

EFFECTOS DE LA RESISTENCIA EXTERNA E INTERNA AL TRANSPORTE DE CALOR Y MASA  
EN EL COMPORTAMIENTO TRANSITORIO DE PARTICULAS CATALITICAS POROSAS

ALBERTO ZARAGOZA HERNANZ y AMABLE LIÑAN MARTINEZ

E.T.S. de Ingenieros Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid

RESUMEN: Se extiende a reacciones de orden  $n$  el modelo de Mc. Greavy y Thornton, y se describe la respuesta no estacionaria de partículas catalíticas para casos en que puede haber multiplicidad de soluciones estacionarias.

SUMMARY: A simplified analytical description is given of the unsteady response of a catalytic pellet in cases where an Arrhenius reaction of order  $n$  takes place and multiple steady states may occur due to heat and mass transfer resistances.

INTRODUCCION: Se analiza la forma adimensional de las ecuaciones que describen la descomposición catalítica con cinética de Arrhenius de orden  $n$ , mostrando cuáles han de ser los valores de los parámetros que garantizan que la conducción de calor dentro de las partículas es suficientemente alta como para hacer despreciables las diferencias internas de temperatura y nula la resistencia externa al transporte de masa. En cambio la resistencia externa al transporte de calor se considera alta, de modo que puedan aparecer múltiples soluciones estacionarias, lo que ocurre porque frecuentemente la energía de activación adimensional es muy grande, esto es  $E/RT_0 \gg 1$ .

El cálculo del consumo de reactante y producción de calor en la partícula se facilita cuando se trata de reactantes gaseosos y partículas no metálicas, puesto que en este caso la concentración sigue una evolución casi estacionaria.

Con ayuda de las hipótesis indicadas puede justificarse el modelo propuesto por Mc. Greavy y Thornton (1), y extenderse a situaciones en las que el orden de reacción sea  $n > 0$  arbitrario. Haciendo uso de las Técnicas de Perturbaciones y de la Invariancia frente a Grupos Continuos de Transformaciones (2), el sistema de ecuaciones diferenciales no lineales en derivadas parciales que describe la respuesta de las partículas puede reducirse a:

$$\begin{aligned} (1/(j+1))d\psi_0/dt &= v(\psi_i - \psi_0) - w_0 \\ dw_0/du_0 &= (u_0 - w_0^2 + w_0(1-j))/(2u_0 + w_0 u_0(n-1)) \quad ; \quad u_0 = \phi^2 \exp \psi_0 \end{aligned}$$

donde intervienen, para determinar la evolución del incremento adimensional de temperatura de las partículas  $\psi_0$  y el consumo adimensional de reactante  $w_0$ , los parámetros  $\phi$  (módulo de Thiele) y el coeficiente  $v$  de intercambio de calor con el exterior, junto con el orden  $n$  de reacción y  $j=0,1,2$  para geometrías: plana, cilíndrica y esférica. Dada la ley de evolución de la temperatura intersticial  $\psi_i(t)$ , el sistema se resuelve añadiendo el valor de la temperatura inicial de la partícula.

RESULTADOS Y DISCUSION: En el modelo propuesto existe un valor de  $\phi_I$  función de  $v$  (fig. 1), tal que con  $\phi > \phi_I$  no existe solución estacionaria (punto de ignición). Si  $\phi < \phi_I$  pueden presentarse dos soluciones estacionarias, de las que se demuestra que la inferior es siempre estable e inestable la superior.

Si la temperatura intersticial es constante en el tiempo, la resolución del

b.8

sistema permite obtener el proceso de relajación hacia la solución estacionaria estable, siempre que  $\phi < \phi_I$  y que el valor inicial de la temperatura sea inferior al correspondiente a la rama estacionaria superior. Si  $\phi > \phi_I$  ó la temperatura inicial es mayor al valor correspondiente a la rama estacionaria superior, en un tiempo finito (de "ignición") se produce un crecimiento brusco de la temperatura a valores muy altos.

El sistema de ecuaciones describe también la respuesta de la partícula cuando la temperatura intersticial varía con el tiempo, tal como se muestra en la figura 2 para el caso en que  $\psi_i = 3t - \ln \phi^2$ .

Cuando la temperatura intersticial oscila con valores próximos al de ignición el comportamiento local de las partículas puede describirse por medio de una sola ecuación de primer orden:  $c d\theta/dt = \theta^2/2 + \delta f(t)$ ; donde  $\theta$  es la perturbación de  $\psi_0$  sobre el valor de ignición,  $c$  mide el periodo o tiempo característico de variación de la temperatura intersticial dada por  $\delta f(t)$ . Si el ritmo de variación de la temperatura intersticial fuese lineal, la ecuación anterior sería de tipo Riccati (3).

