

**Análisis multiescala de la hidrodinámica y la
transferencia de calor, y su efecto en el
desempeño de un reactor catalítico de lecho
empacado que presenta baja relación d_t/d_p .**

Tesis que presenta

Alberto Hernández Aguirre

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICA E INGENIERÍA.

“ ANÁLISIS MULTIESCALA DE LA HIDRODINÁMICA Y LA TRANSFERENCIA DE CALOR, Y
SU EFECTO EN EL DESEMPEÑO DE UN REACTOR CATALÍTICO DE LECHO EMPACADO QUE
PRESENTA BAJA RELACIÓN d_t/d_p ”

Tesis que presenta

Alberto Hernández Aguirre

Matricula: 2182800622

al.hdez.ag@xanum.uam.mx

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Director:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Jurado:

Presidente: Dr. Jesús A. Ochoa Tapia

Secretario: Dr. Richard Steve Ruiz Martínez

Vocal: Dr. Jorge Ramírez Muñoz

Vocal: Dr. Rafael Maya Yescas

Vocal: Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera

Iztapalapa, Ciudad de México a 06 de Julio de 2023

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado del esfuerzo y dedicación no solo mía sino también de personas grandiosas que me rodean y que de alguna manera han aportado consejos, vivencias y amistad. Todos han sido pilares fundamentales en mi camino hacia la culminación de esta tesis. A todos ellos, mi más sincero agradecimiento por su inestimable ayuda, motivación y confianza en mí.

Un sincero agradecimiento al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza por aceptarme en su laboratorio y retar mis capacidades. Le agradezco por las agradables y fructíferas pláticas de cada viernes por la tarde. Todas sus discusiones y observaciones acertadas dieron lugar a esta tesis. Gracias por el tiempo dedicado, por su apoyo, dedicación. Gracias por su amistad.

Estoy muy agradecido con mi esposa Fanny Ingrid por siempre acompañarme durante las noches de desvelo, por comprender y sacrificar momentos de nuestra vida cotidiana, por sus palabras de aliento y por cada uno de los consejos y discusiones acerca del modelado y simulación de reactores de lecho empacado. Tu comprensión y aceptación de este proyecto ha sido fundamental para mi éxito académico y personal. Este logro no habría sido posible sin tu amor, compañía y aliento. Eres mi fuente de inspiración y mi motivación diaria, gracias mi amor.

Agradezco a todos mis compañeros del Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos aplicada a Sistemas Químicos y Biológicos por sus pláticas y comentarios. Principalmente agradezco a Dalia, Gerardo, Moisés y Fernando. Su buen sentido del humor, compañerismo, comentarios y discusiones me han llevado a finalizar esta tesis. Gracias por siempre mejorar el ánimo de todos en el laboratorio.

Un sincero agradecimiento a mis amigos Roel, Ana y Miguel quienes de muchas maneras han aligerado el camino con sus comentarios. Agradezco también a mi familia. Papá y Mamá gracias por darme la vida y los consejos que me trajeron aquí. Finalmente, agradezco al CONAHCYT por la invaluable beca que me brindó, la cual hizo posible culminar mis estudios de posgrado. Asimismo, deseo expresar mi profunda gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana por

brindarme los servicios y recursos tecnológicos a los que tuve acceso. Muchos profesores de esta universidad han contribuido en conocimientos que fueron pilares importantes en esta tesis. Agradecimiento especial al Dr. Alberto Soria y al Dr. Felipe López.

Resumen

Hasta la fecha, no se ha desarrollado un modelo pseudo-continuo que describa adecuadamente el comportamiento de un reactor de lecho empacado no isotérmico y no adiabático con una baja relación entre el diámetro del tubo y el de la partícula (d_t/d_p). Los principales desafíos que se enfrentan están relacionados con la caracterización adecuada de la hidrodinámica y la transferencia de calor en el sistema. En particular, existen incertidumbres en la caracterización de los parámetros de transporte efectivos.

En este contexto, la presente tesis se centra en el desarrollo de un modelo pseudo-continuo para describir los perfiles de velocidad, concentración y temperatura dentro de un reactor de lecho empacado no isotérmico y no adiabático. Para lograr este objetivo, se propone una metodología que consiste en determinar los parámetros que caracterizan la hidrodinámica y la transferencia de calor, trasladando la información microscópica obtenida a partir de simulaciones de partícula resuelta (PRS, por sus siglas en inglés) a definiciones macroscópicas de estos parámetros de transporte. La ventaja de esta propuesta es que se pueden obtener coeficientes sin la necesidad de realizar un análisis de regresión que requiere observaciones o simulaciones de partícula resuelta, como es comúnmente encontrado en la literatura.

En esta investigación se determinaron tres tipos de coeficientes efectivos (o descriptores): descriptor de estructura (fracción vacía), descriptor hidrodinámico (permeabilidad aparente) y descriptores de transferencia de calor (conductividades térmicas efectivas y coeficiente de transferencia de calor interfacial). A continuación, se presentan los principales resultados.

