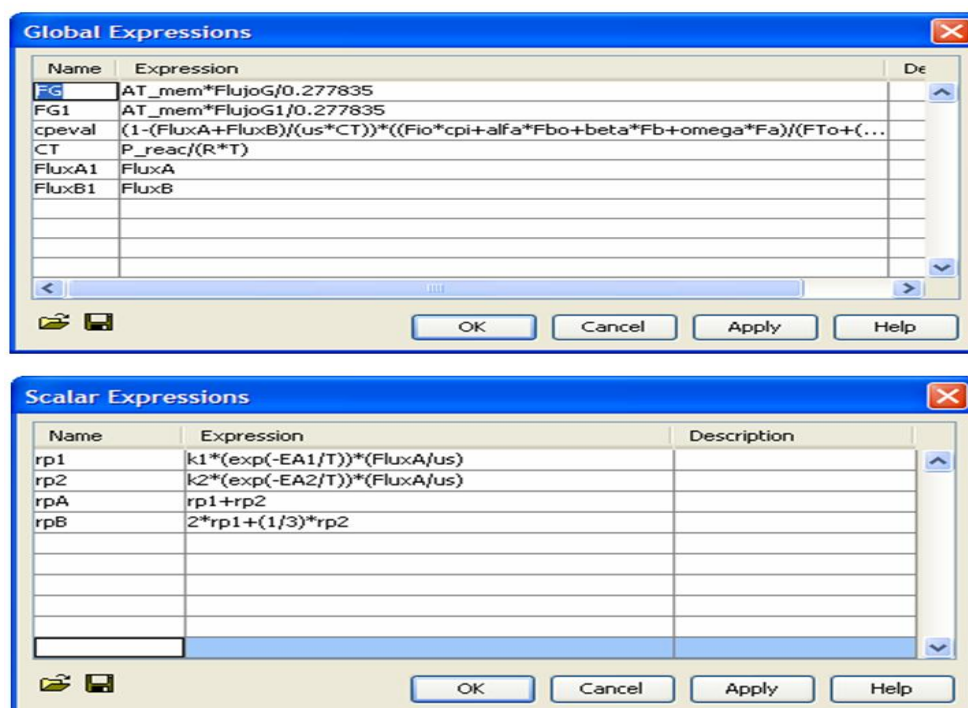
Figura B.1: Parámetros para la oxidación parcial del etileno



Name	Expression	Value	Description
EA1	7200	7200	
EA2	10800	10800	
dh1	-210000	-2.1e5	
dh2	-473000	-4.73e5	
cpa	29.3747	29.3747	
cpb	52.5024	52.5024	
cpc	48.3156	48.3156	
cpd	34.209	34.209	
cpe	37.137	37.137	
cp	30	30	
alfa	$(6/5)*cpc-(2/5)*(cpd+cpe)$	29.44...	
beta	$-(6/5)*cpc+(2/5)*(cpd+cpe)$	-29.4...	
omega	$(6/15)*cpc-(4/5)*(cpd+cpe)$	-37.7...	

Figura B.2: Parámetros para la oxidación parcial del etileno (continuación).

Expresiones



Global Expressions

Name	Expression	Description
FG	AT_mem*FlujoG/0.277835	
FG1	AT_mem*FlujoG1/0.277835	
cpeval	$(1-(FluxA+FluxB)/(us*CT))*((Fio*cp+alfa*Fbo+beta*Fb+omega*Fa)/(FTo+(\dots$	
CT	$P_{reac}/(R*T)$	
FluxA1	FluxA	
FluxB1	FluxB	

Scalar Expressions

Name	Expression	Description
rp1	$k1*(exp(-EA1/T))*(FluxA/us)$	
rp2	$k2*(exp(-EA2/T))*(FluxA/us)$	
rpA	$rp1+rp2$	
rpB	$2*rp1+(1/3)*rp2$	

Figura B.3: Expresiones globales y escalares

Variables de acoplamiento

The figure shows three screenshots of the 'Subdomain Integration Variables' dialog box, illustrating different configurations for integration variables. Each screenshot has a 'Source' tab and a 'Destination' tab. The 'Subdomain selection' list on the left contains subdomains 1, 2, and 3. The 'Select by group' checkbox is unchecked in all three.

Top Screenshot: The 'Name' column lists Fa1, FlujoG1, Fb1, Fa, FlujoG, Fb, and Tprom. The 'Expression' column contains 'FluxG1' for FlujoG1. The 'Integration order' column has a value of 4 for FlujoG1. The 'Global destination' column has checkboxes for each variable, with Fa1, FlujoG1, and Fb1 checked.

Middle Screenshot: The 'Name' column lists Fa1, FlujoG1, Fb1, Fa, FlujoG, Fb, and Tprom. The 'Expression' column contains mathematical expressions: $(AT_reac/0.277835)*FluxA$ for Fa1, $(AT_reac/0.277835)*FluxB$ for Fb1, $FluxA*(AT_reac/0.277835)$ for Fa, $FluxB*(AT_reac/0.277835)$ for Fb, and $T/0.277835$ for Tprom. The 'Integration order' column has a value of 4 for all variables. The 'Global destination' column has checkboxes for each variable, with Fa1, FlujoG1, and Fb1 checked.

Bottom Screenshot: The 'Name' column lists Fa1, FlujoG1, Fb1, Fa, FlujoG, Fb, and Tprom. The 'Expression' column contains 'FluxG' for FlujoG. The 'Integration order' column has a value of 4 for FlujoG. The 'Global destination' column has checkboxes for each variable, with Fa1, FlujoG1, and Fb1 checked.

Figura B.4: Variables de acoplamiento de integración

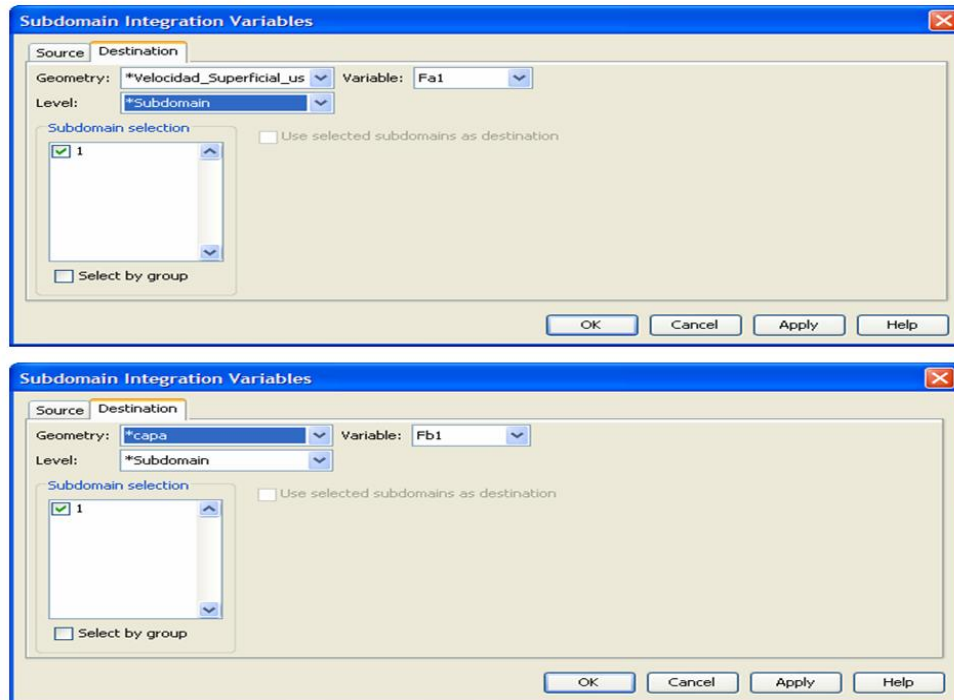


Figura B.5: Variables de acoplamiento (continuación).

