

**SIMULACIÓN DE UN REACTOR HOMOGÉNEO TIPO MONOLITO PARA LA
PRODUCCIÓN DE CETENAS.**

**CARLOS ALFONSO ALVAREZ VASQUEZ
HUMBERTO LIZCANO RUBIO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**SIMULACIÓN DE UN REACTOR HOMOGÉNEO TIPO MONOLITO DE PARA
LA PRODUCCIÓN DE CETENAS.**

**CARLOS ALFONSO ÁLVAREZ VÁSQUEZ
HUMBERTO LIZCANO RUBIO**

**Proyecto de grado para optar el título de
Ingeniero Químico**

**Ph. D. RAMIRO MARTINEZ REY
Director**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

DEDICATORIA

*Gracias **DIOS** por darme una familia tan maravillosa.
A quien debo el privilegio de tener el título de ingeniero.
A mi mamá, **EDITH MARIA**, por regalarme el verdadero amor de Madre.
A mi papá, **CARLOS JULIO**, por su apoyo incondicional en todo momento.
A mis Hermanas **MARTA, YOLIMA, OLGA** y **DIANA**,
por estar siempre a mi lado. Al igual que a mis sobrinos **JAVIER** y **DANIELA**.
A **ita** por ser la madre y abuela quien sacó adelante esta familia en sus inicios.*

Carlos Alfonso A.

DEDICATORIA

*A mi madre **LILIA**, agradezco su apoyo, comprensión,
cariño, en fin, su amor de madre, por todo eso fui capaz de alcanzar esta meta.
A mi padre **ELVECIO**, piedra angular de este paso que he dado en mi vida.
A mis hermanos **CONSUELO, JORGE, JAVIER, CARLOS**
y en especial a mi hermanita **CLAUDIA ISABEL**.
Al igual que a todos mis sobrinos.*

Humberto L.

AGRADECIMIENTOS

En esta vida se conocen muchas personas, pero hay algunas que se destacan por su sencillez y carisma, por ello nosotros agradecemos muy sinceramente a las siguientes por su colaboración e indeclinable apoyo durante la travesía que se hizo en esta aventura que se llama universidad, muchas gracias, eternamente agradecidos a:

Ing. Armando Baute.

Ing. Edwin Enrique Gutiérrez.

Ing. Gustavo Alfredo Ortiz.

Ing. Lenin Norberto Pinto.

Ing. Mario German Ortiz.

Ph. D. Ramiro Martínez Rey.

Ing. Rodian Ríos.

Ing. Yecith Robert Palma.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1 CONCEPTOS TEÓRICOS	18
1.1 DEFINICIONES	18
1.2 USOS DE LAS CETENAS	18
1.3 SÍNTESIS DE LAS CETENAS	18
1.3.1 Métodos no catalíticos	19
1.3.2 Métodos catalíticos	19
1.4 REACTORES MONOLÍTICOS	20
2. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA	23
2.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	24
2.2 DEFINICIÓN DEL SISTEMA	24
2.3 FORMULACIÓN DEL MODELO	24
2.3.1 Sistema de las reacciones químicas	25
2.3.2 Termodinámica de las reacciones químicas	26
2.3.3 Cinética de las reacciones químicas	26
2.3.4 Modelo del reactor monolítico	27
2.3.5 Estimación de parámetros cinéticos, de transferencia de calor y masa.	36
2.4 COLECCIÓN DE DATOS	37
2.5 IMPLEMENTARON DEL MODELO EN EL COMPUTADOR	37

2.5.1 Descripción del algoritmo	37
2.6 VALIDACIÓN DEL MODELO	41
3 ANÁLISIS Y RESULTADOS	42
3.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS	42
3.2 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS	44
3.2.1 Parámetros cinéticos	45
3.2.2 Parámetros de Transferencia de Calor	46
3.2.3 Parámetros de Transferencia de Masa	47
3.3 VALIDACIÓN DEL MODELO	47
4 CONCLUSIONES	56
BIBLIOGRAFÍA	57
ANEXOS	62

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1a Monolito tipo esponja.	21
Figura 1b monolito tipo canales rectos y paralelos.	28
Figura 2. Corte longitudinal de un reactor monolítico donde se muestra un elemento de volumen.	39
Figura 3. Diagrama de flujo del programa principal.	42
Figura 4. Entalpías de reacción vs. Temperatura para las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización	42
Figura 5. Energías libres de Gibbs vs. Temperatura para las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización	43
Figura 6. Log de K_p vs. Temperatura para las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización	43
Figura 7. Comparación de la conversión experimental del ácido acético, a un flujo de helio de 500 cc/min, con la conversión de equilibrio del ácido acético (62.3 mol de helio / ácido acético) a cetena, en función de la temperatura.	48
Figura 8a. Conversión global del ácido acético y la selectividad de la cetena, a un caudal de 500 cc/min.	49

Figura 8b. Selectividad del dióxido de carbono y de la acetona, a un caudal de 500 cc/min.	49
Figura 9a. Conversión global del ácido acético y la selectividad de la cetena, a un caudal de 1000 cc/min y a diferentes temperaturas.	50
Figura 9b. Selectividad del dióxido de carbono y de la acetona, a un caudal de 1000 cc/min y a diferentes temperaturas.	50
Figura 10a. Conversión global del ácido acético y la selectividad de la cetena, a un caudal de 1500 cc/min y a diferentes temperaturas.	52
Figura 10b. Selectividad del dióxido de carbono y de la acetona, a un caudal de 1500 cc/min y a diferentes temperaturas.	52
Figura 11. Comparación de las temperaturas experimentales y las calculadas por los modelos.	54
Figura 12. Perfiles de presión calculado a través del reactor monolítico.	55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros de diseño.	37
Tabla 2. Parámetros cinéticos estimados y encontrados en la literatura.	45
Tabla 3. Parámetros de Transferencia de Calor estimados y reportados en la literatura para los modelos pseudohomogéneo y heterogéneo.	46
Tabla 4. Parámetros hidrodinámicos estimados y reportados en la literatura para el modelo heterogéneo.	47
Tabla 5. Condiciones usadas en la simulación del reactor monolítico	48

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Estimación de las propiedades termodinámicas y de transporte para el sistema considerado.	63
Anexo B. Definición del sistema	70
Anexo C. Diagramas de flujo de las rutinas.	71

RESUMEN

TITULO: SIMULACIÓN DE UN REACTOR HOMOGÉNEO TIPO MONOLITO PARA LA PRODUCCIÓN DE CETENAS*

AUTORES:

CARLOS ALFONSO ALVAREZ VASQUEZ

HUMBERTO LIZCANO RUBIO**

PALABRAS CLAVES:

REACTOR MONOLITICO, TIEMPO CORTO DE CONTACTO, CETENAS.

DESCRIPCIÓN:

La deshidratación catalítica de ácido acético en monolitos tipo esponja a tiempos cortos de contacto, ha mostrado recientemente ser una innovadora y promisoría ruta para la producción de cetenas, la cual puede subsecuentemente ser convertida a químicos de mayor utilidad. Se necesitan modelos matemáticos detallados para entender la compleja interacción de los fenómenos de transporte y la cinética química que ocurren en estos procesos. En este trabajo, la deshidratación del ácido acético sobre sílice se estudio numéricamente como un ejemplo de modelamiento de reactores en tiempos cortos de contacto.

Modelos unidimensionales (pseudohomogéneo y heterogéneo) fueron aplicados para describir el funcionamiento de este reactor monolítico. El modelo heterogéneo incluyo transferencia de masa externa y reacciones químicas en la superficie del catalizador. Los coeficiente de transferencia de masa y calor de película fueron calculados de las correlaciones disponibles en la literatura con la estimación de algunos parámetros. La descomposición de ácido acético fue descrita por la competición de tres reacciones en paralelo (deshidratación, descarboxilacion y cetonizacion). Las energías de activación y los factores preexponenciales de las reacciones fueron ajustados por regresión no lineal.

Los modelos del reactor fueron validados por comparación de los datos experimentales con las predicciones teóricas. Generalmente, se encontró una buena concordancia.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías Físico –Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Ph. D. Ramiro Martínez Rey

ABSTRACT

TITLE:

SIMULATION OF MONOLITH REACTOR HOMOGENIUS FOR KETENES PRODUCTION

AUTHOR:

CARLOS ALFONSO ALVAREZ VASQUEZ
HUMBERTO LIZCANO RUBIO

KEYWORDS:

MONOLITH REACTOR, SHORT CONTACT TIMES, KETENES.

DESCRIPTION:

Catalytic dehydration of acetic acid in foam monolithic at short contact times has recently been shown to offer a innovating and promising route to produce ketenes, which can subsequently be converted to more useful commodities. Detailed models are needed to understand the complex interaction of transport and kinetic occurring in these reactors. In this work, dehydration of acetic acid on silica is studied nimerically as example of short contact time reactor modelling.

One-dimensional models (Pseudohomogenius and Heterogenius) were applied to describe performen the monolith reactor. The heterogenius model included the processes of external mass transfer and chemical reaction on the surface of the catalyst. Mass and heat film coefficient were calculated from correlations aviable in the literatura with fitted parameters. Kinetics of acetic acid decomposition was described by competition between parallel reactions scheme (dehydration, decarboxylation and ketonization). The activation energies and pre-exponential reaction's were adjusted by non-linear regreton.

The reactor models were verified by comparing experimental data with theoretical predictions. Generally, good agreement has been achieved.

* Degree Work

**Physical – Mechanical Sciences Faculty Physical Chemistry. Chemistry Engineering, Ph. D. Ramiro Martínez Rey

INTRODUCCIÓN

Los reactores empacados con catalizadores monolíticos juegan un importante papel en numerosas aplicaciones tales como el control de emisiones, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs), remoción del NOx de los gases de exosto, y en diversas reacciones de síntesis^{1, 2, 3}. Algunas ventajas que comúnmente presentan los empaques monolíticos, comparados con los lechos empacados convencionales, son la baja caída de presión, la alta relación superficie a volumen así como también las buenas características de transferencia de masa y calor, e integridad mecánica (no atrición).

Como un ejemplo adicional de las aplicaciones de los catalizadores monolíticos, el grupo de catálisis de la Universidad de Delaware demostró que los monolitos de sílice son catalizadores muy selectivos para la formación de cetenas con conversiones cercanas al equilibrio y selectividades del orden del 90%. Este sistema ha recibido recientemente una amplia atención tanto teórica como experimental debido a los problemas ambientales que presentan las tecnologías tradicionales utilizadas en la síntesis de cetenas y al potencial para la producción de compuestos químicos adicionales con un reducido consumo de recursos.

El modelamiento matemático y la simulación por computador son herramientas eficientes en el análisis de la compleja interacción de los fenómenos de transporte y la cinética química que caracteriza los procesos catalíticos. Además, en comparación con la costosa experimentación, una detallada simulación de los fundamentos del proceso ayudarán a explorar el sistema y a encontrar las condiciones óptimas de operación con costos menores. Los modelos matemáticos de los reactores monolíticos pueden ser de diferente complejidad la cual, generalmente, depende de: la descripción del flujo reactante a lo largo de los canales del monolito, el modelo cinético de las reacciones involucradas, como también de la transferencia de masa y de calor en el

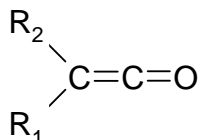
fluido y en la fase sólida. En estudios llevados a cabo anteriormente, se han propuesto e intentado validar modelos, tanto unidimensionales^{4, 5, 6} como bidimensionales^{7, 8, 9}, para simular reactores monolíticos en flujo pistón (RFPs) con algún grado de éxito. La principal ventaja del modelo unidimensional sobre el bidimensional radica en que el problema de valor inicial resultante es fácil de solucionar, incluso para un sistema que involucra muchas ecuaciones. Sin embargo, los modelos unidimensionales no tienen en cuenta la transferencia radial de masa y calor o únicamente la incluyen a través de coeficientes globales⁸. En los monolitos tipo espuma, los múltiples canales se encuentran distribuidos al azar e intrínsecamente interconectados. Esto reduce los gradientes radiales de concentración y temperatura. Entonces un modelo unidimensional resultaría apropiado para describir el comportamiento de este tipo de monolitos.

En el presente estudio, se desarrolló una herramienta computacional para la simulación numérica de un reactor empacado con catalizador monolítico tipo espuma, basada en los modelos unidimensionales en flujo pistón, pseudohomogéneo y heterogéneo. Como un ejemplo se evaluó su aplicación a la descomposición catalítica del ácido acético, sobre sílice funcionalizada, para la producción de cetenas. Los modelos propuestos fueron validados por comparación de los datos experimentales hallados en la literatura²⁷ con las predicciones teóricas, encontrándose generalmente una buena concordancia.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 DEFINICIONES

Las cetenas son sustancias con estructura general



Donde R_1 y R_2 pueden ser hidrógenos, grupos alquil, aril, acil, halógenos y muchos otros grupos funcionales. El grupo carbonilo y el doble enlace carbono-carbono adyacente le confieren una alta reactividad química a las cetenas. La mayor parte de ellas son inestables a condiciones ambientales, muchas de las cuales existen sólo como especies transitorias o reaccionan consigo mismas para formar dímeros de cetenas¹⁰.

1.2 USOS DE LAS CETENAS

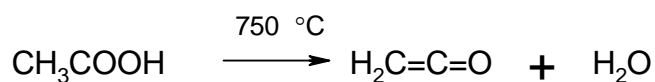
Las cetenas son generalmente inestables, por ello no pueden ser transportadas a grandes distancias o almacenadas por largos periodos de tiempo. Usualmente no son aisladas, por lo tanto inmediatamente se transforman a productos más estables y de mayor utilidad. Los principales usos son: producción de anhídrido acético^{11, 12, 13, 14, 15, 16}, producción de ácido sórbico^{17, 18, 19}, producción de dicetena y sus derivados^{16, 20}.

1.3 SÍNTESIS DE LAS CETENAS

A nivel de laboratorio, existen numerosos métodos, tanto catalíticos como no catalíticos,

para la preparación de las cetenas. Sin embargo a nivel industrial las rutas disponibles se reducen a no más de dos o tres y generalmente ninguno involucra la catálisis heterogénea. A continuación se presentan los métodos más usados.

1.3.1 Métodos no catalíticos para la síntesis de cetenas. Las cetenas de bajo peso molecular son producidas por pirólisis térmica de ácidos carboxílicos o acetona a altas temperaturas (700 °C) ¹⁰:

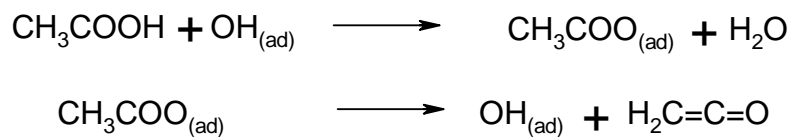


Para las cetenas de mayor peso molecular, la pirólisis directa del ácido carboxílico para producir la correspondiente cetena es menos eficiente y se prefiere la reacción de rompimiento térmico de los anhídridos carboxílicos como ruta de síntesis; sin embargo este método no es económicamente atractivo porque los anhídridos carboxílicos son usualmente preparados por la reacción de la cetena con el correspondiente ácido carboxílico.

1.3.2 Métodos catalíticos para la síntesis de cetenas. En condiciones de ultravacío, hay un sin número de reportes sobre la producción de cetenas por disociación superficial de ácidos carboxílicos sobre óxidos. Sin embargo en cuanto a los métodos de catálisis heterogénea son pocos los artículos que tratan específicamente sobre ellos: oxidación parcial catalítica de alquinos terminales^{21, 22}, deshidratación catalítica de ácidos carboxílicos sobre catalizadores sílice-óxido bórico²³, reacción de ácidos carboxílicos sobre zeolitas intercambiadas con metales alcalinos^{24,28,29} y la síntesis de cetenas de ácidos carboxílicos sobre óxidos^{30,31,32,33} y sílice (tema de este trabajo)^{25, 26, 27}. A continuación se presenta un breve resumen de éste último método.