Estructura del lecho empacado. El empaque fue generado artificialmente usando simulaciones de cuerpo rígido y comparado con el observado experimentalmente. Los perfiles de fracción vacía calculados en el empaque sintético corresponden con los reportados en la literatura, mostrando distribuciones de espacios vacíos en las direcciones axial, radial y angular que impactaron en la distribución de cantidad de momento, calor y masa en el reactor de lecho empacado. A nivel pseudo-continuo, siguiendo una aproximación de promediado, se determinó el perfil de fracción

vacía en la dirección radial, teniendo variaciones desde la pared hasta el centro del reactor. Se identificó la presencia de dos máximos de la fracción vacía, ubicados cerca de la pared y en el contacto entre partículas a una distancia de $1d_p$ de la pared; así como dos mínimos, uno en el centro del reactor, y el otro a $0.5d_p$ desde la pared del reactor.

Hidrodinámica. Primero, se llevó a cabo un estudio hidrodinámico a nivel de PRS utilizando la estructura generada de manera sintética. Se encontró la necesidad de considerar el flujo compresible para describir adecuadamente las caídas de presión y los perfiles de velocidad en el lecho empacado no isotérmico que presenta baja relación de d_t/d_p . Segundo, esta información a nivel de PRS se promedió para obtener los perfiles radiales de velocidad, donde se observó la presencia de máximos y mínimos que coinciden con los localizados para la fracción vacía. Asimismo, se determinaron perfiles radiales de la permeabilidad a partir de la información obtenida mediante PRS. Su determinación se basó en el análisis de fuerzas volumétricas y superficiales en el lecho, utilizando una expresión propuesta en términos de gradientes de presión y presiones locales sobre las superficies de las partículas. Los perfiles de permeabilidad aparente mostraron tendencias similares a los obtenidos utilizando correlaciones disponibles en la literatura. No obstante, las correlaciones presentaron desviaciones en la zona cercana a la pared de lecho. Se desarrolló un modelo pseudo-continuo que describe el comportamiento hidrodinámico que se tiene en el lecho a distintos flujos. Se identificó que al transferir los descriptores tanto de estructura como hidrodinámico de las PRS al modelo pseudo-continuo, se consiguió describir las caídas de presión observadas a diferentes flujos en el sistema de estudio a escala industrial. Además el modelo pseudo-continuo describió perfiles de velocidad promedio obtenidos a partir de PRS. Finalmente, se propuso una nueva correlación para describir la permeabilidad aparente en lechos empacados con una relación $d_t/d_p \approx 3$.

Transferencia de calor. Durante el estudio de la transferencia de calor en el reactor de lecho empacado se investigó la influencia de la estructura del empaque y la hidrodinámica. Para ello, primero se realizaron simulaciones a nivel de PRS diseñadas para determinar los descriptores de transferencia de calor: las conductividades térmicas efectivas y el coeficiente de transporte

interfacial. Los resultados indicaron que existen mecanismos de transporte de calor tanto estáticos como dinámicos que influyen en la magnitud de los descriptores de transferencia de calor. Se encontró que los descriptores dependen de la posición en el lecho, y su magnitud impacta en el perfil de temperatura observado. Estos descriptores presentaron valores similares a los reportados en la literatura, y al transferirse a un modelo pseudo-homogéneo 2D permitieron describir observaciones de temperatura provenientes de un lecho empacado a escala industrial, el cual fue operado a diferentes flujos.

Simulación del reactor. Finalmente, la información obtenida a nivel de PRS mediante los descriptores de estructura, hidrodinámica y transferencia de calor fue transferida al modelo pseudo-heterogéneo del reactor de lecho empacado donde tuvo lugar la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-E) sobre un catalizador a base de vanadio. El modelo permitió simular un único tubo y un reactor multitubular con dimensiones y condiciones de interés industrial para la producción de etileno. El modelo que se desarrolló en esta investigación elucidó la deficiencia en la capacidad de predicción de los modelos convencionales reportados en la literatura, lo que se asoció con la incertidumbre que se tiene en la determinación de los descriptores estructurales y de transporte. Finalmente el modelo del reactor multitubular se utilizó para realizar la optimización a lazo abierto. Los resultados indican que el flujo másico del fluido en la camisa de enfriamiento del reactor, además de la velocidad y la temperatura de alimentación al reactor, son las variables de operación para las que el desempeño exhibe su mayor sensibilidad. Los resultados elucidan que esta tecnología es prometedora para poderse implementar a nivel industrial en un futuro.

Abstract

Prior to the present, no pseudo-continuous model has been developed to adequately describe the behavior of a non-isothermal and non-adiabatic packed bed reactor with low tube to particle ratio (d_t/d_p). The main challenges are related to the proper characterization of the hydrodynamics and heat transfer in the system. In particular, there are uncertainties in the characterization of the effective transport parameters.

In this context, this thesis focuses on the development of a pseudo-continuous model to describe the velocity, concentration, and temperature profiles within a non-isothermal and non-adiabatic packed bed reactor. To achieve this goal, the proposed methodology consists of determining the parameters through the characterization of hydrodynamics and heat transfer. This was achieved by transferring microscopic information obtained from particle resolved simulations (PRS) to macroscopic definitions of these transport parameters. The advantage of this approach is that coefficients were obtained without the need for regression analysis requiring observations or particle resolved simulations, as commonly found in the literature.

In this research, three types of effective coefficients (or descriptors) were determined: structure descriptor (void fraction), hydrodynamic descriptor (apparent permeability), and heat transfer descriptors (effective thermal conductivities and interfacial heat transfer coefficient). The main results are presented below.