Subdominios

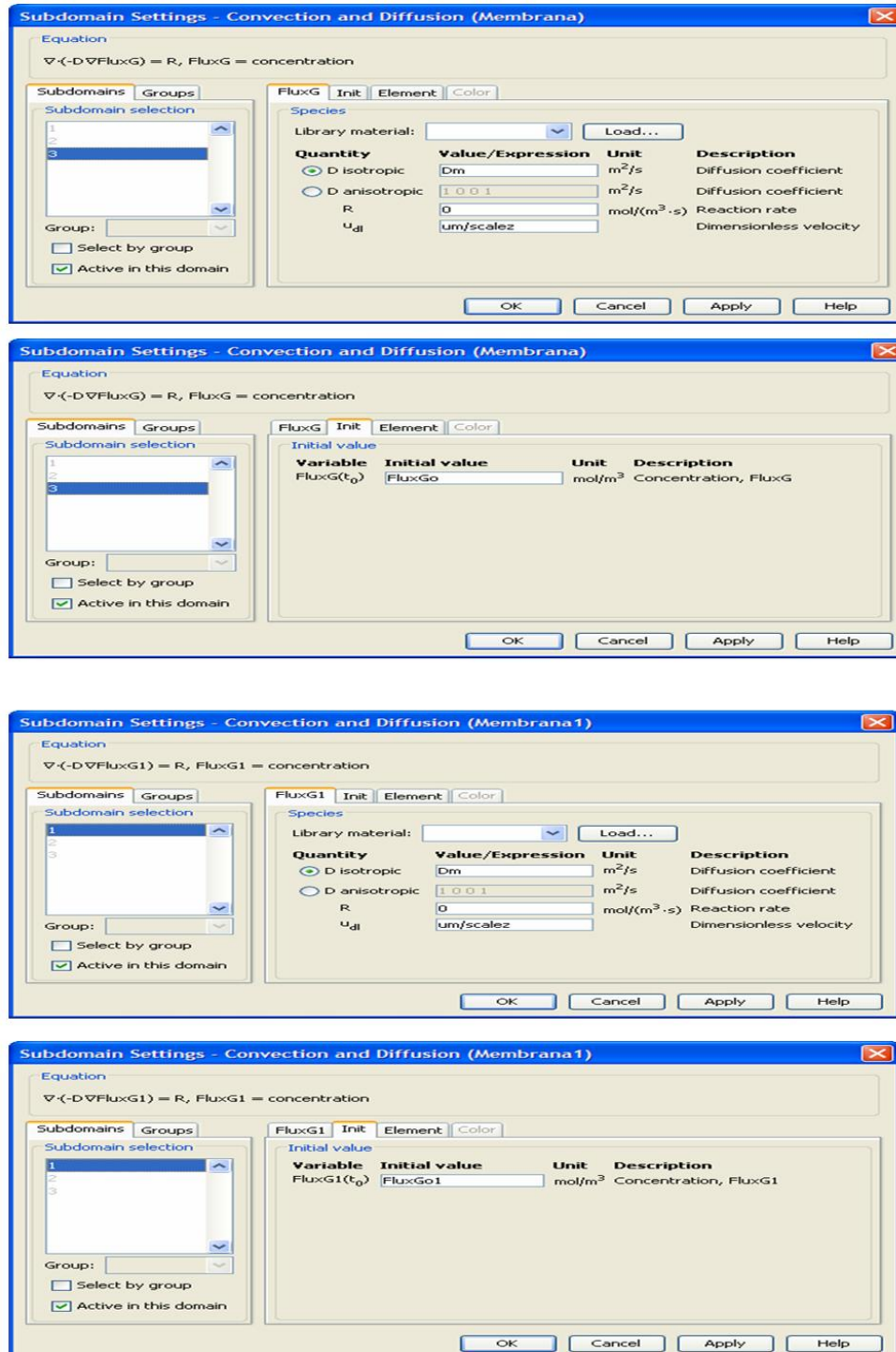


Figura B.6: Subdominio de las membranas

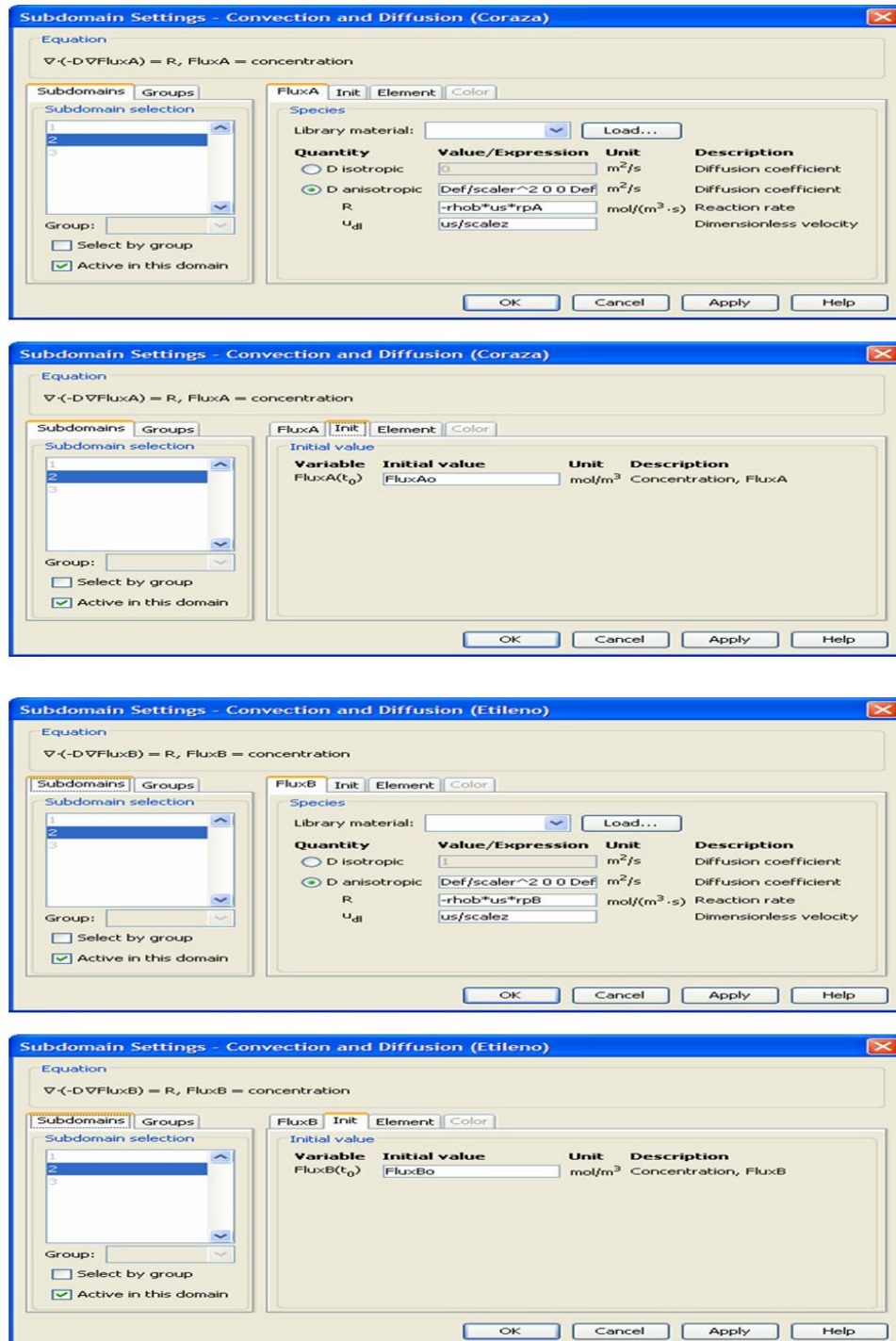