- **Deshidratación catalítica de ácidos carboxílicos en polvo de sílice.** Libby *et al.*²⁶ aplicaron los principios para la síntesis de cetenas a partir de los

correspondientes ácidos carboxílicos y encontraron que la sílice, SiO₂, es un material que cumple con los fundamentos expuestos por Barteau^{30,32} para la formación de cetenas a partir de ácidos carboxílicos. Los resultados de Libby *et al*, comprobaron que la sílice en polvo es un catalizador activo para la producción de cetena, y ellos demostraron la importancia del área superficial y la población de grupos hidróxilos para maximizar la producción de cetena. Todos sus resultados fueron explicados por un mecanismo de catálisis básica que envuelve la reacción inicial del ácido carboxílico con los grupos hidróxilos superficiales para formar carboxilatos superficiales y agua, seguidos por la descomposición de este carboxilato para producir la cetena correspondiente y regenerar los grupos hidróxilos:



También, los resultados sugirieron que las sílices, con el incremento del grado de deshidroxilación, se vuelven más inertes para la adsorción del ácido carboxílico debido al incremento del número de puentes Si-O-Si en la superficie (puente siloxano), los cuales son inertes y muy estables.

1.4 REACTORES MONOLÍTICOS

Los catalizadores monolíticos son estructuras unitarias utilizadas en sistemas de lecho fijo. El soporte del catalizador es una fase parcial o completamente continua, en vez de consistir en partículas individuales. Estas estructuras están diseñadas para contar con una relación superficie-volumen grande, con lo que se obtiene una caída de presión pequeña en el fluido. La gran área superficial que presentan estos catalizadores puede reducir las limitaciones difusionales causadas por la transferencia de masa y calor, como también mejorar las selectividades de compuestos intermedios en sistemas complejos de reacciones serie-paralelo. Al comparar los catalizadores

monolíticos con los lechos catalíticos convencionales se observa que, además de poseer una estructura compacta que facilita su manejo y permite la libertad de orientación en el reactor, se reduce sensiblemente los problemas de atrición que presentan los catalizadores granulares. Por consiguiente, otras ventajas de los monolitos son: los altos y uniformes flujos de los reactivos, el comportamiento casi adiabático del sistema y la posibilidad de operar en tiempos cortos de contacto³.

Los monolitos son fabricados de metales o cerámica y se clasifican en: monolitos de canales rectos y paralelos, y monolitos tipo esponja, (Figura 1)

Figura 1. (a) Monolito tipo esponja, (b) monolito tipo canales rectos y paralelos.



Fuente:

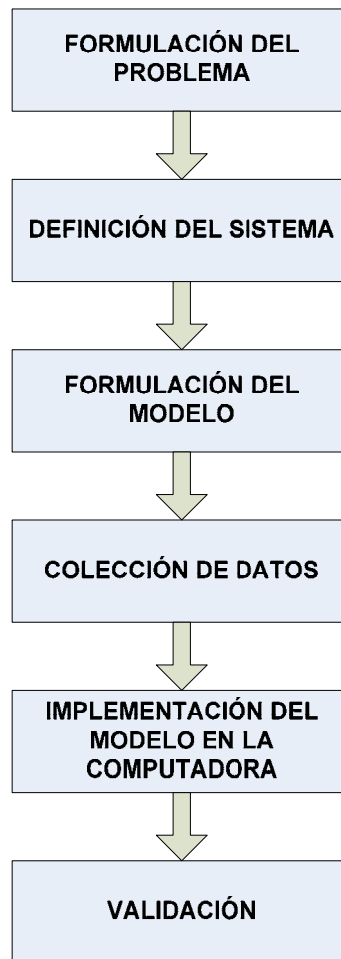
Los catalizadores monolíticos de canales rectos y paralelos^{7, 8, 34, 35, 36, 38}, usados en aplicaciones comerciales, tienen canales de sección transversal de diversa geometría que incluyen la circular, cuadrada, triangular, rectangular, sinusoidal y hexagonal. Estas diversas formas de canales muestran diferentes comportamientos debido a la naturaleza asimétrica de la geometría, que conduce a la variación de los coeficientes de transferencia de calor y masa alrededor de la circunferencia. Además, para sistemas muy activos y de alta producción, estos monolitos pueden presentar limitaciones interfaciales gas-sólido de transferencia de masa^{34, 35, 36}. Otra limitación que presenta este tipo de monolitos, es debida a la separación entre canales, la cual puede causar una severa restricción a la transferencia de calor dentro y fuera del sistema. Esto limita su utilidad en reacciones altamente

endotérmicas y exotérmicas tales como el reformado de vapor. Los monolitos tipo esponja^{4, 5, 6, 9} ayudarían a superar estas limitaciones puesto que la interconexión entre sus canales favorece el mezclado y promueven el flujo turbulento a través de la tortuosa trayectoria.

2. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA

Este estudio tiene por objetivos formular, simular y validar dos modelos matemáticos unidimensionales (seudohomogéneo y heterogéneo), que describan el comportamiento de un reactor monolítico en estado estable, para la producción de cetenas. El diagrama de flujo de la metodología secuencial⁵⁰, para desarrollar este trabajo, se presenta en la figura 2..

Esquema 2.1. Diagrama de flujo de la metodología.



2.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La deshidratación del ácido acético, en tiempos muy cortos de contacto, utilizando monolitos de sílice funcionalizados como catalizador, ha demostrado, recientemente, ser una innovadora y promisoriosa ruta para la síntesis de cetenas²⁷. Para una mejor comprensión de este sistema son necesarios modelos matemáticos que describan en detalle la interacción de los fenómenos de transporte y la cinética química que caracterizan este proceso.

En el presente estudio se desarrolló una herramienta computacional para la simulación numérica, de un reactor empacado con un monolito de sílice tipo esponja y se evaluó la aplicación de un modelo unidimensional pseudohomogéneo y un modelo unidimensional heterogéneo en flujo pistón a la descomposición catalítica del ácido acético. Basada en estos modelos la herramienta computacional predice la distribución axial de la concentración de las especies, la temperatura y la presión en el reactor.

2.2 DEFINICIÓN DEL SISTEMA.

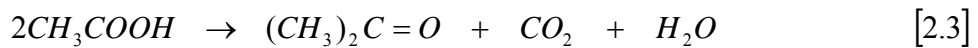
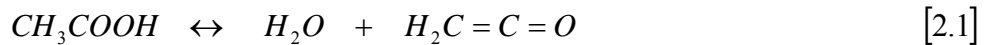
El sistema utilizado para recolectar los datos experimentales, que sirvieron para la validación de los modelos presentados, ha sido descrito en detalle por Martínez.²⁷ En el anexo [B] se puede observar la configuración del sistema.

2.3 FORMULACIÓN DEL MODELO.

El objetivo del modelamiento matemático es desarrollar un conjunto de ecuaciones, relaciones y restricciones^{47, 48, 49} que representen adecuadamente el sistema considerado. Cuando se resuelva el modelo, éste debe predecir, con una buena exactitud, los fenómenos que ocurren durante la descomposición del ácido acético sobre un catalizador monolítico de sílice funcionalizado, tipo esponja.

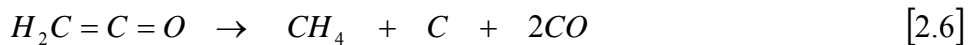
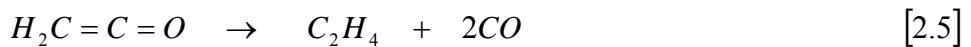
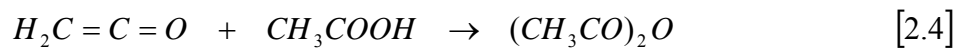
2.3.1 Sistema de reacciones químicas. La descomposición del ácido acético contenido en una mezcla ácido/helio (gas de arrastre) en relación molar 1/63.2, sobre catalizadores monolíticos de sílice, en el intervalo de temperaturas [650–860 K], se caracteriza inicialmente por la competición de tres reacciones en paralelo: Deshidratación [2.1], Descarboxilación [2.2] y Cetonización [2.3].

Esquema 2.2 Reacciones a través de las cuales el ácido acético se descompone.



En este esquema la reacción principal es la deshidratación y el producto deseado es la cetena, que debido a su alta reactividad puede, en segunda instancia, combinarse con el ácido acético, que no ha reaccionado, para formar anhídrido acético [2.4] o puede descomponerse a través de reacciones homogéneas para formar hidrocarburos más estables, monóxido de carbono y coque [2.5- 2.6].

Esquema 2.3 Reacciones a través de las cuales se descompone la cetena.



Es así que para lograr altas producciones de cetena es necesario seleccionar las condiciones de operación que limiten las velocidades de las reacciones a través de las cuales la cetena se descompone.

2.3.2 Termodinámica de las reacciones químicas. Las propiedades térmicas (capacidad calorífica, entalpía de reacción, energía libre de Gibbs) fueron estimadas por medio de las correlaciones [A.1-A.5], presentadas en el anexo [A]. Las cuales se codificaron en una subrutina computacional llamada **Protermo** programada en lenguaje Visual Fortran versión 6.6. Los datos termodinámicos básicos (entalpías, energías libres y entropías estándares de formación) de las especies químicas, requeridos por la rutina **Protermo** se obtuvieron de la base de datos del programa NIST “Estructuras y Propiedades”, versión 2.01⁵¹. La constante de equilibrio de la reacción de deshidratación del ácido acético a cetena y agua se calculó de acuerdo a la correlación [A.6] del anexo [A] y la conversión en el equilibrio se estimó asumiendo una presión parcial para el ácido acético de 12 Torr y una presión total de 1 atm (ésto corresponde a 62.3 moles de helio/mol de ácido acético). Las propiedades del gas se calcularon de acuerdo a las correlaciones [A.7-A.12] reportadas en el anexo [A].

2.3.3 Cinética de las reacciones químicas. Estudios experimentales realizados por Martínez²⁷, para la deshidratación del ácido acético, sobre catalizadores de sílice, reportan una cinética reversible, donde la reacción directa se asume de primer orden y la reacción inversa de segundo orden:

$$r_1 = k_1 \left(C_{AC} - \frac{C_K C_W}{K} \right) \quad [2.7]$$

En esta expresión: C_{AC} es la concentración de ácido acético, C_K es la concentración de cetena, C_W es la concentración del agua, K es constante de equilibrio y k_1 es la constante específica de velocidad para la reacción directa, calculada, considerando un factor preexponencial de 10^{13} s^{-1} y ajustando la energía de activación para que concuerde con los datos experimentales.

Blake y Jackson⁵² encontraron que la reacción de descarboxilación del ácido acético, sobre catalizadores de sílice, es de primer orden con respecto al ácido acético, con una energía de activación de 69800 cal/mol y un factor preexponencial de $10^{13.59} \text{ s}^{-1}$.

$$r_2 = k_2 C_{AC} \quad [2.8]$$

Para la reacción de cetonización, Rajadurai y Kuriacose⁵³, basados en trabajos experimentales, propusieron una cinética de segundo orden con respecto al ácido acético, con un factor preexponencial de $3.9 \times 10^4 \text{ mmol/h}$ y una energía de activación de 59 kJ/mol.

$$r_3 = k_3 C_{AC}^2 \quad [2.9]$$

En las anteriores expresiones cinéticas, las constantes específicas de velocidad k_1 , k_2 , y k_3 siguen la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-Ea_i}{RT}\right) \quad [2.10]$$

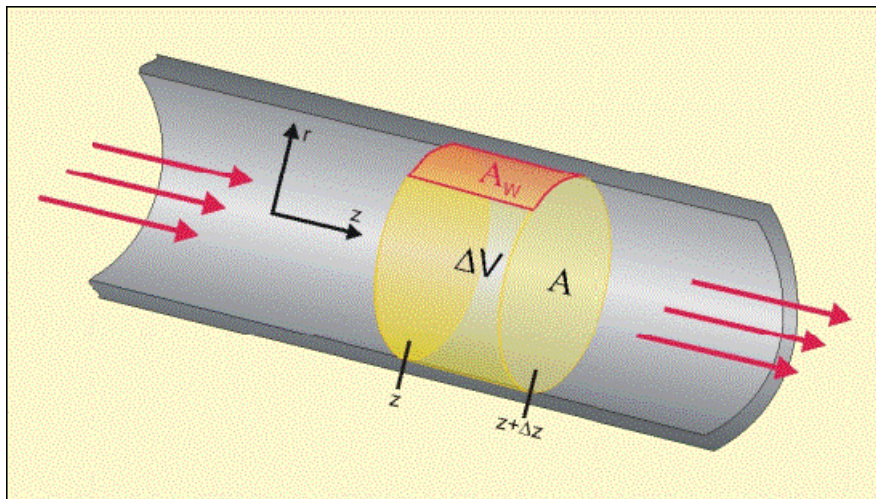
Con A_i y Ea_i son iguales a los factores preexponenciales y las energías de activación para cada reacción, respectivamente.

2.3.4 Modelo del reactor monolítico. Para entender los detalles del proceso de descomposición del ácido acético en un reactor empacado con monolito de sílice tipo esponja, se formularon dos modelos teóricos con diferente grado de complejidad. Ésta última pudo ser justificada por una mejor concordancia entre los datos generados por las simulaciones y los datos experimentales. Estos modelos son: 1) el modelo unidimensional pseudohomogéneo, el cual no tiene en cuenta explícitamente la presencia del catalizador monolítico, ni los gradientes radiales y difusionales de las

variables, obteniéndose como resultado un sistema de fácil solución. 2) El modelo unidimensional heterogéneo que, al igual que el anterior, no considera los cambios radiales en las variables, pero al contrario del modelo pseudohomogéneo incluye balances de masa y de energía en el fluido y la fase sólida, además de tener en cuenta limitaciones difusionales interfaciales. Se consideró que los dos modelos operan en flujo pistón y en estado estable.

Los modelos unidimensionales resultan apropiados para simular reactores empacados con monolitos tipo esponja, ya que debido a la interconexión y la distribución aleatoria interna de los canales que lo atraviesan, se fomenta el régimen turbulento en el fluido reaccionante, lo cual favorece el mezclado y la homogenización de las propiedades en la dirección transversal del flujo. Hickman y Schmidt⁴ reportaron que un modelo flujo pistón es adecuado para la simulación de este tipo de monolitos. Las ecuaciones que gobiernan estos modelos se presentan a continuación.

Figura 2. Corte longitudinal de un reactor monolítico donde se muestra un elemento de volumen.



Fuente: L. Schmidt.

Modelo Seudohomogéneo. Las ecuaciones que representan los balances de masa y de energía en estado estable, para un reactor tubular cilíndrico donde ocurren múltiples reacciones son:

- **Balance de masa.** Realizando un balance de especies químicas sobre una longitud diferencial del reactor (Figura 3) se obtiene:

$$\frac{d(v C_i)}{dZ} = \sum_j^{N_R} \alpha_{ij} r_j \quad [2.11]$$

Donde v es la velocidad de la mezcla reaccionante en los intersticios del monolito, C_i es la concentración de la especie i , Z es la posición axial en el reactor, α_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , r_j es la velocidad de reacción j y N_R es el número total de reacciones. Aplicando la ecuación [2.11], para cada una de las especies, resultan 7 ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas. En la ecuación [2.11] la velocidad en los intersticios del monolito se calculó según:

$$v = \frac{F}{\rho_m \varepsilon A} \quad [m/s] \quad [2.12]$$

$$\rho_m = \frac{\rho_0}{P_{MP}} \left(\frac{Q_0}{Q} \right) \quad [kg/m^3] \quad [2.13]$$

Donde: F es el flujo molar, ρ_m es la densidad molar, ε es la fracción de vacío del monolito y A es el área transversal del reactor.