Packed bed structure: The packing was artificially generated using rigid body simulations, the resultant arrangement was compared with experimental observations. The void fraction profiles calculated in the synthetic packing are consistent with those reported in the literature, showing distributions of void spaces in the axial, radial, and angular directions that impact the distribution of momentum, heat, and mass in the packed bed reactor. At the pseudo-continuous level, following an averaging approximation, the radial void fraction profile was determined, exhibiting variations from the wall to the center of the reactor. The presence of two maxima of the void fraction, located near to the wall and at the particle-particle contact at a distance of $1d_p$

from the wall, was identified, as well as two minima, one at the center of the reactor and the other at $0.5d_p$ from the reactor wall.

Hydrodynamics: Firstly, a PRS-level hydrodynamic study was carried out using the synthetically generated structure. It was found necessary to consider compressible flow to adequately describe the pressure drops and velocity profiles in the non-isothermal packed bed with a low d_t/d_p ratio. Secondly, this PRS-level information was averaged to obtain the radial velocity profiles, revealing the presence of maxima and minima that coincide with those found for the void fraction. Radial permeability profiles were also determined from the information obtained through PRS. Their determination was based on the analysis of volumetric and surface forces in the bed, using an expression proposed in terms of pressure gradients and local pressures on the particle surfaces. The apparent permeability profiles showed similar trends to those obtained using correlations available in the literature. However, the correlations showed deviations in the section near the bed wall. A pseudo-continuous model was developed to describe the hydrodynamic behavior in the bed at different flow rates by transferring both the structural and hydrodynamic descriptors from PRS to the pseudo-continuous model, successfully describing the observed pressure drops at different flows in the industrial-scale studied system. Additionally, the pseudo-continuous model described the average velocity profiles obtained from PRS. Finally, a new correlation was proposed to describe the apparent permeability in packed beds with a d_t/d_p ratio of ca. 3.

Heat transfer: During the study of heat transfer in the packed bed reactor, the influence of the packing structure and hydrodynamics was investigated. For this purpose, PRS simulations were conducted to determine the heat transfer descriptors: effective thermal conductivities and interfacial transport coefficient. The results indicated the existence of static and dynamic heat transport mechanisms that influence the magnitude of the heat transfer descriptors. It was found that the descriptors depend on the position in the bed, and their magnitude impacts the observed temperature profile. These descriptors showed values similar to those reported in the literature and, when transferred to a 2D pseudo-homogeneous model, allowed the description of temperature observations from an industrial-scale packed bed operated at different flows.

Reactor simulation: Finally, the information obtained at the PRS level using the structure, hydrodynamic, and heat transfer descriptors was transferred to the pseudo-heterogeneous model of the packed bed reactor considering the oxidative dehydrogenation of ethane (ODH-E) reaction over a vanadium-based catalyst. The model enabled the simulation of a single tube and a multitubular reactor with dimensions and conditions of industrial interest for ethylene production. The model developed in this research elucidated the unsuitable predictive capability of conventional models reported in the literature, which was associated with the uncertainty in determining the structural and transport descriptors. Finally, the multitubular reactor model was used for open-loop optimization. The results indicate that the mass flow rate of the fluid in the reactor cooling jacket, as well as the feed velocity and temperature to the reactor, are the operating variables to which the performance is most sensitive. The results demonstrate that this technology is promising for future industrial implementation.

Tabla de contenido

I	Introducción	
II	Generalidades del modelado del WCPBR	
2.1	El reactor de lecho empacado y su modelado	9
2.2	Modelos pseudo-continuos	11
2.2.1	Descriptores de transporte	15
2.2.1.1	Fracción vacía	15
2.2.1.2	Descriptores hidrodinámicos	16
2.2.1.3	Descriptores de transferencia de calor	18
2.3	Problemas en el modelado del WCPBR	22
III	Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos	
IV	Metodología	
4.1	Casos de estudio	28
4.1.1	Análisis en ausencia de reacción	28
4.1.2	Análisis con reacción	29
4.2	Modelo del reactor y los descriptores de transporte	30

V

Estructura del lecho empacado

5.1	Introducción	34
5.2	Metodología	38
5.2.1	Dinámica de cuerpo rígido	38
5.2.2	Empacado artificial del lecho	41
5.2.3	Tratamiento de la celda y soluciones numéricas	43
5.3	Resultados y discusión	48
5.3.1	Fracción vacía	48
5.4	Conclusión preliminar	54

VI

Hidrodinámica

6.1	Introducción	56
6.2	Metodología	62
6.2.1	Simulaciones de partícula resuelta	62
6.2.1.1	Fase fluida	62
6.2.2	Simulaciones pseudo-continuas	64
6.2.2.1	Ecuaciones gobernantes	64
6.2.2.2	Determinación de la permeabilidad aparente	65
6.3	Resultados y discusión	68
6.3.1	Simulaciones de partícula resuelta (PRS)	68
6.3.1.1	Caída de presión	68

6.3.1.2 Campo de velocidad	71
6.3.2 Simulaciones pseudo continuas (PCS)	75
6.3.2.1 Campo de velocidad y caída de presión	75
6.3.2.2 Fuerzas de fricción y la permeabilidad aparente	77
6.3.2.3 Trabajo de compresión	83
6.4 Conclusiones preliminares	87