Figura B.7: Subdominio del oxígeno y etileno en la coraza

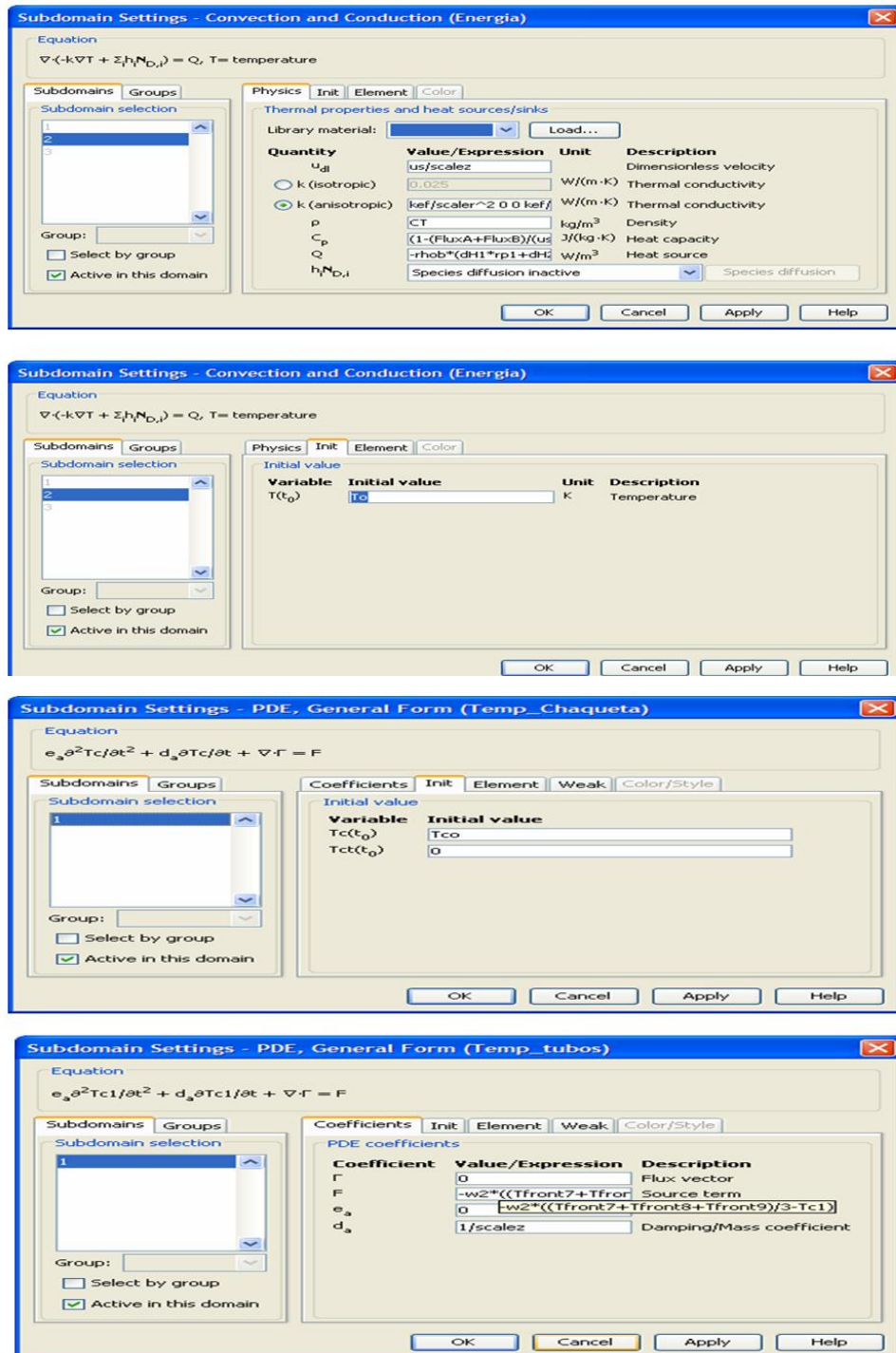


Figura B.8: Subdominio de