- **Balance de energía.** El carácter endotérmico de la reacción de deshidratación y el perfil externo de temperatura del horno, utilizado para suministrar la energía térmica necesaria, causan una variación en la temperatura de la mezcla reaccionante. Por lo tanto es necesario realizar un balance de energía sobre el sistema (Figura 2), de

manera que el cambio de la temperatura, con respecto a la longitud del monolito, está dado por:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\left(h_e (T_p(z) - T(z)) + \sum_{j=1}^{N_R} r_j \Delta H_j \right) * A}{\sum_{i=1}^N F_i C_{p_i}} \quad [2.14]$$

Donde T es la temperatura del fluido, h_e es el coeficiente global de transferencia de calor definido por la ecuación [2.15], A es el área transversal del reactor, T_p es la temperatura de la pared del reactor, F_i es la velocidad molar de flujo del componente i , ΔH_j es el calor molar de la reacción j a la temperatura T , C_{p_i} es la capacidad calorífica del componente i , r_j es la velocidad de la reacción j , N y N_R son el número total de especies presentes y el número de reacciones, respectivamente.

Zumbrunnen y Viskanta estudiaron la transferencia de calor en diferentes materiales, incluyendo esponjas cerámicas, bajo condiciones de no-flujo y encontraron que la radiación debería ser incluida⁵⁶. El efecto de la radiación se incrementa con la porosidad, entonces en los lechos empacados convencionales, donde la fracción de vacío está entre 0.3-0.5, son menos importantes, comparados con las espumas cuyas fracciones de vacío son mayores. Una expresión apropiada para modelar la transferencia de calor en espumas cerámicas fue propuesta por Peng y Richardson⁹, donde el número de Nusselt está basado en el área superficial por unidad de volumen de sólido (S_v). A continuación se presenta esta expresión:

$$\frac{h_e}{\lambda_g S_v} = \psi \epsilon T^3 + \gamma \text{Re}_s \quad [2.15]$$

En esta expresión ψ y γ son constantes, que deben ser ajustadas, T es la temperatura [K], $\psi\epsilon T^3$ es un término estático para el cual la radiación domina sobre la conductividad térmica del sólido, λ_g es la conductividad térmica del gas, y h_e es el coeficiente global de transferencia de calor de la pared del reactor.

Modelo Heterogéneo. Las ecuaciones que representan los balances de masa, energía y cantidad de movimiento en estado estable, con las restricciones mencionadas en el numeral [2.3.4], para un reactor tubular cilíndrico donde ocurren múltiples reacciones son:

- **Balance de masa.** La reacción puede ser “limitada”, hasta cierto punto por la transferencia de masa, a pesar que la morfología del catalizador monolítico tipo espuma genera grandes coeficientes de masa que disminuyen esta limitación. De acuerdo a esta consideración la siguiente ecuación podría describir la concentración de las especies químicas en el fluido:

$$\frac{d(v C_i)}{dZ} = K_{gi} S (C_i - C_{is}) \quad [2.16]$$

Donde v es la velocidad de la mezcla reaccionante en los intersticios del monolito [ecuación 2.12], C_i y C_{is} son las concentraciones de reactivo i en el fluido y en la superficie del catalizador respectivamente, S es el área geométrica por unidad de volumen del reactor y K_{gi} es el coeficiente de transferencia externa de masa de la especie i en el seno del fluido.

Las concentraciones de las especies, C_{is} , en la superficie del catalizador, se calcularon con la siguiente ecuación algebraica:

$$K_{gi} S(C_i - C_{is}) = \sum_j^{NR} \alpha_{ij} r_j \quad [2.17]$$

En esta expresión la sumatoria representa la velocidad neta de reacción de la especie i , dada por los mecanismos cinéticos de las reacciones en las cuales participa esta especie. La ecuación [2.17] implícitamente asume control cinético en la interfase del catalizador y únicamente limitaciones externas de transferencia de masa para la reacción catalítica. Esta consideración se justifica cuando la capa de catalizador es suficientemente delgada y porosa. El desarrollo de la ecuación [2.17] conduce a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que debe resolverse por métodos numéricos (Broyden en este trabajo).

Coefficiente de transferencia de masa. Los coeficientes K_g para lechos empacados de partículas son usualmente calculados con la expresión de Colburn:

$$f(\text{Re}_p) = \varepsilon j_D = a \text{Re}_p^b \quad [2.18]$$

$$j_D = \frac{K_g Sc^{2/3}}{V} \quad [2.19]$$

Donde j_D es el factor de transferencia de masa, Re_p es el número de Reynolds de partícula, el coeficiente a y el exponente b son parámetros que dependen de las propiedades del sistema y Sc es el número de Schmidt, dado por:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{im}} \quad [2.20]$$

Con D_{im} es la difusividad de la especie i en la mezcla reaccionante, μ y ρ son la viscosidad y densidad de la mezcla reaccionante, respectivamente. La ecuación [2.19] ha sido aceptada en la literatura⁵⁴.

Cuando se comparan empaques monolíticos tipo esponja con lechos particulados, es más apropiado usar el área externa por unidad de volumen de empaque, S , como dimensión característica para calcular el número de Reynolds⁵.

$$\text{Re}_s = \frac{\rho V}{S \mu} \quad [2.21]$$

Para el monolito tipo esponja, S se calculó de acuerdo al modelo propuesto por Gibson y Sahby, en el cual la estructura de la esponja se trata como un empaque regular de varias celdas en forma de tetracaidecahedros⁴¹ (poliedro de 8 caras hexagonales y 6 caras cuadradas). Cada celda está comunicada con su vecina a través de ventanas, generando la estructura tridimensional de la esponja. De las consideraciones geométricas anteriores los autores derivan la siguiente expresión:

$$S_v = \frac{12.979 [1 - 0.971 * (1 - \varepsilon)^{0.5}]}{d_p (1 - \varepsilon)^{0.5}} \quad [m^2 / m^3] \quad [2.22]$$

En esta expresión S_v es el área geométrica por unidad de volumen de sólido, d_p es el diámetro de poro y ε es la porosidad.

$$S = S_v (1 - \varepsilon) \quad [2.23]$$

Combinando las ecuaciones [2.17-2.20], se obtiene una expresión para calcular el coeficiente de transferencia de masa.

$$K_g = \frac{V}{\varepsilon} \frac{a \text{Re}_s^b}{Sc^{2/3}} \quad [m / s] \quad [2.24]$$

En esta expresión los parámetros a y b deben ser ajustados de los datos experimentales por regresión no lineal.

- **Balance de energía.** Las consideraciones para el balance de energía en el modelo anterior, también aplican para el heterogéneo, con la diferencia de que se realiza el balance tanto en la fase gaseosa como en la fase sólida. (Figura 2), de manera que el cambio de la temperatura, con respecto a la longitud del monolito, para el catalizador y el fluido, está dado por:

Para el Fluido

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\left(h_e (T_p(z) - T(z)) + h_f S (T_s - T(z)) \right) * A}{\sum_{i=1}^N F_i C_{p_i}} \quad [2.25]$$

Donde h_f es el coeficiente interfacial de transferencia de calor, T_s es la temperatura en la superficie del sólido, S es el área geométrica por unidad de volumen de reactor.

Considerando la fundamental similitud entre la transferencia de masa y de calor, ejemplarizada por la analogía de Chilton y Colburn⁵⁷, se deriva un factor de transferencia de calor, j_H , análogo al factor de transferencia de masa, j_D . Es razonable asumir que el mismo factor geométrico que incrementa la transferencia de masa, también incrementa la transferencia convectiva de calor, entonces tenemos:

$$\varepsilon j_D = \varepsilon j_H = a \text{Re}_s^b \quad [2.26]$$

$$j_H = \frac{h_f}{C_p \rho V} \text{Pr}^{2/3} \quad [2.27]$$

Donde h_f es el coeficiente de película de transferencia de calor, ρ y V son la densidad y la velocidad superficial de la mezcla reaccionante, respectivamente. El número de Prandtl, P_r , está dado por:

$$P_r = \frac{C_p \mu}{\lambda_f} \quad [2.28]$$

En esta expresión C_p , μ y λ_f son la capacidad calorífica, la viscosidad y la conductividad térmica de la mezcla reaccionante, respectivamente.

Para el sólido

$$\sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j = h_f S (T_s - T(z)) \quad [2.29]$$

En esta expresión ΔH_j es el calor molar de la reacción j , a la temperatura de la superficie del catalizador T_s , r_j es la velocidad de la reacción j , h_f es el coeficiente de transferencia de calor de película calculado por la ecuación [2.27] y N_R es el número total de reacciones.

- **Balance de cantidad de movimiento.** En la misma forma que los balances de masa y energía, un balance de cantidad de movimiento, para el flujo a través del monolito tipo esponja, genera una distribución de esfuerzo cortante o densidad de flujo de cantidad de movimiento, la cual es función de la caída de presión total del sistema en una longitud dada. La presión considerada disminuirá conforme el fluido avance en la dirección axial. Por tanto el balance en la cantidad de movimiento se reduce a un balance de presión en esta dirección.

Para el flujo a través de soportes catalíticos, tipo esponja, Richardson³⁷, basándose en las propiedades de los lechos empacados, reportó una ecuación para ser usada en la evaluación de la caída de presión en estas estructuras.

$$\frac{dP}{dZ} = \frac{\alpha S_v \mu (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} v + \frac{\beta S_v \rho (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} v^2 \quad [kPa/m] \quad [2.30]$$

Donde μ es la viscosidad del fluido, ρ es la densidad, v es la velocidad superficial del fluido, α y β son parámetros dados por:

$$\alpha = 973 d_p^{0.743} (1 - \varepsilon)^{-0.0982} \quad [2.31]$$

$$\beta = 368 d_p^{-0.7523} (1 - \varepsilon)^{0.07158} \quad [2.32]$$

De acuerdo al autor, el área superficial por unidad de volumen del monolito, S_v , puede ser calculada la ecuación [2.21].

2.3.5 Estimación de parámetros cinéticos, de transferencia de calor y masa. La estimación numérica de los parámetros cinéticos (factores preexponenciales, energías de activación y ordenes de reacción) de las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización (esquema 2.1), de transferencia de calor y masa (necesarios en el modelo heterogéneo), se realizó por medio de una regresión no lineal, aplicando el método de optimización de búsqueda directa de ROSEMBROCK⁵⁵, para minimizar la suma de los residuos al cuadrado de las concentraciones y las temperaturas calculadas por la simulación y las experimentales reportadas por Martínez²⁷ a la salida del reactor. La función objetivo, $Fobj$, que fue minimizada en la regresión no lineal está dada por:

$$Fobj = \sum_t \sum_i (C_{it} - C_{itexp})^2 + \sum_t (T_t + T_{texp})^2 \quad [2.33]$$

Donde C_{it} denota la concentración de la especie i calculada a las condiciones de simulación t , C_{itexp} es la concentración medida en el experimento t , T_t y T_{texp} son la temperatura calculada y medida en el experimento t , respectivamente. Los resultados de la optimización se presentan en la Tabla 3.

2.4 COLECCIÓN DE DATOS

En este paso se clasificaron los datos en tres categorías: parámetros de diseño, datos termodinámicos y parámetros cinéticos. Los primeros están consignados en la Tabla 1. Los cinéticos están consignados en la Tabla 2 y los últimos se pueden ver en el anexo [A].

Tabla 1. Parámetros de diseño.

Propiedad del catalizador monolítico	SIMBOLO	VALOR	UNIDAD
Fracción vacía del monolito	ϵ	0.82	-
Longitud del monolito	LM	2×10^{-2}	m
Diámetro del monolito	DM	1×10^{-2}	m
Densidad de poro	DPL	45	PPI
Diámetro promedio de poro	DPP	4×10^{-4}	m
Área geométrica	S	7.98×10^4	m ²
Área específica BET	A _m	50	m ² /g

2.5 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO EN EL COMPUTADOR

El conjunto de ecuaciones obtenidas en el apartado [2.3], forman un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales de primer orden, las cuales son resueltas mediante el método numérico de Runge Kutta de cuarto orden codificado en lenguaje Visual Fortran versión 6.6. La forma como se realizan los cálculos para dar solución al modelo matemático se describen a continuación.

2.5.1 Descripción del algoritmo. La simulación desarrollada en este estudio, consta de un programa principal que utiliza nueve subrutinas para resolver los modelos pseudohomogéneo y heterogéneo, estas rutinas son: rutina de entrada de datos (**Entradatos**), rutina para asignar el valor inicial a las variables (**Inivar**), rutina de cálculo de las concentraciones (**Concen**), rutina de cálculo de las propiedades termodinámicas (**Protermo**), rutina para calcular los propiedades de transporte (**Transpor**), rutina para resolver sistemas de ecuaciones no-lineales (**Broyden**), rutina de cálculo de las velocidades de reacción (**Cinética**), rutina para el cálculo de

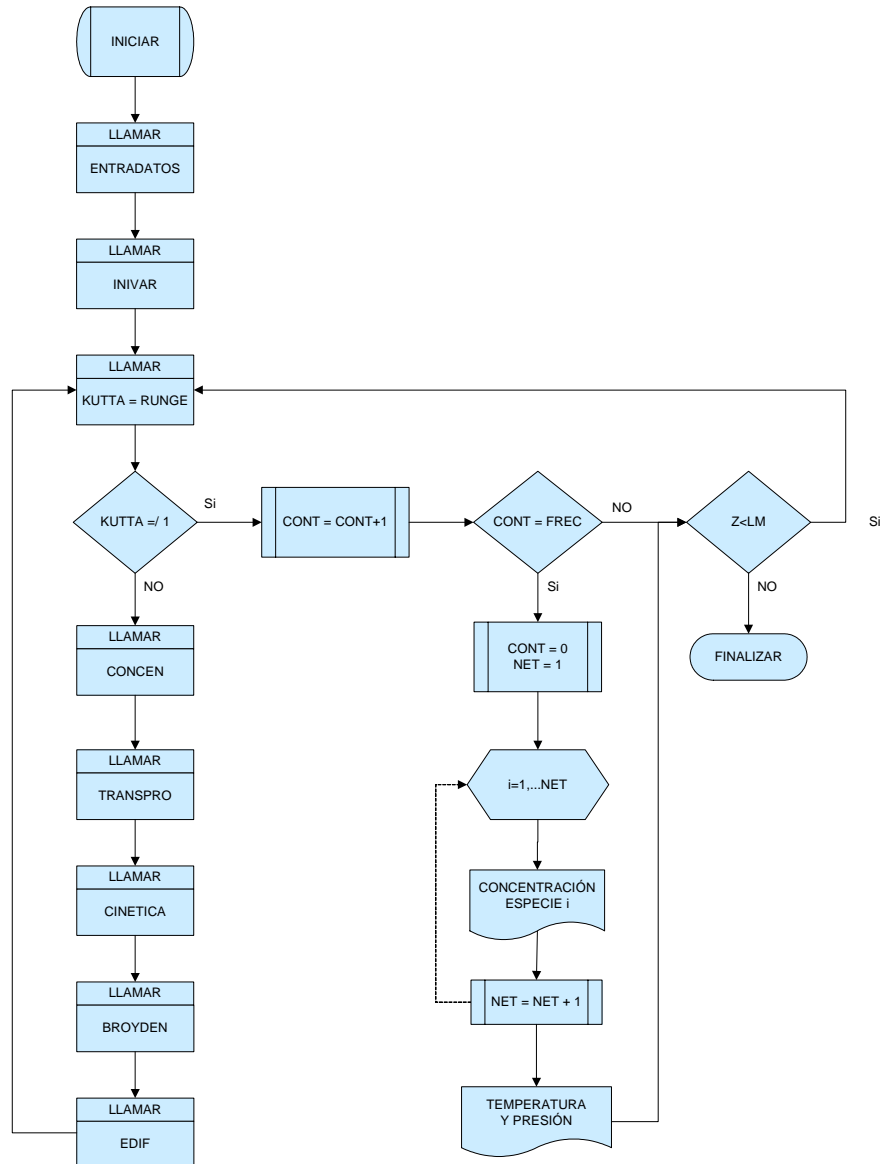
las diferenciales del sistema de ecuaciones (**Edif.**) y función para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (**Función Runge**). Los respectivos diagramas se pueden observar en el anexo [C]. En la Figura 3 se presenta la estructura del algoritmo que da solución a los modelos matemáticos propuestos para la descomposición del ácido acético sobre un catalizador monolítico de sílice funcionalizado. A continuación se describen los pasos realizados por el programa.