El análisis de los transitorios sobre el punto de ignición permite predecir los casos en que, con oscilación periódica de la temperatura intersticial, puede operarse con excursiones de la temperatura de la partícula más allá del valor de ignición sin que se produzca el "runaway" (ciclos límite), ésto es importante si se busca que el ritmo de consumo de reactante sea el máximo compatible con el régimen gobernado por la cinética química. En este caso se han extendido de un modo simple los resultados de la ref. 4 a todo el rango de frecuencias de oscilación.

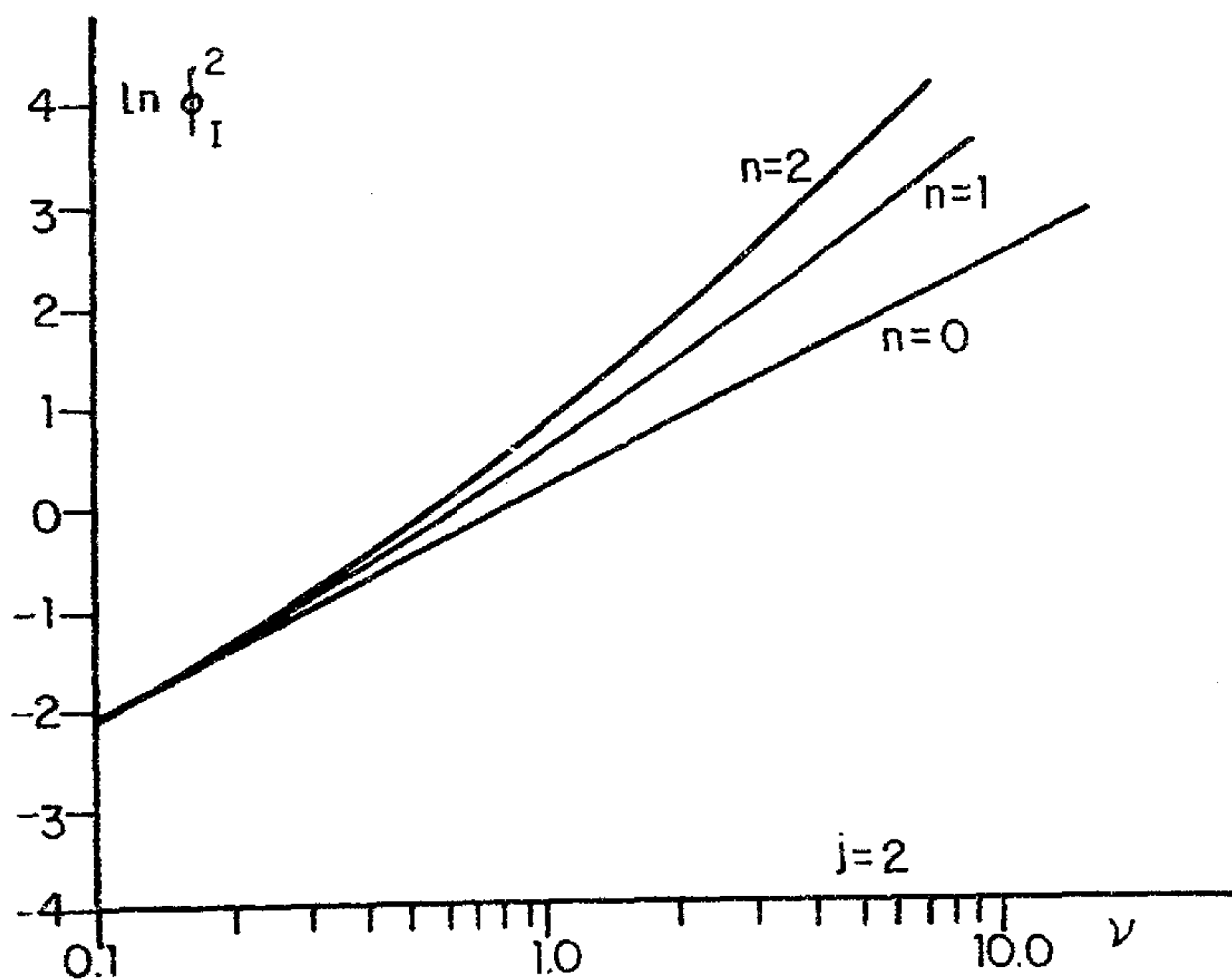


Fig. 1

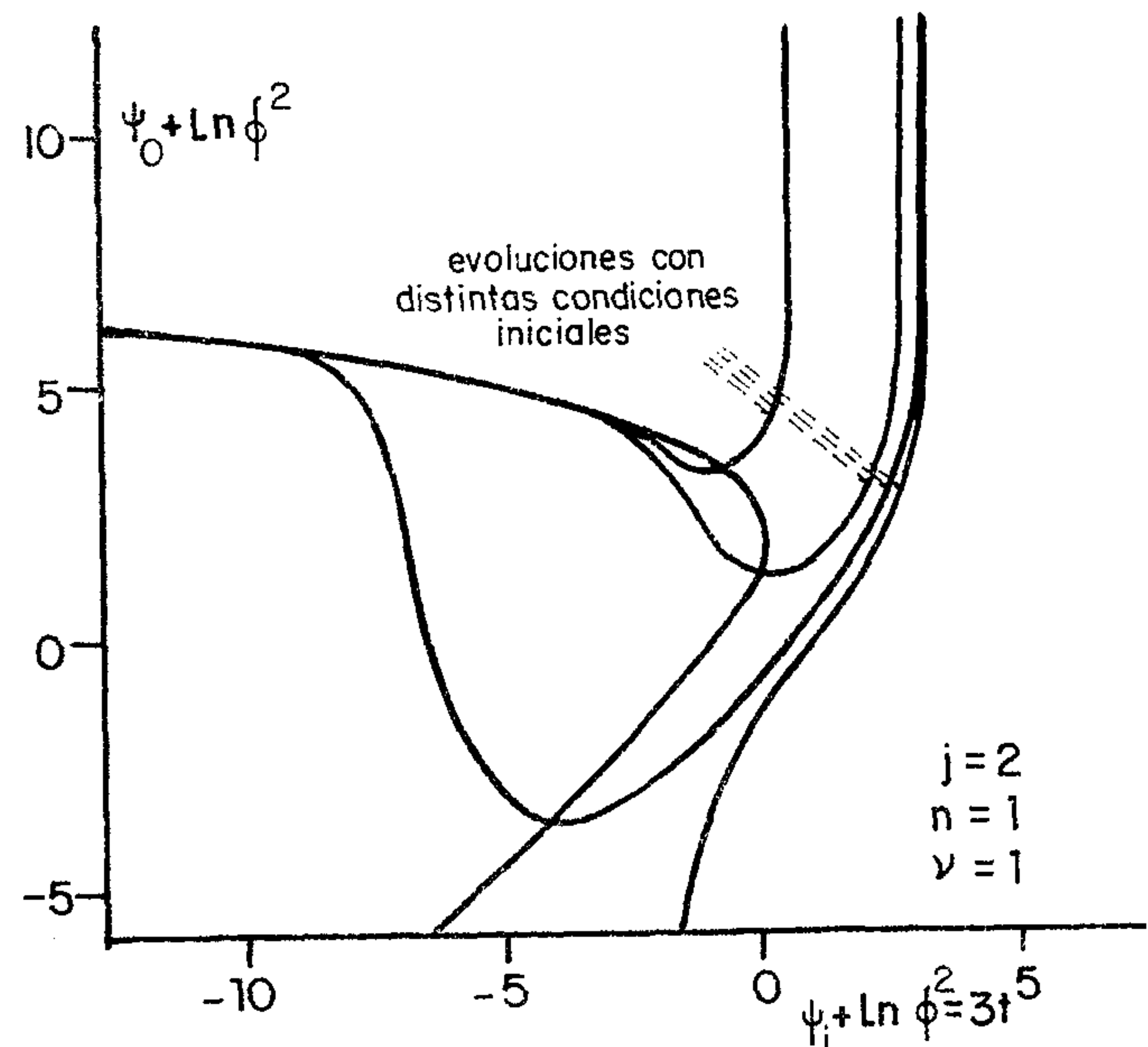


Fig. 2

BIBLIOGRAFIA: 1- C.Mc. GREAVY & M.C. THORNTON, Chem. Eng. Jl. 1 (1970) pp. 296-301  
 2- E.M. VEGA & A. LIÑAN, Chem. Engn. Science 34 (1979) pp. 1319-1322  
 3- P. HABERMAN, S.I.A.M. Jl. of Applied Math. 37 (1979) pp.69-106  
 4- D.S. COHEN & B.J. MATKOWSKY, S.I.A.M. Jl. of Applied Math. 35 (1978) pp. 307-314