energía en la coraza, chaqueta y tubos de enfriamiento

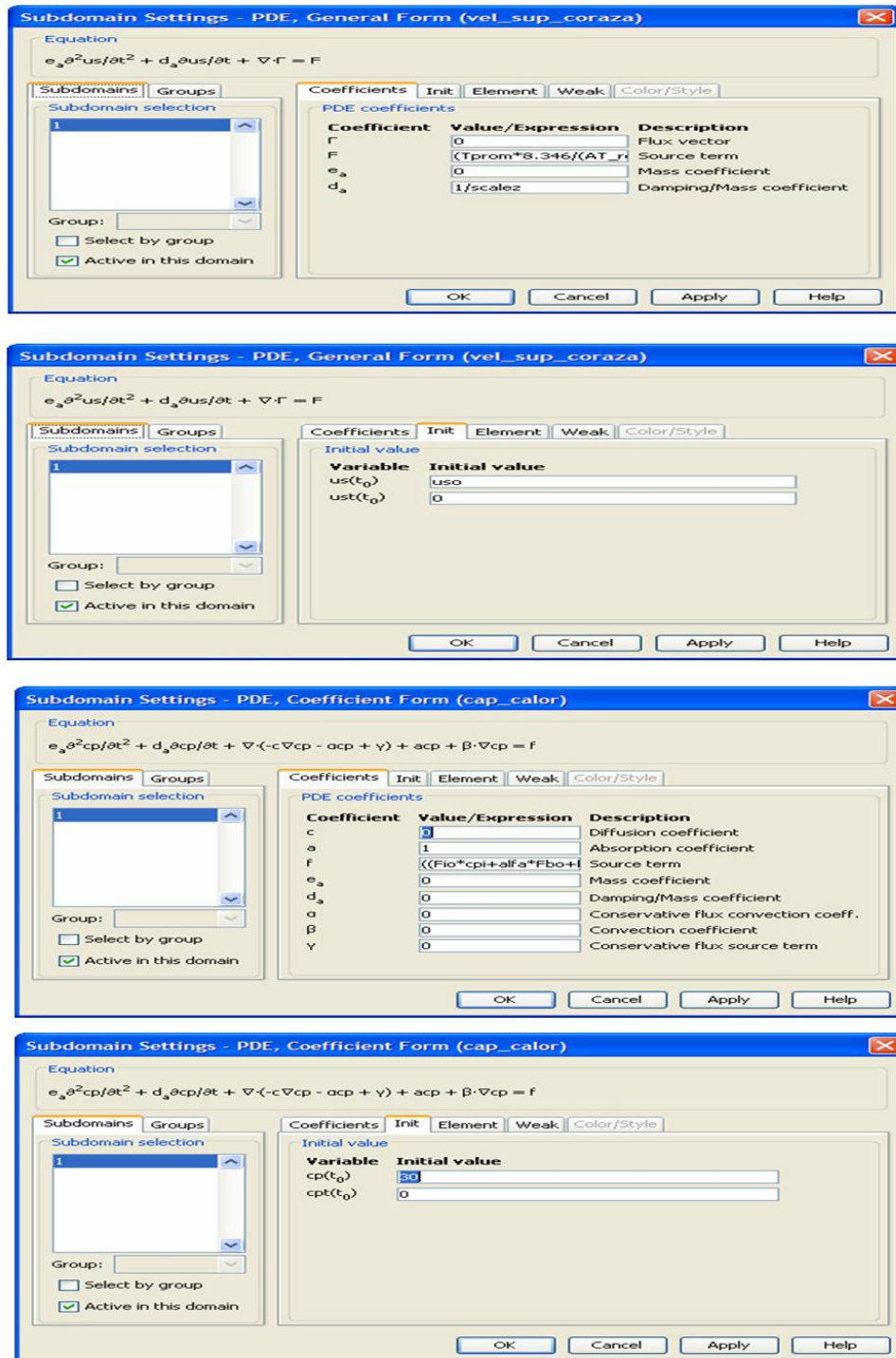
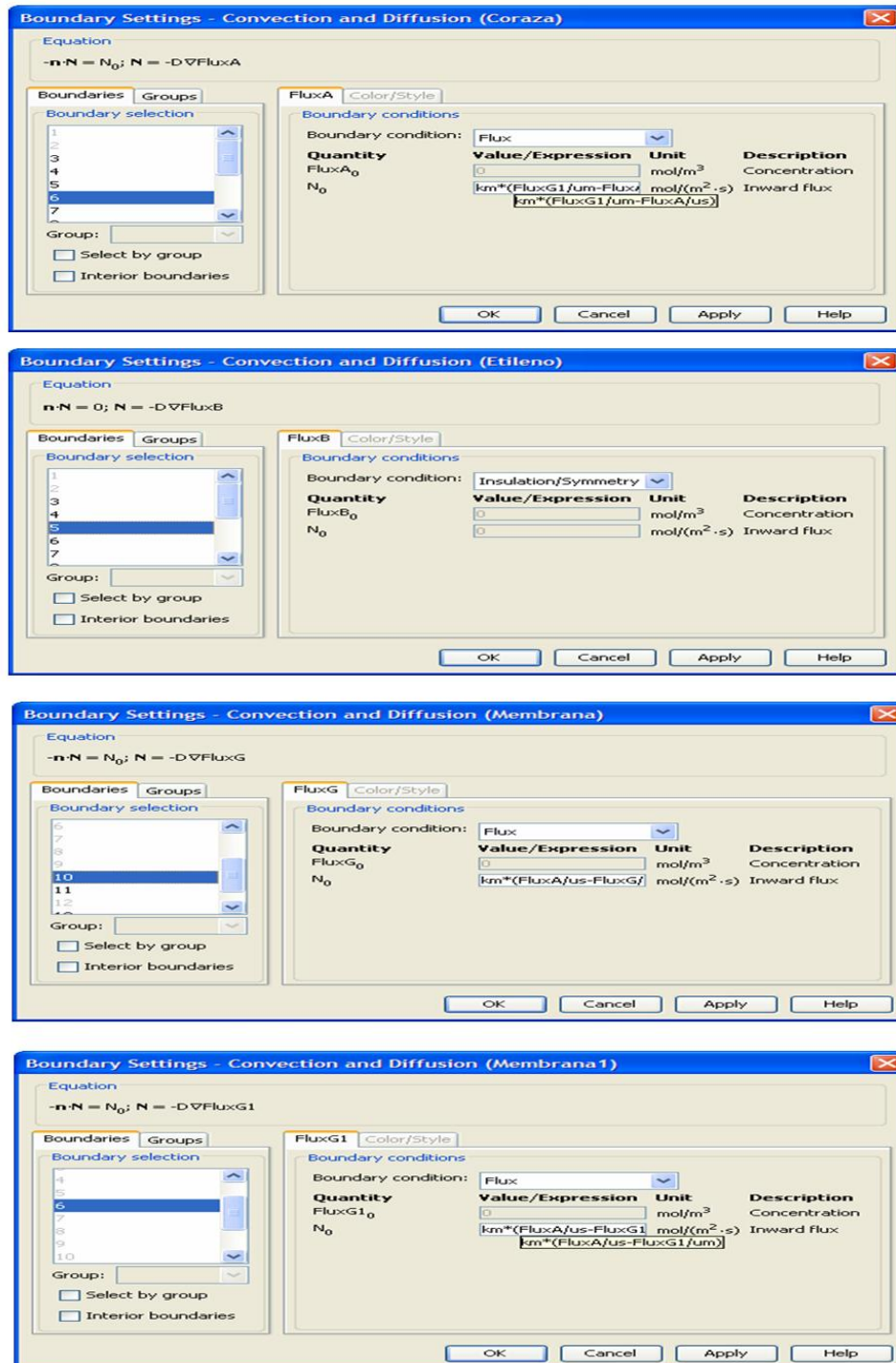