Paso 1: en primera instancia el programa lee a través de la subrutina **Entradatos** las condiciones de operación: en cuanto a la temperatura (isotérmica, adiabática o no isotérmica-no adiabática) y la presión (isobárica o no isobárica), seguidamente los parámetros de diseño del reactor: diámetro interno del reactor, longitud, porosidad y diámetro promedio de poro del monolito, coeficiente global de transferencia de calor de la pared del reactor, las propiedades físico-químicas de las especies participantes (pesos moleculares, entalpías de formación, energías libres de formación, calores específicos y viscosidades), las condiciones iniciales de operación (temperatura, presión y composición del alimento) y por último el delta de longitud utilizado por el método numérico, para el cálculo de los condiciones punto a punto a lo largo del reactor. Esta información es suministrada al programa principal o a las subrutinas cuando sea requerida.

Paso 2: el programa principal llama a la rutina **Inivar**, la cual, asigna los valores iniciales a las variables dependientes (flujos molares, temperatura y presión) y a la variable independiente Z, que representa la posición axial en el monolito, le da el valor de cero. También se calculan las propiedades iniciales del alimento como el flujo molar total, en caso que se considere un gas ideal, y el peso molecular promedio. A la variable encargada de contar el número de iteraciones, realizadas por el programa, se inicializa en uno y la variable que ordena imprimir los resultados toma el valor de tres, lo que significa que los resultados son impresos cada tres iteraciones.

Paso 3: la rutina **Concen** es llamada para que se calculen las concentraciones en sus diferentes formas: fracción molar, concentración molar y densidad, así como también el caudal y el flujo molar total de la mezcla reaccionante, de acuerdo a las correlaciones [A.7-A.12] respectivamente, presentadas en el anexo [A].

Figura 3. Diagrama de flujo del programa principal.



Paso 4: Las propiedades termodinámicas como: el calor específico, la entalpía de reacción, la energía libre y las constantes de equilibrio son calculadas por la rutina **Protermo**, mediante las expresiones [A.1-A.6] del anexo [A].

Paso 5: el programa principal verifica el tipo de modelo a simular por medio de la variable *mode*, la cual tendrá el valor de cero si el modelo es pseudohomogéneo y de uno si es heterogéneo; de esta condición dependerá que se calculen, por parte de la próxima rutina invocada (**Transpor**), las propiedades de transporte de requeridas por uno u otro modelo. Por ejemplo: la difusividad de cada uno de los componentes, el número de Schmidt y el coeficiente de transferencia de masa son propias del modelo heterogéneo, mientras la viscosidad, velocidad superficial de flujo, el número de Reynolds se calculan para ambos modelos.

Paso 6: la rutina **Broyden** es llamada si el modelo es heterogéneo, ya que las concentraciones en la superficie del catalizador deben calcularse resolviendo un sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales (ecuación 2.17) como se explicó en el numeral [2.3.4.2]

Paso 7: con el propósito de calcular las derivadas generadas por los balances de masa, energía y cantidad de movimiento dadas por las ecuaciones [2.11], [2.14] si el modelo es pseudohomogéneo o las ecuaciones [2.16], [2.25] y [2.30] si el modelo es heterogéneo, el programa llama la subrutina **Edif**. la cual hace uso de la información suministrada por las rutinas **Concen**, **Protermo** y **Cinética**.

Paso 8: la subrutina **Runge** implementa el método Runge-Kutta de cuarto orden con los coeficientes Kutta para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales generadas por los balances de masa, energía y cantidad de movimiento del modelo considerado.

Paso 9: posteriormente se verifica si la longitud del monolito es igual a la especificada, para cada una de las subdivisiones de la longitud del monolito, si no se cumple la condición anterior, se realiza el incremento del delta de longitud, se actualizan los datos correspondientes a las condiciones locales de operación, y se sigue con los mismas etapas del paso 2.

Paso 10: cuando se verifica la condición de longitud, el programa finaliza los cálculos y presenta los resultados correspondiente a la salida del reactor.

2.6 VALIDACION DEL MODELO.

Para validar los modelos propuestos, los resultados predichos por las simulaciones basadas en las ecuaciones [2.1-2.32] con los parámetros cinéticos, de transferencia de calor y de masa estimados (Tablas 3.1 y 3.2), se compararon con las observaciones experimentales realizadas Martínez²⁷, lo que permitió determinar el grado de exactitud de los modelos. La comparación entre los resultados observados y predichos responde a todas las condiciones de operación presentadas en la Tabla 4 las cuales son las mismas usadas por Martínez en su investigación²⁷

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se discutirán los resultados de las simulaciones de un reactor empacado con monolito funcionalizado tipo esponja, operando en tiempos cortos de contacto, basadas en un modelo unidimensional pseudohomogéneo y un modelo unidimensional heterogéneo. Como caso de aplicación se analizará la descomposición del ácido acético sobre sílice, a través del esquema de reacción [2.2] a las condiciones de simulación que se presentan en la Tabla 5.

3.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS DE LAS REACCIONES.

En las Figuras 3.1-3.3 se muestran las propiedades termodinámicas calculadas (ΔH_R , ΔG_R y $\text{Log } K_P$) de las principales reacciones (Esquema 2.2), que ocurren durante la descomposición del ácido acético sobre catalizadores de sílice, bajo condiciones típicas de reacción.

Figura 4. Entalpías de reacción vs. Temperatura para las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización

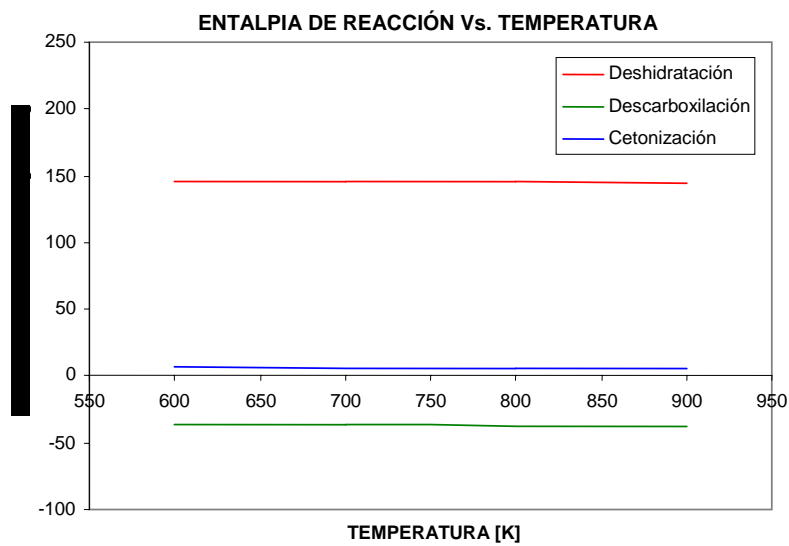


Figura 5. Energías libres de Gibbs vs. Temperatura para las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización

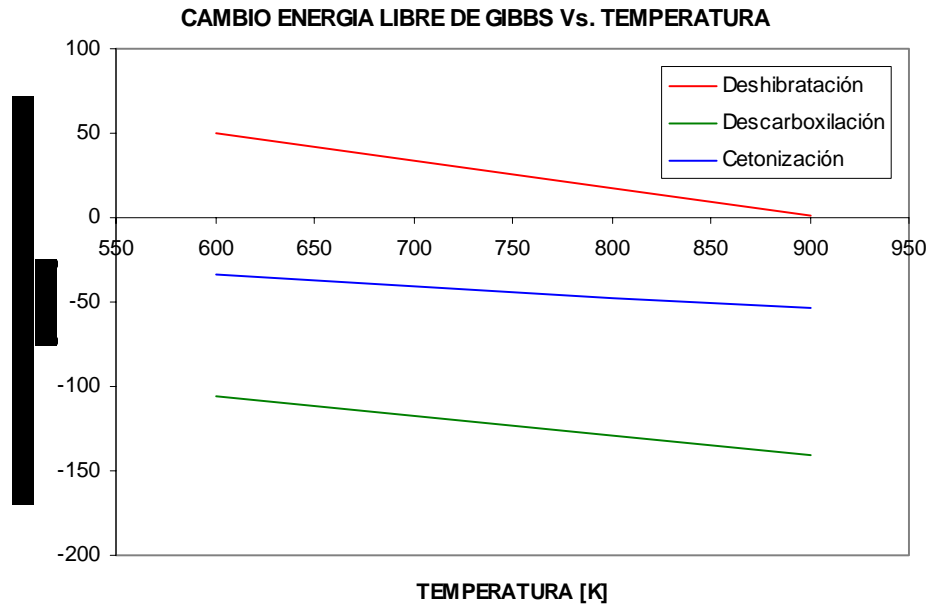
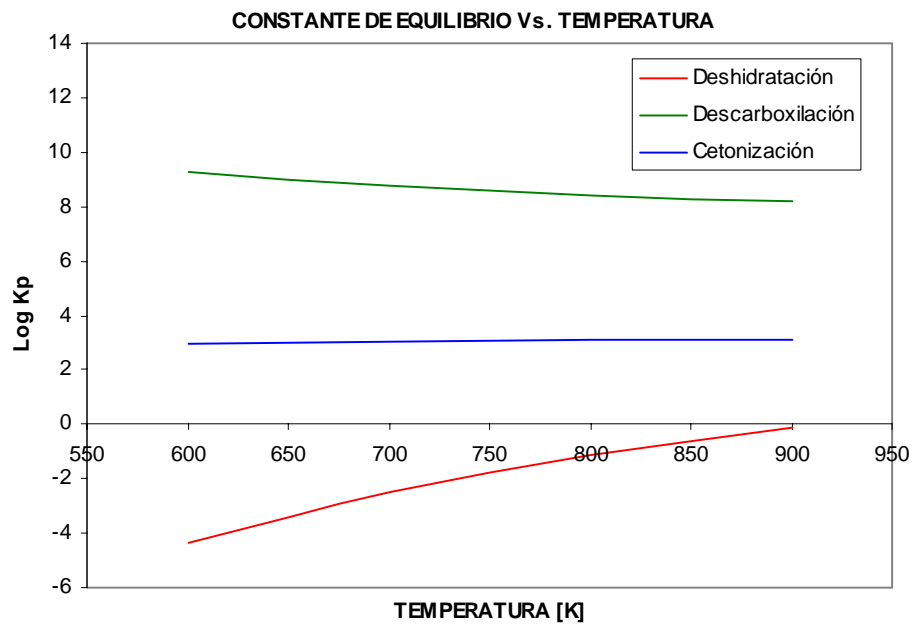


Figura 6. Log de K_p vs. Temperatura para las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización



En la Figura 4 se comparan las entalpías de las tres reacciones. La deshidratación y la cetonización son de reacciones carácter endotérmico, mientras que la descarboxilación es una reacción exotérmica. También se puede apreciar en esta gráfica que los valores de las entalpías para cada una de las reacciones permanecen aproximadamente constantes en el intervalo de temperatura considerado. Por ejemplo, a 700 K las entalpías de las reacciones de deshidratación, descarboxilación y cetonización son de 145.8, -36.8 y 6.1 kJ/mol de ácido acético, respectivamente, mientras que a 800 K sus valores son de 145.5, 37.5 y 5.8 kJ/mol de ácido acético para cada reacción. En la Figura 5 se observa que los cambios en la energía libre de Gibbs para la descarboxilación y la cetonización son negativos. Por ejemplo a 800 K son de -129.2 y -47.2 kJ/mol, respectivamente. Esto indica que estas reacciones son espontáneas. En contraste, la deshidratación, a esta temperatura, tiene un cambio en la energía libre de 17.5 kJ/mol. Estos cambios positivos la hacen una reacción no espontánea. Los cambios negativos o positivos en las energías libres de Gibbs, también se ven reflejados en las constantes de equilibrio de cada unas de estas reacciones, presentadas en la Figura 6, en donde los menores valores de estas constantes corresponden a la reacción de deshidratación. Por ejemplo, a una temperatura de 800 K, el logaritmo de la constante de equilibrio de esta reacción tiene un valor de -1.15, mientras que para las reacciones de descarboxilación y cetonización presentan valores más altos (19.4 y 7.1, respectivamente). Todo lo anterior pone de manifiesto que la reacción menos favorable termodinámicamente es la deshidratación.

3.2 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS

El conjunto de valores cinéticos desconocidos de los modelos propuestos (seudohomogéneo y heterogéneo), así como los parámetros de transferencia de calor y masa para el caso particular del modelo heterogéneo, fueron encontrados por ajuste con los datos experimentales²⁷ por medio del método de mínimos cuadrados. A continuación se presentan y analizan los resultados de este ajuste.

3.2.1 Parámetros Cinéticos. Los parámetros cinéticos óptimos obtenidos, después de minimizar la función objetivo [ecuación 2.33] para los modelos pseudohomogéneo y heterogéneo, se presentan en la Tabla 2 junto con los reportados en la literatura en la medida que éstos hayan sido encontrados.

Tabla 2. Parámetros cinéticos estimados y encontrados en la literatura.

Modelo	Modelo Seudohomogéneo			Modelo Heterogéneo			Literatura		
	A [s ⁻¹]	Ea [kJ/mol]	Orden	A [s ⁻¹]	Ea [kJ/mol]	Orden	A [s ⁻¹]	Ea [kJ/mol]	Orden
Deshidratación	10 ^{13.02}	179.88	Rev**	10 ^{13.05}	178.52	Rev**	10 ¹³ ^a	209 ^a	1 ^{er}
Descarboxilación	10 ^{13.04}	188.04	2 ^{do}	10 ^{13.05}	186.08	2 ^{do}	10 ^{13.59} ^b	292 ^b	1 ^{er}
Cetonización	10 ^{13.15}	200.81	2 ^{do}	10 ^{12.99}	203.03	2 ^{do}	10 ^{1.04} ^c	59 ^c	2 ^{do}

^a Referencia 26, ^b Referencia 52, ^c Referencia 53.

* Reacción es de segundo orden, las unidades del factor preexponencial son [mol s⁻¹m⁻³].

** Orden reversible.

Una comparación del factor preexponencial para la reacción de deshidratación revela una inmejorable concordancia entre el valor estimado y el reportado por Libby *et al.*²⁶, sin embargo el valor de la energía de activación estimado en este trabajo resultó algo menor que la obtenida por este mismo autor, referida a experimentos llevados a cabo con sílice en polvo como catalizador, esta diferencia se podría atribuir al menor grado de dispersión de este catalizador comparado con monolito de sílice funcionalizado (base experimental de este trabajo), en donde, además de estar garantizada una buena dispersión, la tortuosidad del medio mejora la transferencia de masa lo que incrementa significativamente la actividad y selectividad del catalizador. Los valores reportados por Blake y Jackson⁵², para el factor preexponencial y la energía de activación de la reacción de descarboxilación, son del mismo orden de magnitud que los obtenidos en este trabajo, a pesar que en la energía de activación existe una diferencia algo significativa, claro está que esta diferencia no es irrazonable. En la reacción de cetonización la considerable diferencia que se observa en los parámetros

cinéticos estimados (Tabla 2), particularmente cuando se les compara con los valores muy bajos reportados por Rajadurai y Kuriacose⁵³, quienes en sus investigaciones utilizaron una mezcla de óxidos de zinc, hierro y cromo como catalizador, lo cual ratifica que el factor preexponencial y la energía de activación, como se esperaría, varía con la naturaleza del catalizador.