VII Transferencia de calor en ausencia de reacción

7.1 Introducción	89
7.2 Metodología	93
7.2.1 Descriptores de transporte de calor	93
7.2.2 Experimentos computacionales usando PRS	94
7.2.2.1 Fluido estático	95
7.2.2.2 Fluido en movimiento	96
7.3 Resultados y discusión	98
7.3.1 Simulaciones de partícula resuelta	98
7.3.1.1 Predicción del Nusselt	98
7.3.1.2 Predicciones locales	99
7.3.2 Simulaciones pseudo-continuas	104
7.3.2.1 Descriptores de la transferencia de calor	104
7.3.2.2 Evaluación del modelo PCS-PRS frente a mediciones de temperaturas	113
7.4 Conclusiones preliminares	117

VIII	Modelado del reactor industrial	
8.1	Introducción	119
8.2	Metodología	122
8.2.1	Reactor de lecho empacado a escala industrial	122
8.2.2	Restricciones en el modelado	129
8.3	Resultados y discusión	132
8.3.1	Simulación del WCPBR con temperatura en la pared constante	132
8.3.2	Simulación del reactor multitubular a escala industrial	141
8.4	Conclusiones preliminares	147
IX	Conclusiones generales	
X	Apéndices	
A	Algoritmo de Levenberg-Marquardt	185
10.1.1	Criterios estadísticos	187
B	Solución del modelo pseudo-continuo	188
C	Método de Newton-GMRES	191

Lista de figuras

4.1	Esquema de la metodología generalizada para el desarrollo del modelo pseudo-continuo basado en PRS.	32
5.1	Representación de la celda unitaria (área con guiones rojos) empacada usando Blender™. (a) Vista lateral de una sección del lecho empacado; (b) celda unitaria extraída del lecho empacado; (c) vista frontal del lecho empacado; d) y e) fotografías mostrando la vista frontal y lateral de las partículas empacadas en el sistema experimental.	42
5.2	Esquema de malla, a) contenedor usando una malla estructurada; b) arreglo de partículas considerando los puentes (cilindros rojos); c) acercamiento mostrando la malla sobre las partículas y d) acercamiento a la malla de los contactos.	44
5.1	Efecto del número de muestras sobre los perfiles de fracción vacía considerando 10, 20, 30 y 50 subdivisiones.	49
5.2	Esquematización de la metodología basada en subdivisiones usada para obtener cantidades promedio de la fracción vacía: a) celda unitaria usada en simulaciones; b) interfaces sólido-fluido ($\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}$) contenidas dentro del volumen de promediado ($V(\mathbf{x})$); c) volumen del fluido ($V(\mathbf{x})_f$); d) volumen total ($V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x})_f + V(\mathbf{x})_s$) de una sección localizada en la posición \mathbf{x} ; y e) interface sólido-fluido en una partícula.	50
5.3	a) Perfiles de fracción vacía promedio obtenidos en función de la posición radial normalizada: $\phi = (R_t - r) / d_p$. Los resultados se obtienen usando la correlación de de Klerk (2003), el método de elementos discretos (DEM)(Yuan <i>et al.</i> , 2019), el método de cuerpo rígido (RBM) usando un código Blender (el enfoque usado en este trabajo) y un RBM usando un código Blender-Python (Blender-Python-RBM)(Partopour y Dixon, 2017). b) Vista lateral de la disposición geométrica de las partículas. c) Vista frontal de la disposición de las partículas en diferentes posiciones axiales dentro de la celda unitaria.	51
6.1	Sensibilidad de la componente axial del tensor de esfuerzos totales sobre algunas superficies de las partículas respecto al número de elementos de malla.	69

6.2	Comparación entre la caída de presión obtenida a partir de las PRS considerando condiciones de flujo compresible (PRS-C) o incompresible (PRS-I), correlaciones desarrolladas por Ergun (1952) y Einfeld y Schnitzlein (2001), y experimentación en un reactor de lecho empacado a escala industrial operado a Re_p desde 750-1750.	70
6.3	Contorno de la magnitud de la velocidad a $Re_p = 750$. Vista lateral de la celda unitaria. a) $r = 0$, b) $r = 0.5d_p$ y c) $r = 1.4d_p$. Vista frontal de la celda unitaria: d) $z = d_p$, e) $z = 4d_p$ y f) $z = 7d_p$	72
6.4	Contorno de la magnitud de la velocidad a $Re_p = 1750$. Vista lateral de la celda unitaria. a) $r = 0$, b) $r = 0.5d_p$ y c) $r = 1.4d_p$. Vista frontal de la celda unitaria: d) $z = d_p$, e) $z = 4d_p$ y f) $z = 7d_p$	72
6.5	Componente axial de la velocidad a Re_p de 1750 considerando: a) puntos estancados y retromezclado; y b) velocidades locales obtenidas a fracciones vacías altas en el lecho.	74
6.6	Evaluación de la capacidad de predicción del modelo pseudo-continuo acoplado a la correlación de Einfeld y Schnitzlein (2001) (PSCM-ES) y simulaciones de partícula resuelta (PSCM-PRS): a) Re_p 750, y b) Re_p 1750.	76
6.7	Relación entre la fracción vacía y la magnitud de la velocidad superficial con las fuerzas: a) superficiales y b) volumétricas relacionadas a las pérdidas de fricción considerando Re_p de 1750.	78
6.8	a) Permeabilidad aparente determinada a Re_p de 1750 usando: simulaciones de partícula resuelta (H_{zz} -PRS), la correlación de Fahien y Schriver (1983) (H_{zz} -FO), la correlación modificada de Fahien y Schriver (H_{zz} -FM) y la correlación de Einfeld y Schnitzlein (2001) (H_{zz} -ES); y b) perfiles de velocidad superficial promedio obtenidos de: PRS y el modelo pseudo-continuo usando H_{zz} -FM o H_{zz} -PRS.	80
6.9	a) Perfiles de velocidad promedio incluyendo o despreciando el efecto de la compresibilidad bajo condiciones no isotérmicas a diferente Re_p (750-1750). Simbolos representan flujo compresible y las líneas continuas representan flujo incompresible. (b) Perfiles de temperatura obtenidos del modelo pseudo continuo (PSCM-PRS) y promedio de simulaciones de partícula resuelta (promedio PRS) a Re_p (750-1750).	82
6.10	Perfiles de fracción vacía y densidad obtenidos a Re_p (750-1750).	83