Figura B.9: Subdominio de la velocidad superficial y capacidad calorífica

Condiciones de fronteras



n

Figura B.10: Frontera de la coraza y membranas

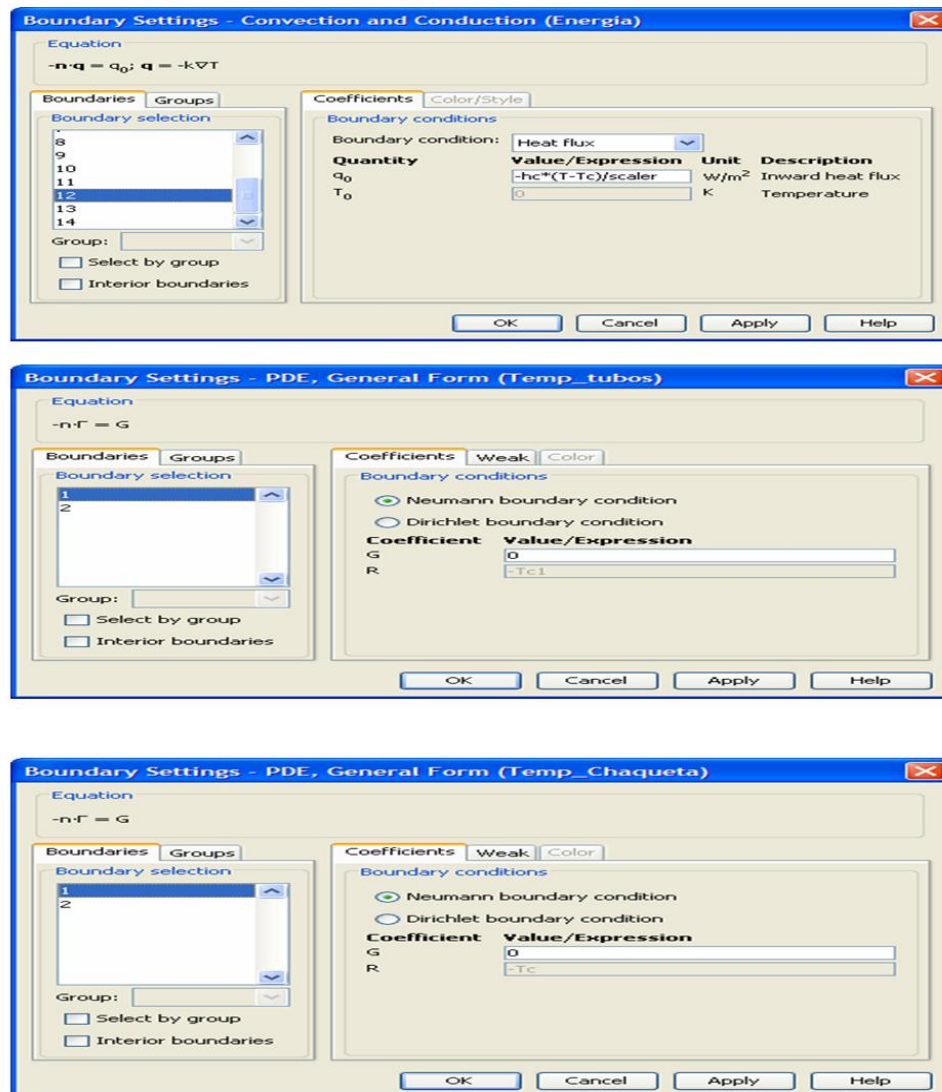


Figura B.11: Frontera de la chaqueta y tubos de enfriamiento

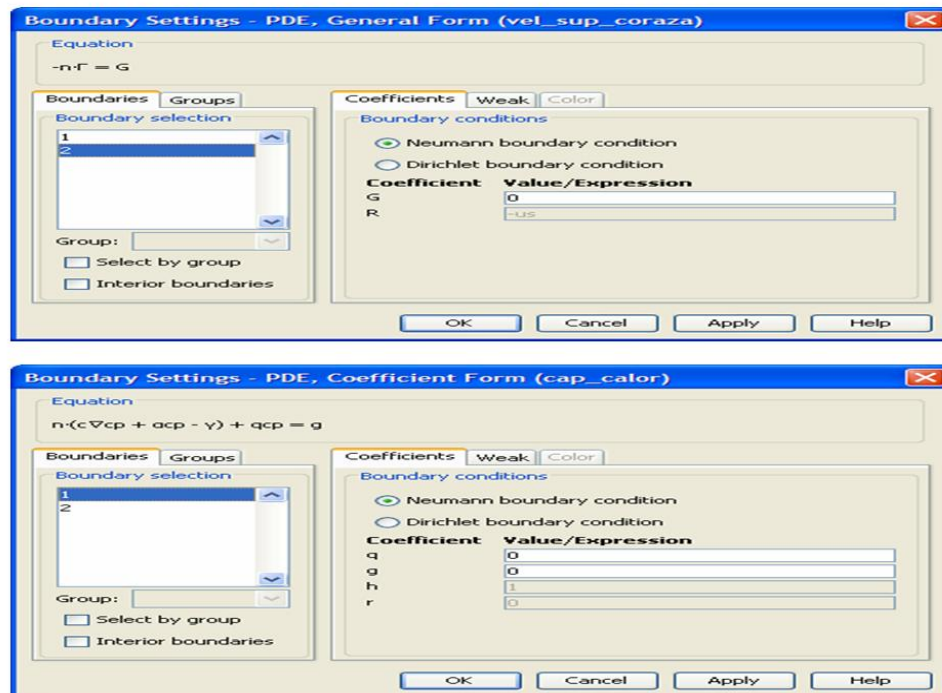


Figura B.12: Condiciones de frontera de la velocidad superficial y capacidad calorífica

Apéndice C

MODELOS MATEMÁTICOS Y CINÉTICAS

En este Apéndice se presentan los modelos matemáticos de reactores tubulares catalíticos homogéneos y heterogéneos convencionales. En la segunda sección se muestran algunos modelos cinéticos así como la deducción de flujos molares para la reacción de epoxidación del etileno empleado en este proyecto de tesis. Finalmente, se presenta el método de diferencias finitas.

C.1 Modelos matemáticos

Modelo unidimensional pseudo-homogéneo

El modelo pseudo-homogéneo contempla variación de concentración y temperatura en la dirección axial y considera el modelo flujo tapón. Las ecuaciones de conservación para estado estacionario son:

$$u_s \frac{dC_i}{dz} = -R_i(C, T) \quad (\text{C.1})$$

$$u_s \rho c_p \frac{dT}{dz} = R_T(C, T) - \frac{4U_w}{d_t} (T - T_w) \quad (\text{C.2})$$

donde U_w representa el coeficiente global de transferencia de calor. Este coeficiente como otros pueden evaluarse como parámetros efectivos y calcularse empleando correlaciones empíricas. La confianza de estas aproximaciones es crucial para realizar modelamientos más precisos en reactores de lecho fijo ([Froment, 1990](#)).

Modelo unidimensional heterogéneo

Este modelo toma en cuenta la diferencia de temperatura y concentración entre el fluido y la superficie del catalizador:

Fase del fluido

$$u_s \frac{dC_i}{dz} = k_f a_v (C_i^s - C_i) \quad (\text{C.3})$$

$$u_s \rho c_p \frac{dT}{dz} = h_f a_v (T_s - T) - \frac{4U_w}{d_t} (T - T_w) \quad (\text{C.4})$$

Fase Sólida

$$k_f a_v (C_i^s - C_i) = -R_i(C^s, T^s) \quad (\text{C.5})$$

$$h_f a_v (T_s - T) = R_T(C^s, T^s) \quad (\text{C.6})$$

Modelos unidimensionales pseudo-homogéneo y heterogéneo con dispersión axial

El modelo considera algunas características importantes en el reactor de lecho fijo como la distribución no uniforme de la temperatura y concentración a través del lecho catalítico debido a los efectos de mezclado. El modelo más común que toma en cuenta la dispersión en la fase del fluido corresponde al unidimensional heterogéneo.

Fase Fluida

$$u_s \frac{dC_i}{dz} - \mathcal{D}_{ez} \frac{d^2 C_i}{dz^2} = k_f a_v (C_i^s - C_i) \quad (\text{C.7})$$

$$u_s \rho C_p \frac{dT}{dz} - \lambda_{ez} \frac{d^2 T}{dz^2} = h_f a_v (T_i^s - T) - \frac{4U_w}{d_t} (T - T_w) \quad (\text{C.8})$$

Fase Sólida

$$k_f a_v (C_i^s - C_i) = -R_i (C^s, T^s) \quad (\text{C.9})$$

$$h_f a_v (T^s - T) = R_T (C^s, T^s) \quad (\text{C.10})$$

Los *fluxes* de la dispersión de calor y de masa son descritos por la Ley de Fourier $j_{hz} = -\lambda_{ez} \frac{dT}{dz}$ y la Ley de Fick $\mathcal{D}_{ez} = -\mathcal{D}_{ez} \frac{dC_i}{dz}$ respectivamente. Todos los efectos de la dispersión están agrupados en los coeficiente efectivos $\mathcal{D}_{ez}$ y λ_{ez} .

Como en el caso del modelo de flujo tapón, la [Ecuación C.7](#) y [Ecuación C.8](#) pueden simplificarse y tener un modelo pseudo-homogéneo; esto se justifica si no existe una diferencia significativa de temperatura y concentración entre el catalizador y el fluido $(T^s \approx T), (C^s \approx C)$.

Condiciones de frontera:

Entrada:

$$\begin{aligned} z = 0 : \quad u_s C_{i,o} &= u_s C_i - \mathcal{D}_{ez} \frac{dC_i}{dz} \\ u_s \rho C_p T_o &= u_s \rho C_p T - \lambda_{ez} \frac{dT}{dz} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Salida:

$$\begin{aligned} z = L : \quad & \frac{dC_i}{dz} = 0 \\ & \frac{dT}{dz} = 0 \end{aligned} \quad (C.12)$$

Modelos Bidimensionales

En los modelos bidimensionales toman en cuenta los perfiles de de temperatura y concentración en la dirección transversal.

Modelo pseudo-homogéneo

$$\begin{aligned} u_s \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\mathcal{D}_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) &= -R_i(C, T) \\ u_s \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\lambda_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) &= R_T(C, T) \end{aligned} \quad (C.13)$$

Condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} z = 0 : \quad & C_i = C_o, \quad T = T_o \\ r = 0 : \quad & \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\ r = \frac{d_t}{2} : \quad & \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = -B_i(T - T_w) \end{aligned} \quad (C.14)$$

donde $\mathcal{D}_{er}$ y λ_{er} son los coeficientes de dispersión radiales efectivos de masa y de calor.

Modelo Heterogéneo

$$\begin{aligned} u_s \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\mathcal{D}_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) &= k_f a_v (C_i^s - C_i) \\ u_s \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\lambda_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) &= h_{fs} a_v (T^s - T) \end{aligned} \quad (C.15)$$

$$k_f a_v (C_i^s - C_i) = -R_i(C, T)$$

$$h_{fs} a_v (T^s - T) = R_T(C, T) \quad (C.16)$$

Las condiciones de frontera permanecen las mismas.