3.2.2 Parámetros de Transferencia de Calor. El coeficiente global de transferencia de calor de la pared del reactor monolítico, h_e , para los modelos propuestos, está dado por la expresión [2.15]. Para las condiciones de simulación (Tabla 5), los valores estimados de los parámetros para calcular h_e se presentan en la Tabla 3. En ésta también se presentan los parámetros estimados para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor de película, h_f , del modelo heterogéneo.

Tabla 3. Parámetros de Transferencia de Calor estimados y reportados en la literatura para los modelos pseudohomogéneo y heterogéneo.

Fuente	Parámetros para calcular, h_e		Parámetros para calcular, h_f	
	ψ	γ	a	b
Modelo Pseudohomogéneo	1.12×10^{-10}	0.281	-	-
Modelo Heterogéneo	8.02×10^{-11}	0.593	0.366	-0.507
Literatura ^a	8.14×10^{-11}	0.0708	0.233	-0.416
Literatura ^b	1.65×10^{-10}	0.0361	-	-

^a Referencia 9; ^b Referencia 58.

Una comparación de los parámetros estimados γ y ψ con los obtenidos de la literatura revela que los efectos de convección y de radiación de transferencia de calor son más significativos en el sistema aquí estudiado.

3.2.3 Parámetros de Transferencia de Masa. El modelo unidimensional heterogéneo, además de los parámetros cinéticos y de transferencia de calor, necesita del ajuste de dos parámetros para calcular el coeficiente de película de transferencia de masa (ecuaciones 2.24). En la Tabla 4 se presentan los resultados de este ajuste junto con los encontrados en la literatura.

Tabla 4. Parámetros hidrodinámicos estimados y reportados en la literatura para el modelo heterogéneo.

Parámetro	Modelo. Heterogéneo	Literatura
a	0.37	0.233 ^a
b	-0.51	-0.416 ^a

^a Referencia 5.

Al comparar los parámetros a y b (Tabla 3) de la ecuación [2.24], estimados en este trabajo, con los obtenidos por Richardson *et al.*⁵, para un monolito de 30 PPI, se encuentra una gran similitud entre estos valores.

3.3 VALIDACION DEL MODELO

Los modelos unidimensionales pseudohomogéneo y heterogéneo, para simular un reactor monolítico, se analizaron y evaluaron, confrontando los resultados experimentales obtenidos en la investigación sobre la descomposición de ácido acético en catalizadores de sílice, llevada a cabo por Martínez²⁷ y los generados por las simulaciones aquí presentadas. Las condiciones de simulación se encuentran resumidas en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones usadas en la simulación del reactor monolítico

Alimento	Valor
Composición [% molar]	1.58 de Acido Acético; 98.42 de Helio
Caudal de helio[cc/min]	500, 1000, 1500
Temperatura [K]	660 - 860
Presión [kPa]	101.325

En la Figura 7 se compara la conversión experimental del ácido acético, a un flujo de helio de 500 cc/min, con la conversión de equilibrio del mismo a cetena, calculada, como función de la temperatura. Estos resultados claramente muestran que a ésta más baja velocidad de flujo, la conversión experimental del ácido acético se aproxima a la conversión de equilibrio en el intervalo de temperatura de 650-870 K.

Figura 7. Comparación de la conversión experimental del ácido acético, a un flujo de helio de 500 cc/min, con la conversión de equilibrio del ácido acético (62.3 mol de helio / acido acético) a cetena, en función de la temperatura.

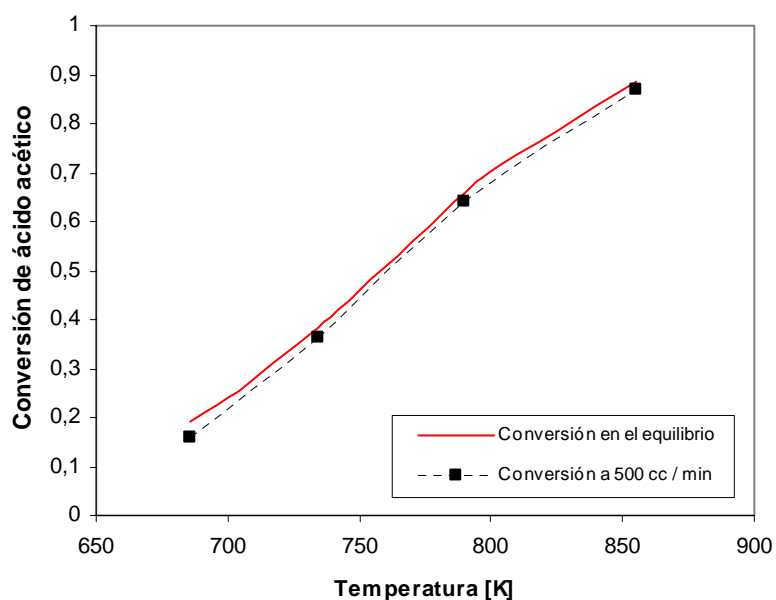
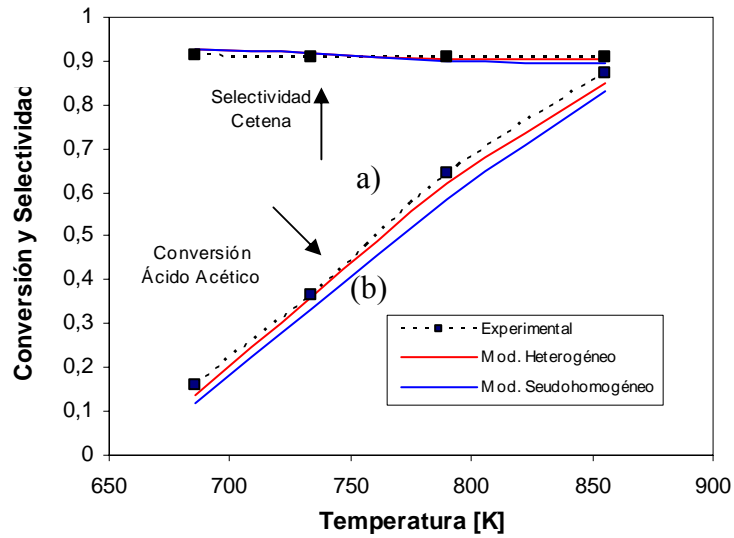
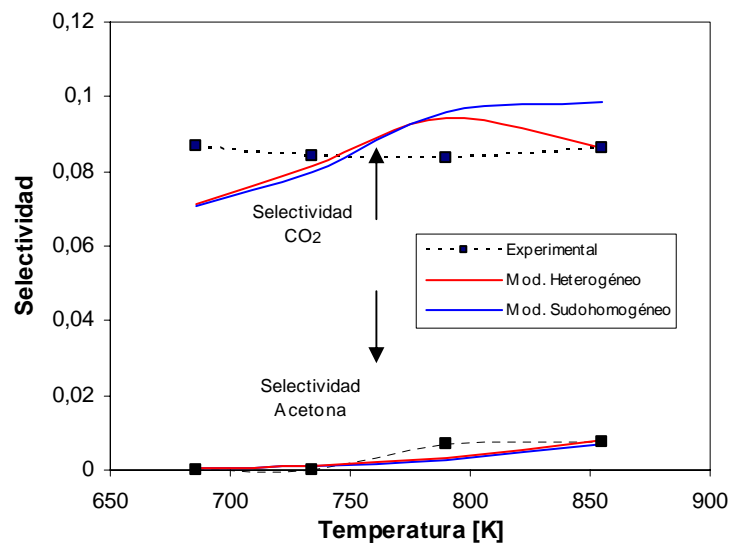


Figura 8. Comparación de los resultados experimentales (puntos) y los calculados por el modelo unidimensional heterogéneo (líneas rojas) y el modelo seudohomogéneo (líneas Azules). A un caudal de helio de 500 cc/min, para diferentes temperaturas.



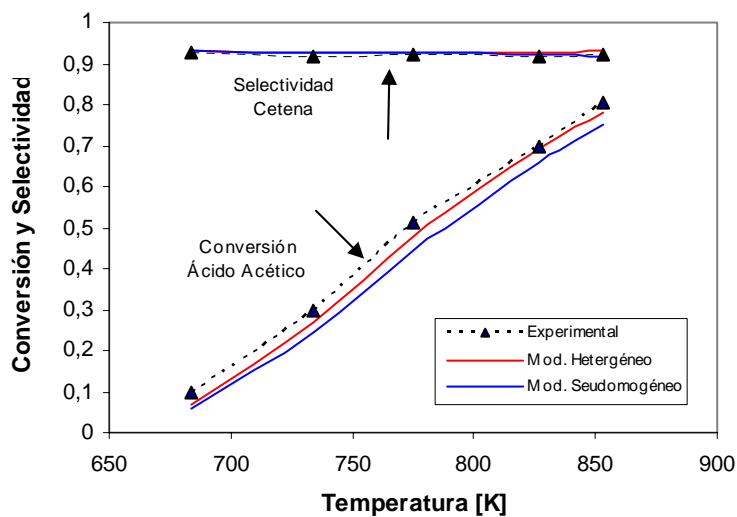
(a) Conversión global del ácido acético y la selectividad de la cetena;



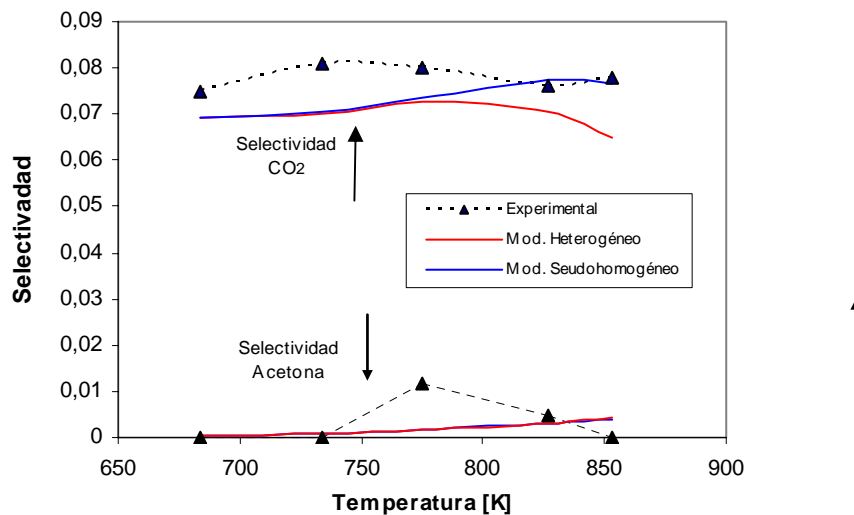
(b) Selectividad del dióxido de carbono y de la acetona, para diferentes temperaturas, a un caudal de helio de 500 cc/min.

En la Figura 8. se muestran los resultados experimentales y los obtenidos por las simulaciones de la conversión total del ácido acético y las selectividades de la cetena, el dióxido de carbono y la acetona a un caudal de helio (gas de arrastre) de 500 cc/min. Como puede observarse en dicha Figura, a esta baja velocidad de flujo, los dos modelos (seudohomogéneo y heterogéneo) reproducen razonablemente bien los resultados experimentales en el intervalo de temperaturas consideradas. La concordancia de ambos modelos es buena, particularmente para la selectividad de la cetena (Fig. 8a). La conversión global del ácido acético, es ligeramente mejor representada por el modelo heterogéneo (Fig. 8a). Las selectividades experimentales del dióxido de carbono (Fig. 8b) siguen un comportamiento aproximadamente constante en comparación con las teóricas. Sin embargo la máxima diferencia entre los valores, teórico y experimental, están muy por debajo del error experimental. La aproximación entre la selectividad calculada y la experimental para la acetona es igualmente bien representada por los modelos propuestos.

Figura 9. Comparación de los resultados experimentales (puntos) y los calculados por el modelo unidimensional heterogéneo (líneas rojas) y el modelo seudohomogéneo (líneas Azules). A un caudal de helio (gas de arrastre) de 1000 cc/min, para diferentes temperaturas.



(a) Conversión global del ácido acético y la selectividad de la cetena;

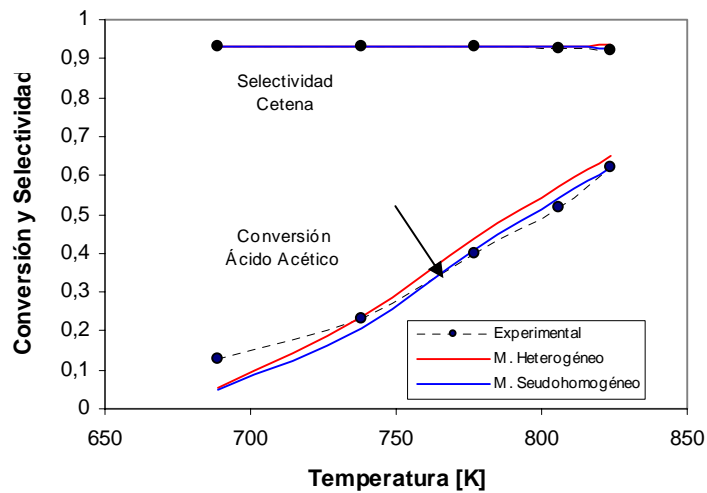


(b) Selectividad del dióxido de carbono y de la acetona, para diferentes temperaturas, a un caudal de helio de 1000 cc/min.

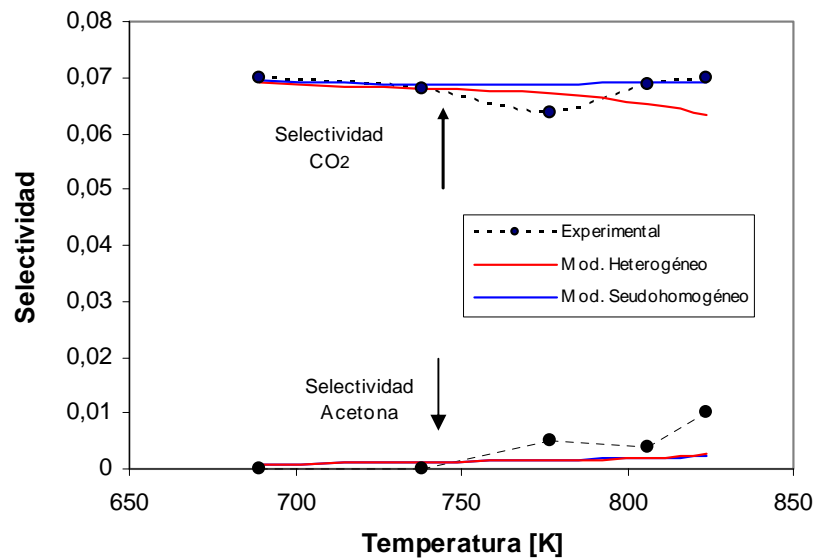
En la Figura 9a se presentan los resultados para el mismo proceso a un flujo de helio (gas de arrastre) de 1000 cc/min. Al igual que para el menor flujo estudiado (500 cc/min), la distribución de los productos de la descomposición catalítica del ácido acético es bien representada por los modelos propuestos. Prediciendo ligeramente mejor la conversión total del ácido acético el modelo heterogéneo (Fig. 9a), mientras que para la selectividad del dióxido de carbono resultó algo mejor el modeloseudohomogéneo (Fig. 9b).