6.11 Divergencia de la velocidad a: a) $Re_p = 750$, b) $Re_p = 1050$, c) $Re_p = 1400$ y d) $Re_p = 1750$	85
7.1 Comparación del número de Nusselt (Nu) obtenido de las PRS y a partir de las correlaciones aceptadas en literatura (Gupta <i>et al.</i> , 1974; Wakao <i>et al.</i> , 1979; Gunn, 1978) a diferentes Re_p en el rango 750-1400.	99
7.2 Efecto de las componentes de la velocidad en la transferencia de calor: a) corte del contorno de temperatura a $\phi = d_p$ que muestra una región de acercamiento representada por el cuadro punteado; b) acercamiento a la temperatura y al flux de calor conductivo; c) acercamiento a la componente radial de la velocidad y d) acercamiento a la componente axial de la velocidad.	100
7.3 Contorno de temperatura obtenido al considerar gradientes de temperatura similares a los que se pudiesen tener en la operación de un WCPBR cuando la DHO-E tiene lugar: a) $\phi = 0$, b) $\phi = d_p$ y c) perfil unidimensional obtenido en el centro del lecho.	102
7.4 Conductividad térmica efectiva axial a) Perfiles radiales obtenidas de las PRS a Re_p en el rango 750-1400 y b) comparación con correlaciones y trabajos reportados en la literatura (Dixon y Cresswell, 1986; Yagi <i>et al.</i> , 1960; Castillo-Araiza <i>et al.</i> , 2007)	106
7.5 Conductividad térmica efectiva radial. a) Perfiles radiales obtenidas de las PRS a Re_p en el rango 750 – 1400 y b) comparación de las PRS frente a correlaciones reportadas en la literatura (Castillo-Araiza <i>et al.</i> , 2007; Lopez-Isunza, 1983; Vortmeyer y Haidegger, 1991)	108
7.6 Perfiles radiales del coeficiente de transporte de calor interfacial obtenidos de PRS a Re_p en el rango de 750 a 1400.	110
7.7 Perfiles radiales del coeficiente de transporte de calor interfacial obtenidos a partir de las PRS y las correlaciones de Wakao <i>et al.</i> (1979) y Gupta <i>et al.</i> (1974) considerando. a) $Re_p = 750$ y b) $Re_p = 1400$	111
7.8 Comparación de los perfiles de la temperatura adimensional ($\bar{T} = T/T_{wall}$) obtenida en la celda unitaria considerando el promedio de PRS (PRS promedio) y el modelo pseudo continuo basado en información local (PCS-PRS) a diferentes Re_p ; a) $Re_p = 750$ y b) $Re_p = 1400$	112

7.9	Predicciones de las observaciones de temperatura (Lopez-Isunza, 1983) por el modelo pseudo-continuo basado en PRS (PCSM-PRS) y el propuesto por Che-Galicia <i>et al.</i> (2020) a $Re_p = 1400$: a) Perfil axial ($r = 0$ cm) y b) perfil radial en posiciones axiales, $z = 10$ cm, $z = 20$ cm y $z = 30$ cm.	114
7.10	Predicciones de las observaciones de temperatura usando el modelo pseudo-continuo basado en PRS (PCS-PRS) y el propuesto por Che-Galicia <i>et al.</i> (2020) para $Re_p = 1050$ (a y b) y $Re_p = 750$ (c y d): a) y c) perfil axial ($r = 0$ cm) y b) y d) perfil radial en $z = 10$ cm.	115
8.1	Diagrama de flamabilidad para la mezcla etano-oxígeno-nitrógeno a 1 atm y 25 °C tomado de Palucis <i>et al.</i> (2007)	130
8.1	Comparación de las predicciones de los perfiles axiales de temperatura en el reactor obtenidos por modelos pseudo-continuos usando las correlaciones de Zehner y Schlünder (1970) y Winterberg <i>et al.</i> (2000) (PCS-ZSW), coeficientes estimados de Che-Galicia <i>et al.</i> (2020) (PCS-CG) y el modelo basado en PRS (PCS-PRS)	133
8.2	Predicción de los perfiles axiales a Reynolds de partícula, $Re_p = 750$, $Re_p = 1050$ y $Re_p = 1400$, para a) conversión de etano y b) rendimiento a etileno.	135
8.3	Sensibilidad del reactor a variación del 20% en los parámetros de transporte y estructurales para. a) Temperatura y b) rendimiento a etileno.	137
8.4	Campos de temperatura en el reactor a $Re_p = 750$ para la fase: a) sólida y b) fluida	137
8.5	Perfiles espaciales a $Re_p = 750$ de: a) conversión de etano ($X_{C_2H_6}$), b) rendimiento al agua (R_{H_2O}) y c) rendimiento al etileno ($R_{C_2H_4}$)	139
8.6	Perfiles espaciales a $Re_p = 750$ de: a) sitios ocupados por agua (θ_{H_2O}) y b) sitios disponibles (θ_*)	140
8.7	Efecto del flujo másico del enfriante (F_c) y la velocidad de entrada (u_{in}) sobre a) temperatura máxima en el WCPBR, b) Producción anual de etileno y c) rendimiento y selectividad de etileno y conversión de etano.	144
8.8	Efecto de la temperatura (T_{in}) y velocidad de entrada (u_{in}) sobre a) la temperatura máxima en el WCPBR, b) la producción anual de etileno y c) el rendimiento y selectividad de etileno, y conversión de etano.	145