Modelos con resistencia intrapartículas

Estos modelos toman en cuenta la resistencia de transferencia de masa y de calor en el interior de la partícula de catalizador. La mayoría de los catalizadores tienen una estructura porosa, donde la mayor actividad catalítica reside en la superficie interior en la cual puede solamente acceder por los poros. En un poro catalítico la reacción se lleva a cabo simultáneamente con el transporte de masa y calor y ambos procesos deben generalmente ser considerados juntos. El modelo unidimensional matemático considerando flujo tapón es el siguiente:

$$\begin{aligned} u_s \frac{\partial C_i}{\partial z} &= k_f a_v (C_i^s - C_i) \\ u_s \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} &= \frac{4U_w}{d_t} (T_w - T) + h_{fs} a_v (T^s - T) \end{aligned} \quad (C.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}_{ep}}{\xi^p} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^p \frac{\partial C_i^s}{\partial \xi} \right) &= -R_i(C, T) \\ \frac{\lambda_{ep}}{\xi^p} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^p \frac{\partial C_i^s}{\partial \xi} \right) &= -R_i(C, T) \end{aligned} \quad (C.18)$$

Con las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} z = 0 : \quad & C_i = C_i^o, \quad T = T_o \\ \xi = 0 : \quad & \frac{\partial C_i^s}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial \xi} = 0 \\ \xi = \frac{d_p}{2} : \quad & -\mathcal{D}_{ep} \frac{\partial C_i^s}{\partial \xi} = k_f (C_i^s - C_i), \quad -\lambda_{ep} \frac{\partial T^s}{\partial \xi} = h_{fs} (T^s - T) \end{aligned} \quad (C.19)$$

donde ξ representa la posición interior de la partícula y $p = 0, 1, 2$ toma el valor cuando el pellet catalítico es plano, cilindro o esférico respectivamente.

La [Ecuación C.18](#) y [Ecuación C.19](#) son para una partícula con condiciones de frontera tipo Robin. Para el caso en que la temperatura y concentración en la superficie se

mantienen constantes; entonces, la [Ecuación C.19](#) debe ser reemplazado por:

$$\begin{aligned}\xi = 0 : \quad & \frac{\partial C_i^s}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial \xi} = 0 \\ \xi = \frac{d_p}{2} : \quad & C_i^s = C_i, \quad T^s = T\end{aligned}\tag{C.20}$$

La [Ecuación C.18](#) y la [Ecuación C.20](#) definen el problema de una partícula con condiciones de frontera tipo Dirichlet. La incorporación de la resistencia intrapartícula en el modelo global del reactor añade una dimensión adicional, la intrapartícula. Generalmente, debido a la no-linealidad de las velocidades de reacción y el acoplamiento entre varias ecuaciones de conservación de masa y energía, el problema de la partícula puede solamente resolverse numéricamente y esta consideración complica considerablemente el manejo de las ecuaciones diferenciales. Para evitar estas complicaciones, se introduce el concepto del factor de efectividad, definida por la relación de la velocidad de reacción tomada por las limitaciones de transporte y contabilizando sin limitaciones del transporte para la velocidad de reacción: la evaluación del factor de efectividad para reacciones múltiples se complica considerablemente.

Hasta el momento, existen soluciones analíticas y métodos de aproximación del factor de efectividad para reacciones elementales con formas de pellets catalíticos convencionales; pero no existen expresiones analíticas del factor de efectividad para sistemas con multireacción.

Modelos que toman en cuenta la distribución de la porosidad radial

Estos modelos toman en cuenta la distribución de la porosidad radial en el lecho catalítico. *Vortmeyer* derivaron una expresión para el perfil de velocidad radial en términos de la porosidad para un modelo bidimensional, cuyas ecuaciones son las

siguientes:

$$u_s(r) \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mathcal{D}_{er}(r) \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = -\frac{1 - \epsilon(r)}{1 - \epsilon} R_i(C, T)$$

$$u_s \rho_{C_p}(r) \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{er}(r) \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1 - \epsilon(r)}{1 - \epsilon} R_T(C, T) \quad (\text{C.21})$$

$$(\text{C.22})$$

Este modelo modifica los parámetros de transporte de masa y de energía.

C.2 Modelos cinéticos

La cinética tipo *Langmuir-Hinshelwood* propuesta por (Dettwiler y col., 1979), consideran que la epoxidación del etileno mantiene una forma triangular; en que la presión parcial del oxígeno se mantiene constante (0.2 Bar) y el rango de temperatura oscila entre 490 - 620 K. El esquema de las reacciones son expresadas en la Ecuación 2.18, Ecuación 2.19 y Ecuación 2.20.

Con base en el mecanismo propuesto por Dettwiler y col. (1979), definen las siguientes expresiones de velocidad de reacción:

$$r_1 = -k_1 \frac{(C_2H_4) \cdot K_{C_2H_4}}{1 + (C_2H_4) \cdot K_{C_2H_4}} \quad (\text{C.23})$$

$$r_2 = k_2 \frac{(C_2H_4) \cdot K_{C_2H_4}}{1 + (C_2H_4) \cdot K_{C_2H_4}} \quad (\text{C.24})$$

$$r_3 = k_3(C_2H_4O) \quad (\text{C.25})$$

donde:

$$k_1 = -40.69 \exp\left(-\frac{76970}{R \cdot T}\right) \quad (\text{C.26})$$

$$k_2 = 40.69 \exp\left(-\frac{63070}{R \cdot T}\right) \quad (\text{C.27})$$

$$k_3 = 9.51 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{85280}{R \cdot T}\right) \quad (\text{C.28})$$

$$k_{C_2H_4} = 1.84 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{5350}{R \cdot T}\right) \quad (\text{C.29})$$

La presión esta expresada en Bar; las ecuaciones de velocidad de reacción en mol/gr · s; las constantes de la velocidad de reacción k_1 , k_2 y k_3 en mol/gr · s; $k_{C_2H_4}$ en Bar; R en J/mol · K. Algunos datos adicionales a las características del catalizador empleado son: densidad del catalizador $\rho_c = 1.68 \frac{gr}{cm^3}$, contenido en plata 8% superficie específica BET es de $1.6 \cdot 10^2 \frac{m^2}{gr}$, Volúmen del poro $0.452 \frac{cm^3}{gr}$, diámetro del poro $7 \cdot 10^3 nm$. En esta referencia se reporta un resumen de diferentes expresiones cinéticas para reactores tubulares catalíticos que utilizan en común el catalizador de plata pero con diferente soporte.

Cinética de oxidación sin inhibidor

Petrov y col. (1988) propone que existe adsorción del etileno, oxígeno molecular y atómico en la superficie del catalizador (Ag), para la formación del óxido de etileno y los subproductos en un sistema de reacciones en paralelo. La expresión cinética propuesta en este artículo es:

$$R_1 = \frac{k_1 P_O P_{EO}}{(1 + k_2 P_O + k_3 P_O^{0.5} + k_4 P_{EO} + k_5 P_{EO} P^{-0.5})^2} \quad (C.30)$$

donde P_O es la presión del oxígeno y óxido de etileno P_{PE} respectivamente.

Cinética de Oxidación con inhibidor Dicloroetano

Eliyas y col. (1988) propone que existe adsorción del etileno, oxígeno molecular y atómico en la superficie del catalizador (Ag) para la formación del óxido de etileno y los subproductos. El sistema global de reacciones se considera en paralelo. La expresión cinética propuesta en este artículo es:

$$R_1 = \frac{k_1 P_O P_{EO} - k_2 P_O P_{EO} P_{DCE}^{k_3}}{(1 + k_4 P_O + k_5 P_O^{0.5} + k_6 P_{EO} + k_7 P_{EO} P^{-0.5})^2} \quad (C.31)$$

donde P_O es la presión del oxígeno y óxido de etileno P_{PE} y del dicloroetano P_{DCE} . La concentración del dicloroetano es mucho menor a 1 ppm.

Cinética de oxidación soportada en un catalizador de plata

[Klugherz y Harriott \(1971\)](#) proponen que existe la adsorción del etileno y oxígeno molecular y atómico en la superficie del catalizador (Ag) para la formación del óxido de etileno; pero el oxígeno molecular promueva la formación de los subproductos. El sistema de reacciones son consideradas en paralelo. La expresión cinética es válida solamente para 220 °C:

$$R_{C_2H_4O} = \frac{P_E P_O^2}{(0.0106 + 0.053P_E + 0.0199P_O^2)^2 (1 + 6.32P_O^{0.5})^2} \quad (C.32)$$

$$R_{CO_2} = \frac{P_E P_O^2}{(0.0080 + 0.103P_E + 0.039P_O^2)^2 (1 + 3.57P_O^{0.5})^2} \quad (C.33)$$

donde P_O es la presión del Oxígeno (O) y para el etileno P_E .