En cuanto a la selectividad de la cetona (Fig. 9a) ambos modelos arrojan resultados teóricos muy similares, tanto que las curvas llegan a superponerse. Lo mismo ocurre en el caso de la acetona (Fig. 9b).

Figura 10. Comparación de los resultados experimentales (puntos) y los calculados por el modelo unidimensional heterogéneo (líneas rojas) y el modelo seudohomogéneo (líneas Azules). A un caudal de helio (gas de arrastre) de 1500 cc/min, para diferentes temperaturas.



(a) Conversión global del ácido acético y la selectividad de la cetena;



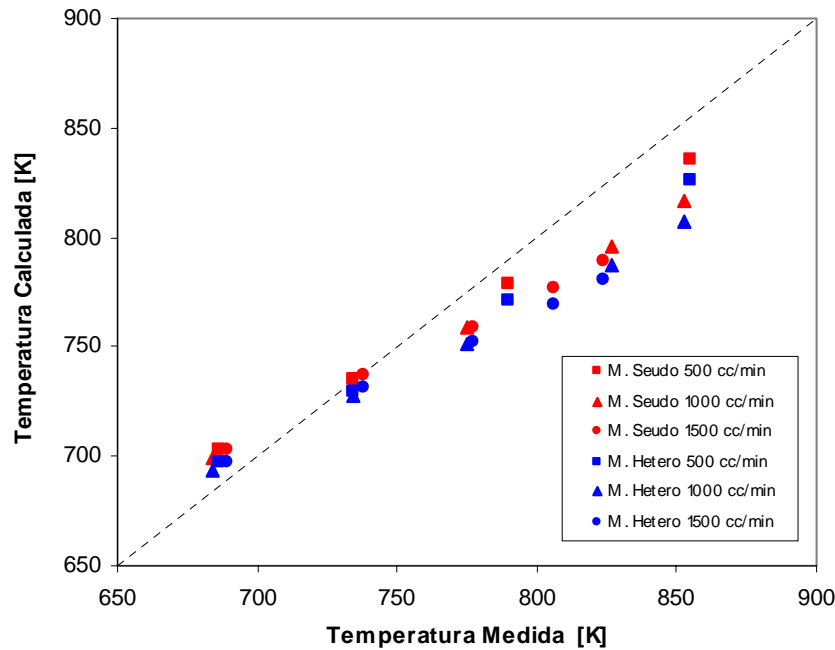
(b) Selectividad del dióxido de carbono y de la acetona, para diferentes temperaturas, a un caudal de helio de 1500 cc/min.

Los resultados para un flujo de helio de 1500 cc/min se presentan en la Figura 10. A esta más alta velocidad de flujo, El tiempo de contacto es se hace menor y como resultado disminuye la conversión global del ácido acético (Fig. 10a), sin embargo la selectividad de la cetena (Fig. 10a) y el dióxido de carbono (Fig. 11b) permanece aproximadamente constante en el intervalo de temperatura estudiada. Este efecto del tiempo de contacto es bien predicho, tanto por el modelo pseudohomogéneo como por el modelo heterogéneo.

Por otra parte, comparando las Figuras 8b y 9b con la Figura 10b se observa que a esta más alta velocidad de flujo, hay una mejora en el comportamiento de la selectividad teórica del dióxido de carbono, para los dos modelos, siendo más significativa para el modelo pseudohomogéneo. La curva experimental de la selectividad molar de la acetona, aunque crece un poco más rápido que la teórica, sigue siendo razonablemente bien representada por ambos modelos (Fig. 10b).

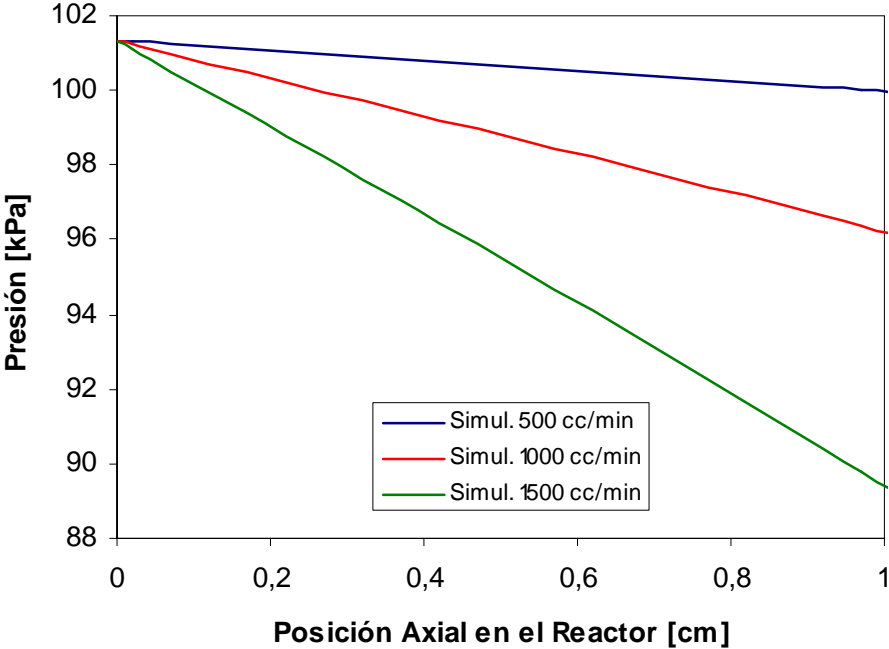
En la Figura 11 se muestra la temperatura del fluido reaccionante calculada a la salida del reactor, a través de los modelos (heterogéneo y pseudohomogéneo) y la experimental reportada por Martínez²⁷, la distribución de los puntos cerca de la diagonal, indican una buena concordancia entre los valores experimentales y teóricos. Por ejemplo, el mayor error observado entre las temperaturas calculadas y las experimentales, para el modelo pseudohomogéneo fue del 5.4% y para el modelo heterogéneo de 5.2%. En forma general el modelo heterogéneo predice un poco mejor la temperatura.

Figura 11. Comparación de las temperaturas experimentales y la calculada por los modelos unidimensionales: heterogéneo (Puntos rojos) y seudohomogéneo (puntos Azules). A los caudales de helio (gas de arrastre) de 500 cc/min, 1000 cc/min y 1500 cc/min, para diferentes temperaturas.



En la Figura 12 se muestran los perfiles de presión como función de la posición axial en el reactor monolítico, calculados según la expresión [2.30], para los diferentes caudales de helio alimentado (gas de arrastre), como se observa en esta Figura la presión sigue un comportamiento lineal, con respecto a la longitud, para los tres flujos. Además, como era de esperarse, la mayor caída de presión correspondió al mayor flujo (1500 cc/min), sin embargo ésta fue sólo de 12 kPa. Lo cual confirma que en este tipo de monolitos la caída de presión es muy baja, consecuencia de su alta porosidad³⁷.

Figura 12. Perfiles de presión calculado a través del reactor monolítico.



CONCLUSIONES

1. Los cálculos termodinámicos demostraron que, de las principales reacciones que pueden ocurrir durante la descomposición del ácido acético (deshidratación, descarboxilación y cetonización), sobre monolitos de sílice funcionalizados, a condiciones típicas de operación, la reacción de deshidratación a cetena y agua es la menos favorable. Sin embargo los resultados experimentales, junto con los de la simulación, mostraron que el mayor producto a la salida del reactor es la cetena, con una selectividad del 90% y una conversión cercana a la del equilibrio. Estos resultados verifican la eficacia de la sílice para la producción de cetenas a partir de ácido acético y validan el uso de los tiempos cortos de contacto para mejorar las selectividades en complejas reacciones en serie y en paralelo.
2. La simulación reveló que ambos modelos evaluados (seudohomogéneo y heterogéneo), predicen con buen grado de certeza la distribución de los productos de la descomposición catalítica del ácido acético y la temperatura a la salida del reactor. Aunque, al comparar estadísticamente los dos modelos, se observó que el modelo heterogéneo reprodujo ligeramente mejor los datos.
3. Los parámetros cinéticos estimados para la reacción de deshidratación son similares a los reportados en la literatura²⁶, en especial el factor preexponencial de 10^{13} . Sin embargo el valor de 209 kJ/mol reportado²⁶, para la energía de activación, es algo mayor al de 179.0 estimado en este estudio. La razón de esta diferencia podría atribuirse a la diferencia en la morfología de los catalizadores utilizados en las dos investigaciones, ya los datos de experimentales que se emplearon en este trabajo fueron medidos en un catalizador tipo esponja, donde las propiedades de transferencia de masa son superiores a otros catalizadores incluyendo el polvo de sílice utilizado por Libby.

BIBLIOGRAFÍA

1. CYBULSKI, A.; Moulijn, J. A. In *Structured Catalysts and Reactors*; Cybulski, A., Moulijn, J. A., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1998; p. 1-14.
2. CAMPHELL, L.E. U.S. Patent 5, 256, 387, 1993; 5, 217, 939, 1993.
3. TWIGG, M.V.; Sengelow, W.M. Patent 4, 863, 712, 1986
4. HICKMAN, D. A.; Schmidt, L. D. *AICHE J.* **1993**, *39*, p. 1164-1177.
5. RICHARDSON J.T.; Remue, D.; Hung, J.-K. *Appl. Catal.*, 2003, *250*, p.319-329.
6. GIANI, L.; GROPPI, G; Tronconi, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, p. 4993-5002.
7. HAYES, R. E.; Kolaczowski, S. T.; Thomas, W. J. *Comput. Chem. Engng.* **1992**, *16*, p. 645-657.
8. HAYES, R. E.; Kolaczowski, S. T. *Chem. Engng. Sci.* **1994**, *49*, p. 3587-3599.
9. PENG, Y.; Richardson, J.T. *Appl. Catal., A* **2003**, *250*, p 325.
10. ABAECHERLI, C.; Miller, R.J. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons: New York, 1991; p. 954-978.
11. DREYFUS, H. U.S. Patent 1,883,353, 1932.
12. DREYFUS, H. U.S. Patent 1,735,962, 1929.
13. NICOLAI, L. A.; Daroux, W. G. U.S. Patent 2,509,877, 1950.

14. PAINTER, E. S.; Scott, H. A. U.S. Patent 2,743,296, 1956.
15. VAN Bogaert, G. E. U.S. Patent 3,378,583, 1968.
16. MILLER, R.; Abaecherli, C.; Said, A. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., Eds.; VCH: New York, 1990; Vol. A15; p. 63-75.
17. TAKASU, I.; Higuchi, M.; Hijioka, Y. U.S. Patent 3,574,728, 1971.
18. NAKAJIMA, M. U.S. Patent 5,200,559, 1993.
19. KUNSTLE, G. U.S. Patent 3,759,988, 1973.
20. JOHNSON, W.; Fink, U.; Sakuma, Y.; *Ketene/Diketene*, <http://ceh.sric.sri.com/Public/Reports/669.5000/>. 1999.
21. CIOCHETTI, J. E. U.S. Patent 3,161,683, 1964.
22. CIOCHETTI, J. E. U.S. Patent 3,193,512, 1965.
23. MAEDA, C.; Mishima, C.; Mishima, G.; Osaka, F.; Mauro, K. S. U.S. Patent 3,366,689, 1968.
24. PARKER, L. M.; Bibby, D. M.; Miller, I. J. *J. Catal.* **1991**, *129*, p. 438-446.
25. WATSON, P. C.; Libby, M. C.; Barteau, M. A. U.S. Patent 5,475,144, 1995.
26. LIBBY, M. C.; Watson, P. C.; Barteau, M. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33(12)*, p. 2904-2912.
27. MARTINEZ, R. *Catalytic Synthesis Of Ketenes On Silica Monoliths At Short Contac Time*. P 184 2001
28. CHANG, C. D.; Silvestri, A. J. *J. Catal.* **1977**, *47*, p. 249.

29. SERVOTTE, Y.; Jacobs, J.; Jacobs, P. A. *Acta Phys. Chem.* **1985**, *31*, p. 609.
30. BARTEAU, M. A., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, p. 1413-1430.
31. BURWELL, R. L.; Haller, G. L.; Taylor, K. C.; Read, J. F. *Adv. Catal.* **1969**, *29*, p. 1.
32. BARTEAU, M. A. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, *11(4)*, p. 2162.
33. PATAI, S. *The Chemistry of the Carbonyl Group*; Interscience: London, 1966.
34. HECK, R. M.; Gulati, S.; Farrauto, R. J. The Application of Monoliths for Gas-Phase Catalytic Reactions. *Chem. Eng. J.* *2001*, *82*, 149
35. WILLIAMS, J.L. Monolith Structures, Material, Properties and Uses. *Catal. Today* *2001*, *69*, 3.
36. GEUS, J. W.; van Giezen, J. C. Monolitos in Catalytic Oxidation. *Catal. Today* *1999*, *47*, 169.
37. RICHARDSON J.T.; Remue, D.; Hung, J.-K. *Appl. Catal., A* *2000*, *204*, 19.
38. HICKMAN, D. A.; Schmidt, L. D. *J. Catal.* **1992**, *136*, p. 300.
39. M.V. Twigg, J.T Richardson, in: G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A Jacobs, P. Grange (Eds.), Proceedings of the symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Elsevier, Amsterdam. 1994, p. 345.
40. M.V. Twigg, J.T Richardson. *ICHEME Trans. A* *80* (2001) 183.
41. L.J. Gibson, M.F. Ashby. *Cellular Solids. Structures and Properties*. Pergamon Press. Oxford
42. HICKMAN, D. A.; Schmidt, L. D. *J. Catal.* **1992**, *138*, p. 267.
43. DIETZ III, A. G.; Carlsson, A. F.; Schmidt, L. D. *J. Catal.* **1996**, *176*, p. 459.

44. FLICK, D. W.; Huff, M. C. *Appl. Catal. A* **1999**, 187, p. 13-24.
45. GOETSCH, D. A.; Schmidt, L. D. *Science* **1996**, 271, p. 1560-1562.
46. SCHMIDT, L. D.; Huff, M. C.; Bharadwaj, S. S. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, p. 3981-3994.
47. HENLEY, E.J.; *Material and Energy Balance Computation*, Chemical Engineering. New York: Outlines, **1969**. p 780.
48. FRANKS, R.G.; *Modelling and Simulation in Engineering* Wiley: Interscience, 1972. p 450.
49. HIMMELBLAU, D.M. *Análisis y Simulación de Procesos*. Barcelona: Reverte, **1976**. p 890.
50. BANKS J.; Carson J.S.; Nelson B.L; **1996**; *Discrete-Event System Simulation. Second Edition.*; Prentice-Hall; New Jersey
51. LIAS, S. G.; Liebman, J. F.; Levin, R. D.; Kafafi, S. A. NIST Structures and Properties Software; 2.01 ed.; U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, 1994.
52. BLAKE, P. G.; Jackson, G. E.; *J. Chem. Soc. (B)*. **1969**, p. 94-96.
53. RAJADURAI, S.; Kuriacose J.C. *Mat. Chem. Phys.* **1986**, 16, p. 17-29.
54. HOUGEN, O. A., *Ind. Eng. Chem*, **1961**, 53, p.509
55. ROSEMBROCK, H.H.; Storey, C. *Computational Techniques for Chemical Engineers*. Pergamon Press, New York, **1966**.
56. ZUMMBRUNNEN, D.A.; Viskanta, R.; Incropera, F.P. *Ind. J. Heat Mass Trans.* **1986**, 29, p 275.

57. CHILTON, T.C.; Colburn, A.P. Ind. Eng. Chem. **1934**, 26, p. 1183.
58. FROMENT G.F.; Bischoff. K.B. Chemical Reactor Analysis and Design, Wiley, New York, 1990, p.462
59. REID R.C.; Sherwood T.K. Propiedades de los gases y líquidos. McGraw-Hill, New York, 1966.