10.1 Representación de la matriz dispersa de difusión-convección 2D considerando condiciones de frontera, donde los coeficientes están indicados con colores A^W , A^S , A^P , A^N , A^E . . . 189

Lista de tablas

8.1	Parámetros y características del WCPBR a escala industrial.	125
8.2	Pasos elementales de reacción resumidos para el esquema de reacción mostrado en Ecs. (R.1-R.5).	127
8.3	Valores de los parámetros cinéticos y su correspondiente intervalo de confianza al 95% de probabilidad.	131

Lista de símbolos

Abreviaturas

BPL	Bullet physics library
DEM	Método de elementos discretos
DHO-E	Deshidrogenación oxidativa de etano
FM	Correlación de Fahien y Schriver (1983)
PCS	Simulaciones pseudo-continuas
PCS-PRS	Simulaciones pseudo-continuas basadas en información PRS
PCSM-ES	Modelo pseudo-continuo basado correlaciones de Einfeld y Schnitzlein (2001)
PCSM-PRS	Modelo pseudo-continuo basado en simulaciones de partícula resuelta
PRS	Simulaciones de partícula resuelta
PRS-C	Simulaciones de partícula resuelta considerando compresibilidad
PRS-C	Simulaciones de partícula resuelta considerando incompresibilidad
RBD	Dinámica de cuerpo rígido
WCPBR	Reactor de lecho empacado enfriado por la pared

Letras griegas

ρ_s	Densidad del lecho, $\text{kg}_{\text{cat}} \text{m}_r^{-3}$
α	Coefficiente de Ergun
β	Coefficiente de Ergun
ΔH_i^0	Entalpía estándar de adsorción para el componente i , $\text{J} (\text{mol})^{-1}$
ΔH_i^{rxn}	Entalpía de reacción, $\text{J} \text{mol}^{-1}$
Δp	Diferencia de presión, Pa
ΔS_i^0	Entropía estándar de adsorción para el componente i , $\text{J} (\text{mol K})^{-1}$
ε_m	Fracción vacía promedio
κ	Viscosidad del bulk o segunda viscosidad, $\text{kg}_f (\text{m}_r \text{s})^{-1}$
$\langle \rho \rangle^f$	Densidad intrínseca o intersticial promedio, $\text{kg}_f \text{m}_r^{-3}$
μ_d	Coefficiente de fricción dinámico
μ_f	Viscosidad del fluido, $\text{kg}_f (\text{m}_r \text{s})^{-1}$
$\nu_{n,i}$	Coefficientes estequiométricos del compuesto i en la reacción n
ϕ	Posición radial normalizada, $\phi = \frac{R_t - r}{d_p}$
ρ_f	Densidad del fluido, $\text{kg}_f \text{m}_f^{-3}$
ρ_s	Densidad del sólido, $\text{kg}_s \text{m}_s^{-3}$
Θ	Fracción de sitios

Coefficientes Fisicos

\hat{A}_n	Logaritmo natural del factor
-------------	------------------------------

	preexponencial de la reacción n , $\text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}h)^{-1}$		de masa, $\text{m}_f^3 (\text{m}_s \text{s})^{-1}$
$E_{A,n}$	Energía de activación de la reacción n , $\text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	K_i	Constante de equilibrio de adsorción del componente i , $\text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}h)^{-1}$
$C_{p,c}$	Capacidad térmica a presión constante de la sal fundida, $\text{J} (\text{kg}_s$ $\text{K})^{-1}$	k_n	Constante de velocidad de la reacción n , $\text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}h)^{-1}$
$C_{p,f}$	Capacidad térmica del fluido a presión constante, $\text{J} (\text{kg}_f \text{K})^{-1}$	k_s	Conductividad térmica del sólido, W $(\text{m}_r \text{K})^{-1}$
$C_{p,s}$	Capacidad térmica del sólido a presión constante, $\text{J} (\text{kg}_s \text{K})^{-1}$	$k_{\text{eff},r}$	Conductividad térmica radial efectiva obtenida de PRS, $\text{W} (\text{m}_r \text{K})^{-1}$
D_r^e	Coefficiente radial de dispersión de masa, $\text{m}_r^2 \text{s}^{-1}$	$k_{\text{eff},z}$	Conductividad térmica axial efectiva obtenida de PRS, $\text{W} (\text{m}_r \text{K})^{-1}$
D_z^e	Coefficiente axial de dispersión de masa, $\text{m}_r^2 \text{s}^{-1}$	$k_{e,r}$	Conductividad térmica radial efectiva, $\text{W} (\text{m}_r \text{K})^{-1}$
$F_{m,c}$	Flujo másico de enfriante, kgs^{-1}	$k_{e,z}$	Conductividad térmica axial efectiva, $\text{W} (\text{m}_r \text{K})^{-1}$
h_G	Coefficiente de transporte interfacial de calor, $\text{W} (\text{m}_r^2 \text{K})^{-1}$	PM	Peso molecular, $\text{kg}_f \text{ kmol}_f^{-1}$
k^0	Contribución estática a la conductividad térmica efectiva, W $(\text{m}_r \text{K})^{-1}$	R	Constante universal de los gases, J $(\text{mol}_f \text{K})^{-1}$
k^d	Contribución dinámica a la conductividad térmica efectiva, W $(\text{m}_r \text{K})^{-1}$	R_{air}	Constante específica del gas para el aire, R/PM
k_f	Conductividad térmica del fluido, W $(\text{m}_r \text{K})^{-1}$	U	Coefficiente de transporte global en la coraza, $\text{W}(\text{m}^2\text{K})^{-1}$
k_G	Coefficiente de transporte interfacial	Letras romanas	
		\bar{c}_i^f	Concentración del compuesto i en la fase gas, mol m_r^{-3}
		\bar{c}_i^s	Concentración del compuesto i en la fase sólida, mol m_r^{-3}