Cinética de Oxidación soportada en un catalizador de plata en presencia de dicloroetano

[Petrov y col. \(1986\)](#) proponen que existe adsorción del etileno, oxígeno molecular y atómico en la superficie del catalizador (Ag), para la formación del óxido de etileno; pero el oxígeno molecular promueva la formación de los subproductos. El sistema de reacciones son consideradas en paralelo.

$$R_{C_2H_4O} = \frac{k_1 P_E P_O - k_2 P_O P_E P_{DCE}^{k_7}}{1 + k_5 P_O + k_6 P_E} \quad (C.34)$$

$$R_{CO_2} = \frac{k_3 P_E P_O - k_4 P_O P_E P_{DCE}^{k_8}}{1 + k_5 P_O + k_6 P_E} \quad (C.35)$$

donde P_O es la presión del oxígeno, P_E etileno y dicloroetano P_{DCE} .

Cinética de Oxidación soportada en un catalizador de plata en presencia de calcio.

[Petrov y col. \(1985\)](#) proponen que existe adsorción del etileno, oxígeno molecular y atómico en la superficie del catalizador (Ag), para la formación del óxido de etileno;

pero el oxígeno molecular promueve la formación de los subproductos. El sistema de reacciones son considerados en paralelo y corresponde al mecanismo tipo Rideal-Eley.

$$R_{C_2H_4O} = \frac{k_1 P_E P_O}{1 + k_3 P_O + k_4 P_E} \quad (C.36)$$

$$R_{CO_2} = \frac{k_2 P_E P_O}{1 + k_3 P_O + k_4 P_E} \quad (C.37)$$

donde la presión de cada componente esta dado en atmósferas.

Cinética de oxidación soportada en un catalizador de plata-cesio en reactor con membrana.

[Al-Juaied y col. \(2001\)](#) Utiliza una membrana de acero inoxidable. Emplea el modelo Dusty basado en la ecuación e Maxwell-Stefan para describir el transporte a través de la membrana. El catalizador es de plata-cesio soportado en alúmina. La cinética de reacción que utilizaron para la simulación corresponde a [Lafarga y col. \(2000\)](#):

$$R_{C_2H_4O} = \frac{k_1 P_E P_O^{0.58}}{(1 + 6.50 P_E)^2} \quad (C.38)$$

$$R_{CO_2} = \frac{k_2 P_E P_O^{0.30}}{(1 + 4.33 P_E)^2} \quad (C.39)$$

Donde P_i esta dado en pascuales.

$$k_1 = 1.33 \times 10^5 \exp(-60.7/R_g T) \quad (C.40)$$

$$k_2 = 1.8 \times 10^5 \exp(-73.2/R_g T) \quad (C.41)$$

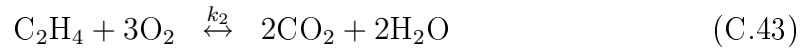
donde P_O es la presión del oxígeno y P_E etileno.

C.3 Deducción flujos molares

A continuación se desarrolla los flujos molares para reacciones en serie, propuesto por [Westerterp y Ptasinski \(1984b\)](#). Se empleó el método de avance de reacción con

flujos (Tiscareño, 2007)

Las reacciones independientes son:



para simplificar el sistema de reacción, se escribe de la siguiente manera:



empleando el método de avance de la reacción para determinar los flujos molares de las variables dependientes en función de las variables independientes.

$$F_A = F_{Ao} - \xi'_1 - 3\xi'_2 \quad (\text{C.46})$$

$$F_B = F_{Bo} - 2\xi'_1 - \xi'_2 \quad (\text{C.47})$$

$$F_C = F_{Co} + 2\xi'_1 \quad (\text{C.48})$$

$$F_D = F_{Do} + 2\xi'_2 \quad (\text{C.49})$$

$$F_E = F_{Eo} + 2\xi'_2 \quad (\text{C.50})$$

se toma las dos primeras ecuaciones como independientes, se encuentran los flujos de C, D y E respectivamente. Primero se despeja a ξ'_1 de la primera ecuación y se sustituye en la segunda:

$$\xi'_1 = \frac{1}{5} [3(F_{Bo} - F_B) - (F_{Ao} - F_A)] \quad (\text{C.51})$$

$$\xi'_1 = \frac{1}{5} [2(F_{Ao} - F_A) - (F_{Bo} - F_B)] \quad (\text{C.52})$$

se sustituyen en las ecuaciones con las variables dependientes:

$$F_C = F_{Co} + \frac{2}{5} [3(F_{Bo} - F_B) - (F_{Ao} - F_A)] \quad (\text{C.53})$$

$$F_D = F_{Do} + \frac{2}{5} [2(F_{Ao} - F_A) - (F_{Bo} - F_B)] \quad (\text{C.54})$$

$$F_E = F_{Eo} + \frac{2}{5} [2(F_{Ao} - F_A) - (F_{Bo} - F_B)] \quad (\text{C.55})$$

$$F_T = F_{To} - \frac{1}{5} [3(F_{Bo} - F_B) - (F_{Ao} - F_A)] \quad (\text{C.56})$$

C.4 Técnica de diferencias finitas

La formulación matemática para muchos problemas del área de ciencias contempla variación de una variable respecto a dos o más variables independientes, generalmente representada por el tiempo, longitud o ángulo; que conduce a un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales (EDP). Para el caso especial de una ecuación de segundo orden:

$$a \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + d \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \frac{\partial \phi}{\partial y} + f \phi + g = 0 \quad (\text{C.57})$$

donde a, b, c, d, e, f y g pueden o no ser funciones de las variables independientes x y y y de la variable dependiente ϕ ; esta situación ocurre con mucha frecuencia en las áreas de ciencia e ingeniería debido a que son principios de conservación de problemas físicos. Esta ecuación puede clasificarse como elíptica cuando $b^2 - 4ac < 0$, parabólica si $b^2 - 4ac = 0$ e hiperbólica cuando $b^2 - 4ac > 0$.

Las ecuaciones diferenciales parciales procedentes de los fenómenos de transporte, como el proyecto de investigación que aquí se presenta, corresponden al tipo parabólico, que en el siguiente capítulo se describirá a detalle; este tipo de ecuaciones por lo general involucran al tiempo t como una variable independiente. Para ejemplificar el método de diferencias finitas, iniciaremos por la ecuación parabólica más sencilla que corresponde a la ecuación de calor:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (\text{C.58})$$

Esta ecuación diferencial parcial es usada comúnmente para conocer la distribución de temperatura a lo largo de una barra en cualquier instante en particular, con base en el conocimiento de la condición inicial y las condiciones de frontera alrededor del cuerpo.

La aplicación del método de diferencias finitas para la solución de las ecuaciones parabólicas no presenta propiamente dificultad para su aplicación, sino que las dificultades están asociadas con las diferencias entre las mismas ecuaciones; es decir,

si hay ecuaciones lineales probablemente se resolverá sin dificultad; pero, persistirá el problema para determinar las condiciones que deben satisfacer los valores de los parámetros y de las ecuaciones para alcanzar la estabilidad y la convergencia del sistema, ya que los coeficientes de las incógnitas serán funciones de la solución desde el inicio; si hay ecuaciones no lineales, el problema también se encontrará en su solución. El método de diferencias finitas se basa en la expansión de Taylor, aunque puede existir otro método tomando la misma base de diferencias finitas ([Smith, 1978](#); [Lapidus, 1982](#)).