ANEXOS

Anexo A. ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y DE TRANSPORTE PARA EL SISTEMA CONSIDERADO.

A continuación se presentan cada una de las correlaciones utilizadas para determinar las propiedades termodinámicas de las reacciones consideradas y las propiedades de transporte de la mezcla reaccionante. Las figuras de estas propiedades pueden verse en el capítulo 3 (análisis de resultados) y los datos pueden verse en la Tabla A.1.

1. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS.

- **Capacidad calorífica de la mezcla reaccionante.**

La expresión utilizada para el cálculo de la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante (C_p) en función de la temperatura es la siguiente⁵¹:

$$C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 \quad [J/mol \ K] \quad [A.1]$$

$$\Delta a = \sum_1^N \alpha_{ij} a_j, \quad \Delta b = \sum_1^N \alpha_{ij} b_j, \quad \Delta c = \sum_1^N \alpha_{ij} c_j, \quad \Delta d = \sum_1^N \alpha_{ij} d_j$$

Donde: α_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie i , en la reacción j y las constantes a_j, b_j, c_j y d_j son propias de la especie en la reacción j , y se obtienen de la literatura⁵¹. (Tabla A.1)

- **Entalpía de reacción**

La entalpía de reacción, en función de la temperatura, está dada por la expresión:

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + \int_{T_0}^T \Delta Cp^0 dT \quad [kJ/mol] \quad [A.2]$$

La cual después de ser integrada y reordenada se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 = & \Delta H_0^0 + \Delta A(\tau-1) T_0 + \frac{1}{2} \Delta B (\tau^2 - 1) T_0^2 \\ & + \frac{1}{3} \Delta C (\tau^3 - 1) T_0^3 + \frac{1}{4} \Delta D (\tau^4 - 1) T_0^4 \quad [kJ/mol] \end{aligned}$$

[A.3]

$$\Delta H_0^0 = \sum_1^N \alpha_{ij} H_{fi}^0, \quad \Delta Cp^0 = \sum_1^N \alpha_i Cp_i^0, \quad \tau = \frac{T}{T_0}$$

Donde: α_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , ΔH_0^0 es el calor estándar de reacción, ΔH_{fi}^0 las entalpías estándares de formación de las especies, τ una temperatura adimensional y T_0 es la temperatura de referencia igual a 298.15 K (Tabla A.1).

- **Energía libre de Gibbs**

La energía libre de Gibbs, en función de la temperatura para cada una de las reacciones, está dada por la expresión:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0^0 + \int_{T_0}^T \Delta Cp^0 dT + \frac{\Delta G_0^0 + \Delta H_0^0}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp^0}{T} dT \quad [kJ/mol] \quad [A.4]$$

Después de integrar y reordenar términos tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta G_0 = & \Delta G_0^0 \tau - [\Delta H_0^0 (\tau - 1) + \Delta A (\tau \ln(\tau) - \tau + 1) T_0 \\ & + \frac{1}{2} \Delta B (\tau - 1)^2 T_0^2 + \frac{1}{6} \Delta C (\tau + 2) (\tau - 1)^2 T_0^3 \\ & + \frac{1}{12} \Delta D (\tau^2 + 2\tau + 3) (\tau - 1)^2 T_0^4] \quad [kJ/mol] \end{aligned} \quad [A.5]$$

$$\Delta G_0^0 = \sum_1^N \alpha_{ij} G_{f_i}^0, \quad \Delta C_p^0 = \sum_1^N \alpha_i C_{p_i}^0, \quad \tau = \frac{T}{T_0}$$

Donde: α_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j , ΔG_0^0 es la energía libre de Gibbs estándar de la reacción, ΔG_f^0 las energías estándares de las especies (Tabla A.1), τ una temperatura adimensional y T_0 es la temperatura de referencia 298.15 K.

- **Constante de equilibrio**

La expresión utilizada para el cálculo de la constante de equilibrio es la siguiente:

$$\ln(K_{eq}) = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad [A.6]$$

Donde: K_{eq} y ΔG^0 son la constante de equilibrio y energía libre de Gibbs, respectivamente a una temperatura T y R es la constante de los gases ideales.

Compuesto	PM[Kg/mol]	Hf [kJ/mol]	Gf [kJ/mol]	Sf [kJ/mol K]	Cp[kJ/mol K] = A + BT + CT ² + DT ³			
					A	B	C	D
A. Acético	60,052	-432,2	-374,2	0,2835	4,83E-03	2,55E-04	-1,75E-07	4,95E-11
Cetena	42,037	-47,5	-48,3	0,2476	1,99E-02	1,35E-04	-1,05E-07	3,46E-11
Agua	18,01528	-241,8	-228,6	0,1888	3,22E-02	1,92E-06	1,06E-08	-3,60E-12
Diox. Carbon	44,01	-393,5	-394,4	0,2138	1,98E-02	7,34E-05	-5,60E-08	1,72E-11
Metano	16,043	-74,6	-50,5	0,1863	2,54E-02	1,69E-05	7,13E-08	-4,08E-11
Acetona	58,08	-217,1	-152,7	0,2953	1,40E-02	2,26E-04	-7,47E-08	-2,08E-12
Helio	4	-	-	0,1262	2,08E-02	0	0	0

Tabla A.1 Datos termodinámicos.

A continuación se presentan cada una de las correlaciones utilizadas para determinar las propiedades del fluido reaccionante.

- **Fracción molar**

Para el cálculo de la fracción molar se utiliza la siguiente ecuación:

$$X_i = \frac{F_i}{\sum_1^N F_i} \quad [A.7]$$

- **Peso molecular promedio**

El peso molecular de la mezcla reaccionante se calcula realizando un promedio ponderado por fracción molar:

$$P_{MP} = \sum_1^N P_{Mi} X_i \quad [Kg / mol] \quad [A.8]$$

Donde P_{Mi} es el peso molecular de la especie i y X_i es su fracción molar

- **Densidad másica y molar**

Estas densidades se calculan según las formulas:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{Q_0}{Q} \right) \quad [Kg / m^3] \quad [A.9]$$

$$\rho_m = \frac{\rho}{P_{MP}} \quad [mol / m^3] \quad [A.10]$$

Donde ρ_0 es la densidad del alimento.

- **Caudal**

Para el cálculo del caudal, en fase gaseosa, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Q = Q_0 \left(\frac{F_T}{F_{T_0}} \right) \left(\frac{Z_C}{Z_{C_0}} \right) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad [m^3 / s] \quad [A.11]$$

Donde F_T y F_{T_0} son los flujos molares totales en cualquier punto del reactor y en el alimento, respectivamente. El cociente $\left(\frac{Z_C}{Z_{C_0}} \right)$ es la relación entre los factores de compresibilidad del alimento y de la mezcla reaccionante en cualquier punto del reactor, el cual es considerado uno.

- **Concentración Molar**

La ecuación para el cálculo de la concentración molar (C) se presenta a continuación:

$$C_i = \frac{F_i}{Q} \quad [mol / m^3] \quad [A.12]$$

- **Constantes específicas de velocidad.**

Dependiendo de que la reacción sea reversible o irreversible, se calculan las constantes específicas para la reacción directa y/o inversa, luego se realiza el producto de éstas por la función de concentración correspondiente a cada reacción, para estimar cada una de las velocidades de reacción presentes en el sistema:

- **Constante específica de velocidad directa.**

Esta constante se calcula según la expresión dada por Arrhenius:

$$k_1 = A_0 T^n e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)} \quad [mol / m^3 \quad s^{-1}] \quad [A.13]$$

- **Constante específica de velocidad inversa**

Si la reacción es de carácter reversible, se hace necesario calcular la constante específica para la velocidad inversa de la reacción, según la expresión:

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{eq}} \quad [mol / m^3 s^{-1}] \quad [A.14]$$

- **Velocidad de reacción**

La velocidad de reacción se calcula dependiendo si ésta es reversible o irreversible y las expresiones para cada una de ellas se presentan a continuación:

En forma general, la velocidad para una reacción reversible está dada por:

$$r_j = k_1 \prod_1^R C_{Ri}^{\gamma_i} - k_2 \prod_1^P C_{Pi}^{\gamma_i} \quad [mol / m^3 s^{-1}] \quad [A.15]$$

En esta expresión, k_1 y k_2 son las constantes específicas de la velocidad directa e inversa, respectivamente, C_{Ri} y C_{Pi} son las concentraciones de los reactivos y los productos, respectivamente y γ_i es el orden de la especie i en la reacción j .

o La expresión para la velocidad de reacción irreversible es:

$$r_j = k_1 \left(\prod C_i^{\gamma_i} \right) \quad [mol / m^3 s^{-1}] \quad [A.16]$$

2. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

- **Difusividad:** la difusividad de cada componente en la mezcla reaccionante fue calculada por la ley de Blanc⁵⁹

$$D_{im} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad [A 17]$$

Donde x_j es la fracción molar del componente j en la mezcla reaccionante, D_{ij} es el coeficiente de difusión binario del sistema ij según la ecuación de Wilke y Lee⁵⁹
Presentada continuación.

$$D_{ij} = \frac{[3.03 - (0.98 / M_{ij}^{1/2})] T^{3/2}}{P M_{ij}^{1/2} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad [cm^2 / s] \quad [A 18]$$

Donde D_{ij} es el coeficiente binario de difusión, T la temperatura en Kelvin, P la presión en bar, M_{ij} un promedio de los pesos moleculares de los componentes i y j , dado por: $2[(1/M_i) + (1/M_j)]^{-1}$, σ_{ij} el promedio aritmético de las longitudes característica de Leonar y Jones de los componentes individuales σ_i y σ_j , en Angstroms, calculados por la ecuación [A 19] y Ω_D es la adimensional la colisión integral definida por la ecuación [A 20].

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3} \quad [A 19]$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad [A 20]$$

Donde T^* esta definido por kT/ε_{ij} , siendo k la constante de Boltzmann y ε_{ij} la energía característica de Leonar y Jones, calculada de las contribuciones individuales ε_i y ε_j de los componentes según $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i * \varepsilon_j)^{1/2}$, con $\frac{\varepsilon_i}{k} = 1.15 T_{bi}$ y T_{bi} la temperatura en el punto normal de ebullición del componente i en Kelvin.

Anexo B. DEFINICIÓN DEL SISTEMA

El sistema utilizado para recolectar los datos experimentales que sirvieron para la validación de los modelos presentados, ha sido descrito en detalle por Martínez.²⁷ En la Figura B.1 podemos apreciar la configuración de este sistema, el cual consiste de un reactor formado por un tubo de cuarzo de 48 cm de longitud y 22 mm de diámetro interno, dentro del cual fue ajustado un monolito cilíndrico de sílice tipo esponja, usando lana de cuarzo, entre éste y el tubo, para fijarlo en su posición. El catalizador monolítico fue colocado a 12 cm del final del reactor y su temperatura se controló con termocuplas tipo K, localizadas en las caras anterior y posterior del monolito. El reactor se introdujo en un horno cilíndrico (la longitud de la zona de calentamiento es igual a 40 cm), donde la temperatura fue controlada con un controlador PID.

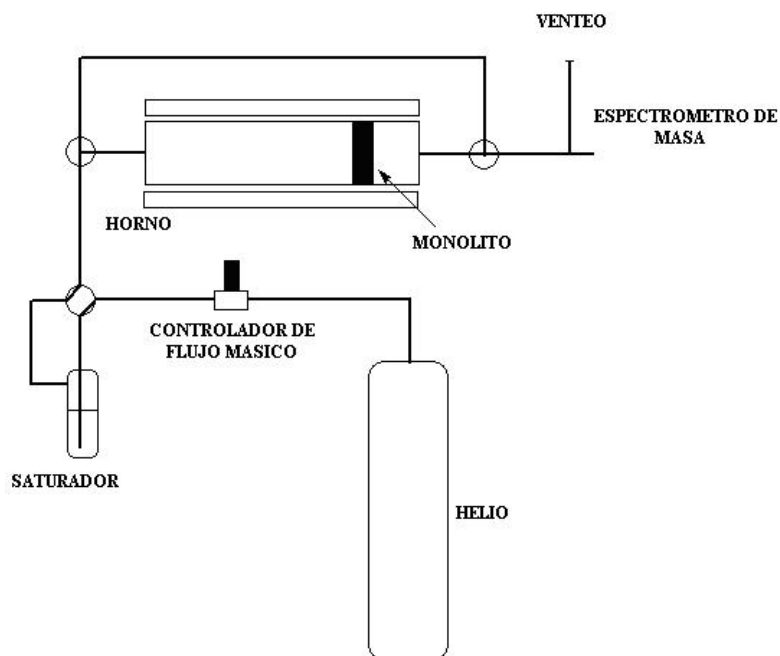


Figura B.1 Configuración del sistema

Figura C.1. Rutina Entradatos.

Rutina para iniciar las variables. Rutina para asignar el valor inicial a las variables (**Inivar**).

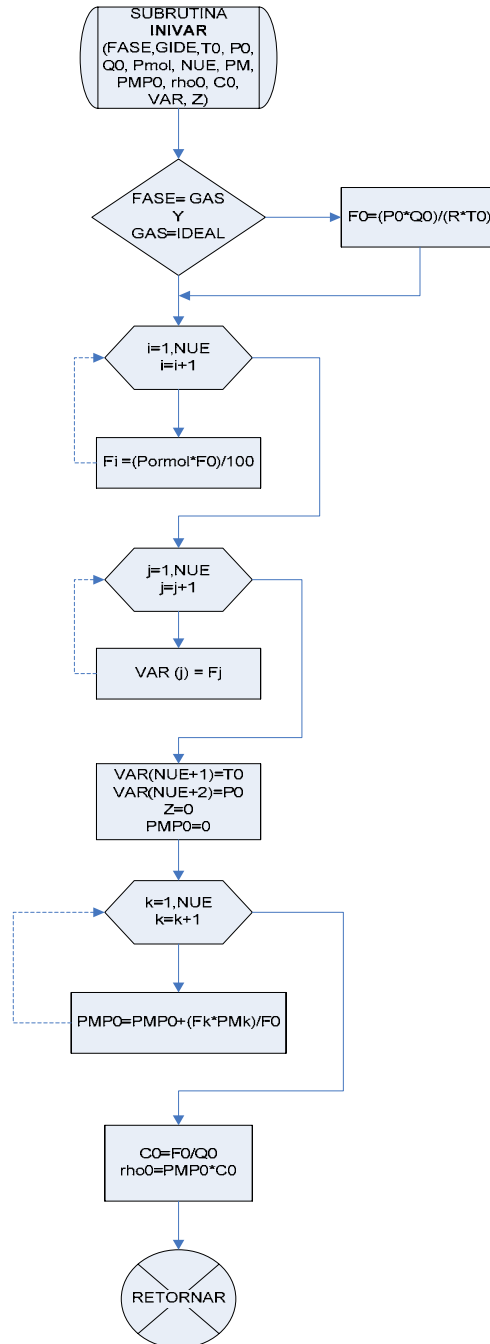


Figura C.2. Rutina Inivar.

Rutina para el cálculo de las concentraciones (Concen). En esta rutina el programa calcula las concentraciones en sus diferentes formas: concentración molar, fracción molar y densidad, así como también el caudal y el flujo total de la mezcla reaccionante. Para fase líquida la densidad se asume constante.