\bar{T}_f	Temperatura promedio del fluido, K	$f(R_t - 1)$	Función de pared para la conductividad térmica efectiva
\bar{T}_s	Temperatura promedio del sólido, K	$F_{m,c}$	Flujo másico de sal fundida en la camisa, kg s^{-1}
\bar{u}_r	Componente radial de la velocidad intrínseca promedio, $\text{m}_r \text{ s}^{-1}$	K_1	Parámetro de la correlación de Cheng y Vortmeyer (1988)
\bar{u}_z	Componente axial de la velocidad intrínseca promedio, $\text{m}_r \text{ s}^{-1}$	K_2	Parámetro de la correlación de Cheng y Vortmeyer (1988)
$\langle p \rangle^f$	Presión intrínseca o intersticial promedio, Pa	k_p	Relación entre conductividades
$\langle v_z \rangle^f$	Velocidad axial intrínseca o intersticial promedio, $\text{m}_r \text{ s}^{-1}$	K_{zz}^A	Permeabilidad aparente en las Ecs. (6.2.8), m_r^2
\mathcal{V}	Región volumétrica arbitraria	m_{pi}	Masa de la partícula i , kg
$\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}$	Área de la interfaz sólido-fluido contenida en la región macroscópica	Ma	Número de Mach
$A(\mathbf{r})$	Permeabilidad de Darcy, m_r^2	N_t	Número de tubos
A_o	Área externa del tubo, m^2	N_t	Número de tubos
a_s	Relación entre superficie externa y el volumen de partícula, m_s^{-1}	Nu	Número de Nusselt
$B(\mathbf{r})$	Permeabilidad de Darcy-Forchheimer, m_r^2	p	Presión local, Pa
$D(r)_z$	Componente z del vector de resistencias sólido-fluido $\mathbf{D}(\mathbf{r})$, $\text{kg} (\text{m}_r \text{ s})^{-2}$	p_i	Presión parcial del compuesto i , Pa
d_p	Diámetro de partícula, m_s	Pr	Número de Prandtl
d_t	Diámetro del tubo, m_r	r	Posición radial, m_r
e	Coefficiente de restitución	R_t	Radio del tubo, m_r
		Re_p	Número de Reynolds de partícula
		t	Tiempo, s
		T_c	Temperatura de la camisa de enfriamiento, K

T_f	Temperatura local del fluido, °C	$\mathbf{D}(\mathbf{r})$	Vector de resistencia sólido-fluido, kg (m _r s) ⁻²
T_{inlet}	Temperatura de entrada, °C	\mathbf{F}_i	Fuerza externa total, kg m s ⁻²
T_{wall}	Temperatura de la pared, °C	\mathbf{F}_i	Fuerzas totales, kg m s ⁻²
U	Coefficiente global de transferencia de calor, W(m ² K) ⁻¹	$\mathbf{F}_{b,i}$	Fuerza de cuerpo, kg m s ⁻²
u_0	Velocidad superficial promedio de entrada, m _r s ⁻¹	$\mathbf{F}_{i,n}$	Fuerza de contacto normal, kg m s ⁻²
$u_{z,inlet}$	Velocidad intrínseca o de entrada intersticial, m _r s ⁻¹	$\mathbf{F}_{i,t}$	Fuerza de contacto tangencial, kg m s ⁻²
$V(\mathbf{x})$	Volumen total contenido en la región macroscópica, m ³	$\mathbf{F}_{iB,n}$	Fuerza normal por colisión en la pared del fondo del contenedor, kg m s ⁻²
$V(\mathbf{x})_f$	Volumen de fluido contenido dentro de $V(\mathbf{x})$, m _f ³	$\mathbf{F}_{iB,t}$	Fuerza tangencial de fricción en la pared del fondo del contenedor, kg m s ⁻²
W_j	Factor de peso asignado a la j -ésima respuesta	$\mathbf{F}_{ik,n}$	Fuerza normal por colisión entre las partículas i y k , kg m s ⁻²
Vectores y tensores		$\mathbf{F}_{ik,t}$	Fuerza tangencial de fricción entre las partículas i y k , kg m s ⁻²
$\langle \mathbf{u} \rangle$	Vector de velocidad superficial promedio, m _f ³ (m _r ² s ¹) ⁻¹	$\mathbf{F}_{iL,n}$	Fuerza normal por colisión en las paredes laterales del contenedor, kg m s ⁻²
$\langle \mathbf{u} \rangle^f$	Vector de velocidad intrínseca o intersticial promedio, m _r s ⁻¹	$\mathbf{F}_{iL,t}$	Fuerza tangencial de fricción en las paredes laterales del contenedor, kg m s ⁻²
$\hat{\mathbf{p}}$	Vector parámetros óptimos	\mathbf{I}_i	Tensor de momento de inercia, kg m ²
\mathfrak{T}_i	Torque de la partícula, kg m ² s ⁻²	\mathbf{J}_{ik}	Vector de impulso de colisión entre las partículas i y k
$\underline{\mathbf{H}}$	Tensor de permeabilidad aparente, m _r ²		
$\underline{\mathbf{T}}$	Tensor de esfuerzos local, kg (m s ²) ⁻¹		