Aproximación de las derivadas por el método de diferencias finitas

Para aplicar la técnica del método de diferencias finitas, es necesario entender el concepto fundamental de esta teoría; el dominio de la solución de una ecuación diferencial parcial es subdividido en una red por un número finito de puntos que forman una malla. La derivada en cada punto es reemplazada por una aproximación en diferencias finitas. Cuando una función u y sus derivadas son funciones finitas y continuas en x , entonces aplicamos el Teorema de Taylor:

$$u(x+h) = u(x) + hu'(x) + \frac{1}{2}h^2u'' + \frac{1}{6}h^3u''' + \dots \quad (\text{C.59})$$

y

$$u(x-h) = u(x) - hu'(x) + \frac{1}{2}h^2u'' - \frac{1}{6}h^3u''' + \dots \quad (\text{C.60})$$

Sumando estas expansiones da:

$$u(x+h) + u(x-h) = 2u(x) + h^2u'' + O(h^4) \quad (\text{C.61})$$

donde el término $O(h^4)$ indica el orden de error, en este caso le corresponde al 4^{to}. Si se desprecia el término del error en comparación con las potencias más bajas de h , entonces la [Ecuación C.61](#) da:

$$u''(x) = \left(\frac{d^2u}{dx^2} \right)_{x=x} \approx \frac{1}{h^2} \{u(x+h) - 2u(x) + u(x-h)\} \quad (\text{C.62})$$

con un error del lado derecho del orden de h^2 .

Restando la Ecuación C.60 de la Ecuación C.59 y despreciando el término del orden de h^3 conduce a:

$$u'(x) = \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x} \approx \frac{1}{2h} \{u(x+h) - u(x-h)\} \quad (\text{C.63})$$

con un error del orden de h^2 .

La Ecuación C.63 aproxima claramente a la pendiente de la tangente en P (Figura C.1) por la pendiente de la cuerda AB y se le conoce como aproximación de *diferencias finitas centrales*. La aproximación de la pendiente de la tangente en P por la pendiente de la cuerda PB , da la aproximación de *diferencias finitas hacia adelante*:

$$u'(x) \approx \frac{1}{h} \{u(x+h) - u(x)\} \quad (\text{C.64})$$

y la pendiente de la cuerda AP da la aproximación de *diferencias finitas hacia atrás*:

$$u'(x) \approx \frac{1}{h} \{u(x) - u(x-h)\} \quad (\text{C.65})$$

El error de las fórmulas de diferencias finitas hacia adelante y hacia atrás es $O(h)$. Un punto muy importante que se debe tomar en cuenta en el método de diferencias finitas, es que está dirigido principalmente a modelos con forma geométricas rectangulares, debido a que la exactitud no es muy satisfactoria para

formas irregulares.

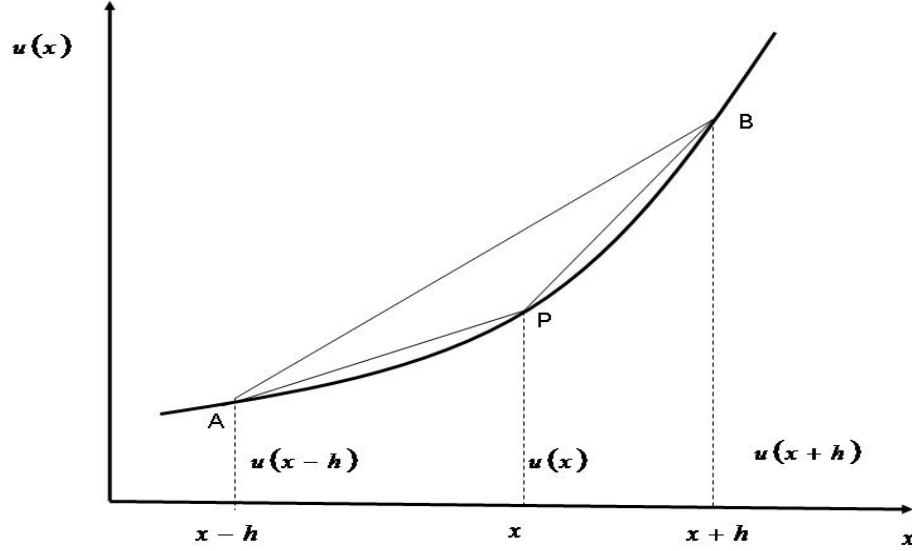


Figura C.1: Representación gráfica para la formulación del método de diferencias finitas

Notación de funciones para varias variables

Suponga que u es una función de las variables independientes x y t . Se subdivide el plano $x-t$ dentro de un conjunto de rectángulos iguales de lado $\delta x = h$ y $\delta t = h$, como lo muestra la [Figura C.2](#) y entonces la coordenada (x, t) representada por el punto P en la malla será:

$$x = ih \quad (C.66)$$

$$t = jk \quad (C.67)$$

Donde i y j son enteros.

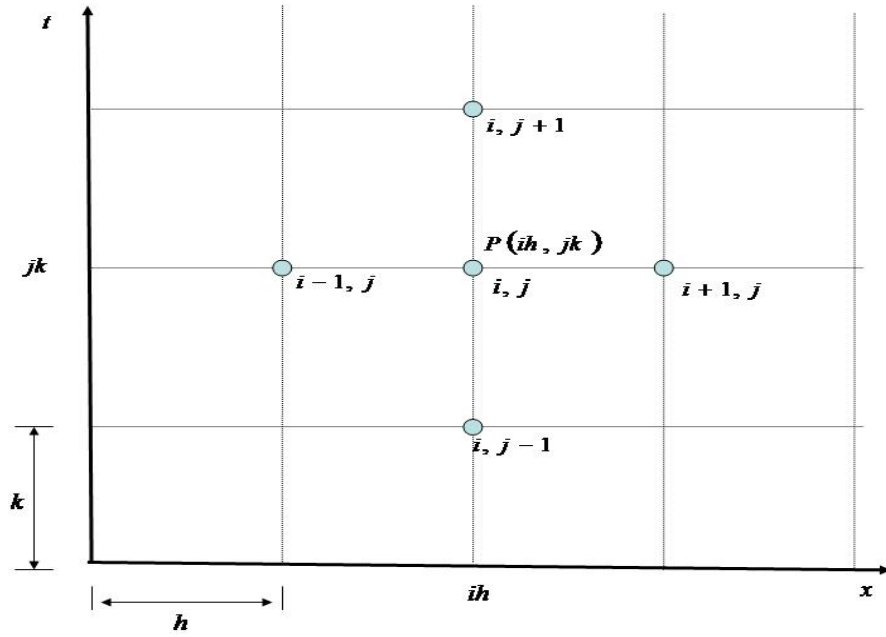


Figura C.2: Esquema de nodos para el método de diferencias finitas

El valor de u en P esta representado por:

$$u_p = u(ih, jk) = u_{i,j} \quad (\text{C.68})$$

Entonces al sustituir en la [Ecuación C.62](#) da la fórmula para la segunda derivada:

$$\left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_P \approx \left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_{i,j} \approx \frac{u\{(i+1)h, jk\} - 2u\{ih, jk\} + u\{(i-1)h, jk\}}{h^2} \quad (\text{C.69})$$

o bien, puede representarse en forma simplificada como:

$$\left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_{i,j} \approx \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2} \quad (\text{C.70})$$

En forma similar, para la variable t o y si existiera un modelo bidimensional:

$$\left(\frac{d^2u}{dt^2}\right)_{i,j} \approx \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{k^2} \quad (\text{C.71})$$

con un error del orden de h^2 y k^2 respectivamente.

Con esta notación la aproximación de las diferencias finitas hacia adelante para $\frac{\partial u}{\partial t}$ en el punto P es:

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{k} \quad (\text{C.72})$$

con un error del $O(k)$. En el caso del modelo bidimensional en estado transitorio, la solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales puede realizarse por el método de líneas; es decir, las EDP se discretiza sólo en las direcciones (x, y) , obteniendo un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden y posteriormente, resolver el sistema de ecuaciones por algún método conocido.