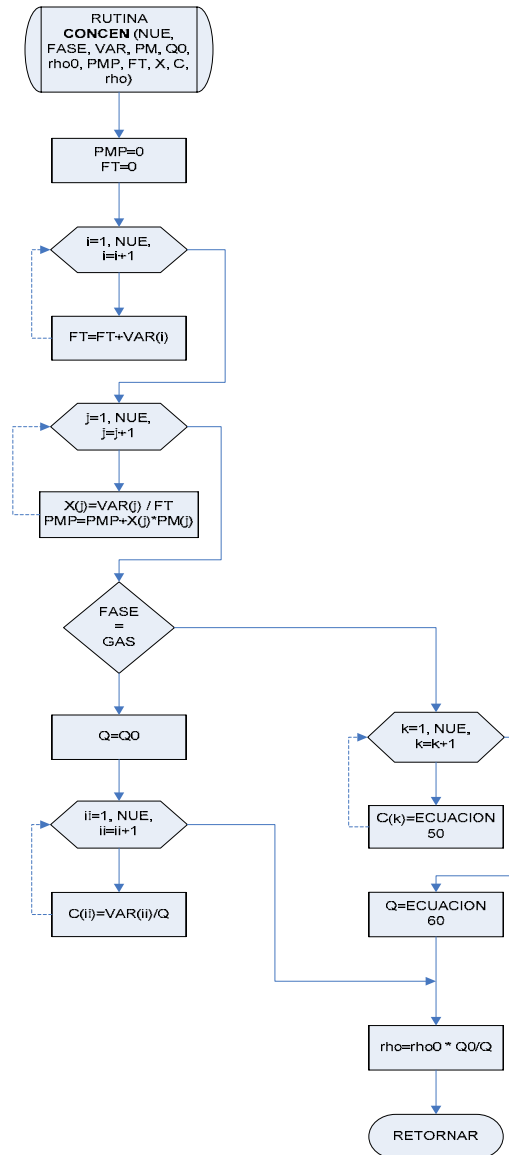


Figura C.3. Rutina Concen.

Rutina para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas (Protermo). En esta rutina el programa calcula cada una de las propiedades físicas y químicas del proceso: calor específico, entalpía de reacción, energía libre y constantes de equilibrio.

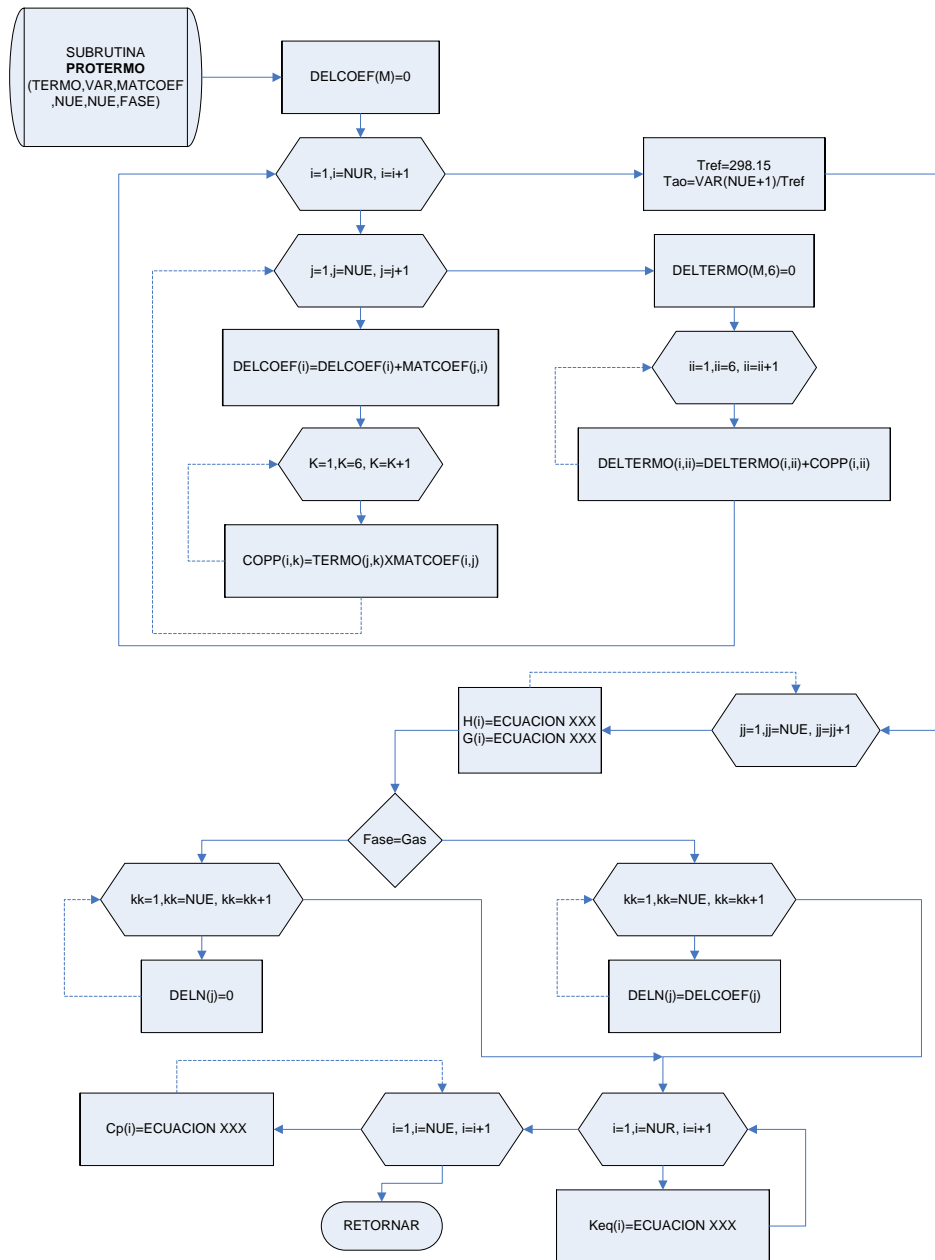


Figura C.4. Rutina Protermo.

Rutina para el cálculo de las velocidades de reacción. (Cinética). En esta rutina el programa dependiendo si la reacción es reversible o irreversible calcula las constantes específicas para la reacción directa y/o inversa, seguidamente realiza el producto es estas por la función de concentración correspondiente a cada reacción para estimar cada una de las velocidades de reacción presentes en el sistema:

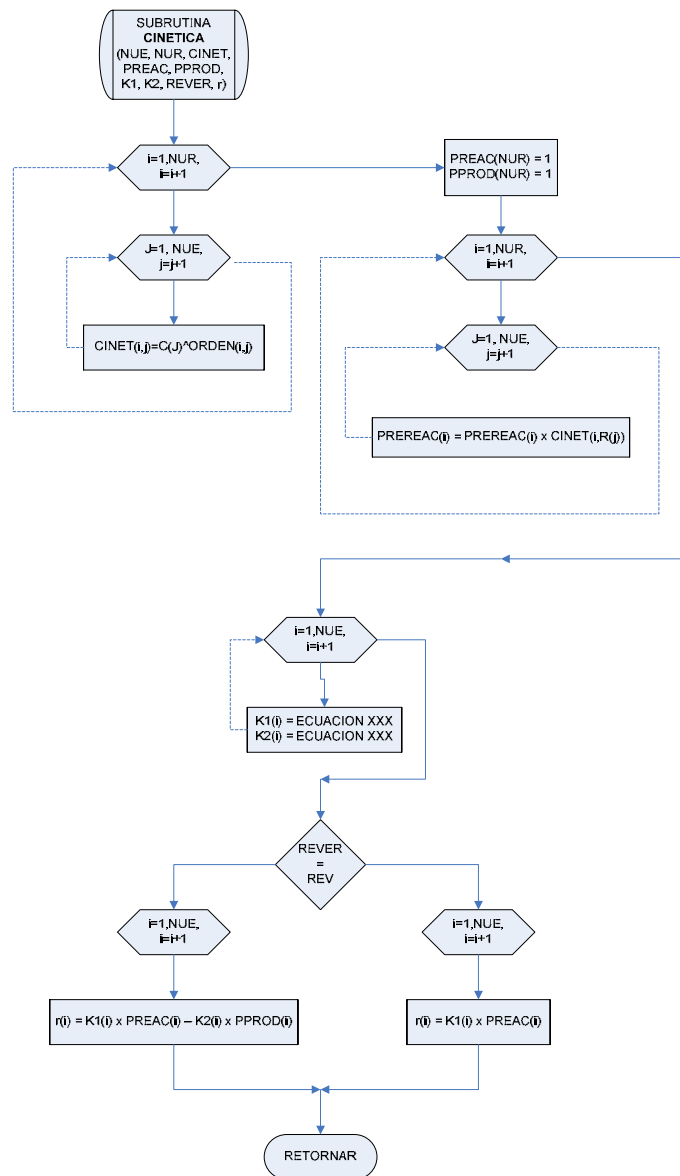


Figura C.5. Rutina Cinética.

Rutina de construcción del sistema de ecuaciones diferenciales (Edif). Ésta
 cálcula las diferenciales del sistema de ecuaciones.

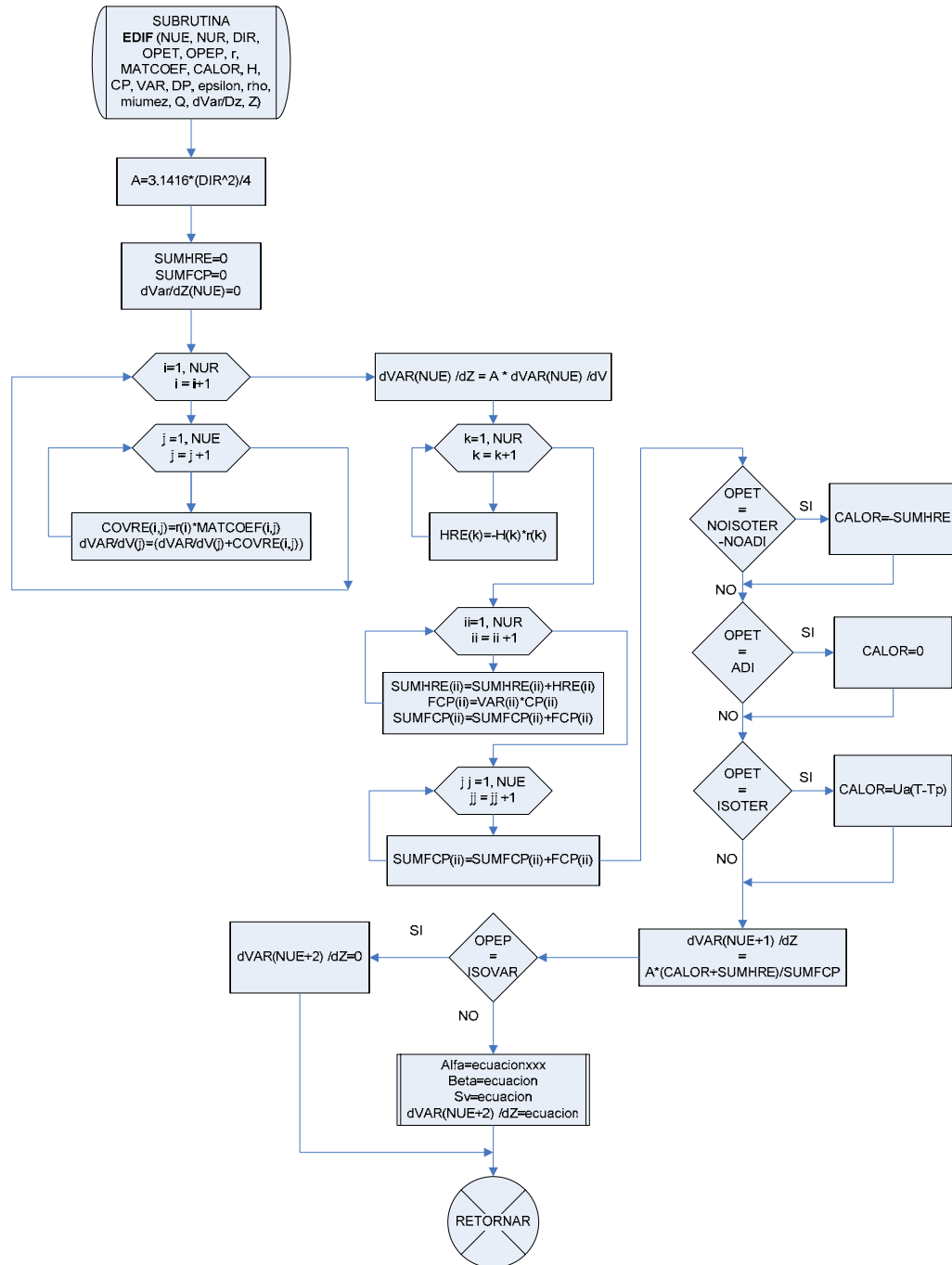


Figura C.6. Rutina Edif.

Función para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (Función Runge).

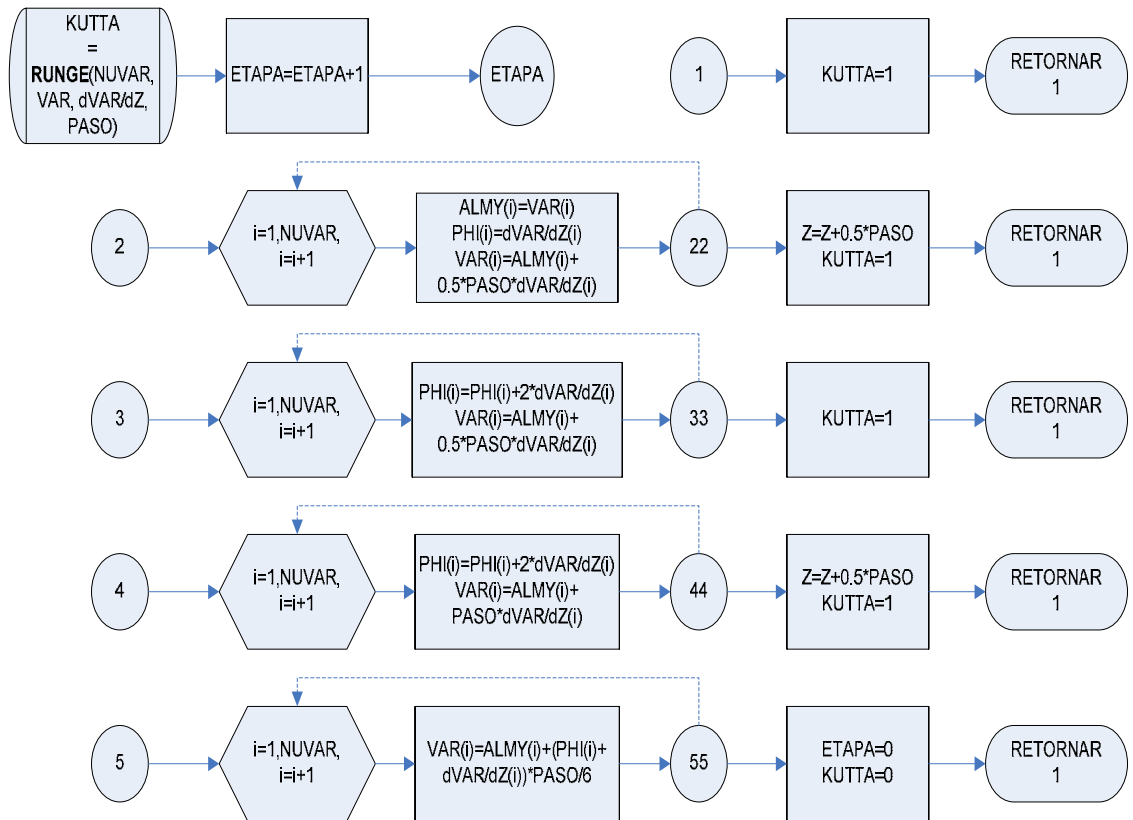


Figura C.7. Función Runge.