\mathbf{K}_{ik}	Matriz de colisión entre las partículas i y k	\mathbf{R}_i	Matriz de rotación
\mathbf{L}_i	Momento angular, $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$	$\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{t1}$	Vectores tangentes asociados a la superficie de la malla
\mathbf{n}	Vector normal	\mathbf{t}_{ik}	Vector unitario tangencial al punto de contacto entre las partículas i y k
$\mathbf{n}_{f \rightarrow s}$	Vector normal unitario dirigido hacia afuera desde la fase f hacia la fase s	\mathbf{u}	Vector de velocidad local, m s^{-1}
\mathbf{n}_{ik}	Vector unitario normal de la cara de la celda en el punto de contacto entre las partículas i y k	\mathbf{v}_{pik}	Velocidad específica de la partícula, m s^{-1}
$\mathbf{n}_{s \rightarrow f}$	Vector normal unitario dirigido hacia afuera desde la fase s hacia la fase f	\mathbf{v}_{pi}	Velocidad de la superficie de la partícula i , m s^{-1}
\mathbf{P}_i	Momento lineal, kg m s^{-1}	\mathbf{v}_{pk}	Velocidad de la superficie de la partícula k , m s^{-1}
\mathbf{p}_c	Localización del punto de contacto, m	\mathbf{x}	Vector de posición que localiza el centroide de \mathcal{V} , m
\mathbf{q}_i	Quaternion unitario		
\mathbf{r}	Vector de posición cilíndrica, m_r		



Introducción

El etileno es un componente clave en la industria química, ya que es utilizado como materia prima para la producción de una amplia variedad de compuestos químicos en diversas industrias como la cosmética, electrónica, plásticos y farmacéutica, entre otras. El etileno es el compuesto que más se produce en la industria petroquímica a nivel mundial, superando los 156 millones de toneladas en el 2021 y se prevé una tasa de crecimiento anual del 4% para el periodo 2021-2035 (Maida, 2019; Chemanalyst, 2022).

Para producir etileno, se utiliza comúnmente el proceso de craqueo térmico de naftas o etano. Este proceso es altamente endotérmico, lo que significa que se requiere energía para activar las moléculas reaccionantes, alcanzando temperaturas entre 800-1100°C (Zimmermann y Walzl, 2012; Ahchieva *et al.*, 2005; Choudhary y Mulla, 1997). Debido a la alta endotermicidad y temperatura de reacción, el craqueo térmico consume grandes cantidades de energía, oscilando entre 17-21 GJ/Ton C₂H₄ (Haribal *et al.*, 2017; Ren *et al.*, 2008; Baroi *et al.*, 2017). Además, durante el proceso se produce coque que se deposita en las paredes del reactor, reduciendo el transporte de calor y aumentando el consumo energético. La eliminación del coque requiere paros periódicos en la operación del reactor, lo que representa costos adicionales.

La separación de los productos finales del craqueo térmico es una tarea costosa y complicada, ya que el proceso alcanza conversiones de etano o naftas cercanas al 64%, y rendimientos de etileno de alrededor del 53%, lo que resulta en la presencia de una gran cantidad de subproductos (Zimmermann y Walzl, 2012). Además, el proceso de craqueo térmico genera una alta cantidad de CO₂, que oscila alrededor de 1.0–1.2 Ton CO₂/Ton C₂H₄ (Ren *et al.*, 2008). Esto representa más de 260 millones de toneladas de CO₂ emitidas anualmente a nivel mundial (casi el 0.8 %, de las emisiones totales de carbono según Friedlingstein *et al.* (2021)), lo que posiciona al craqueo térmico como uno de los procesos más contaminantes en la industria química en términos de emisiones de CO₂ a la atmósfera.

En la actualidad, los esfuerzos en la disminución de la producción de gases de efecto invernadero influye constantemente en la industria química y la encaminan a la generación de nuevas

tecnologías y/o procesos de producción que permitan transitar a sistemas que sean eficientes energéticamente y que produzcan una baja o nula generación de CO₂. Por esto, algunas de las empresas líderes en la industria petroquímica están desarrollando alternativas tecnológicas para la producción de etileno, entre estas destacan la electrificación de los hornos de craqueo (Shell, 2021), la producción de etileno directamente de CO₂ por reacciones electroquímicas (Morales-Guio *et al.*, 2018; Braskem, 2020) y mediante otras rutas catalíticas como la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-E) (Shell, 2020; Linde-Engineering, 2021). Aunque estas propuestas resultan ser atractivas, su desarrollo se encuentra limitado a las tecnologías actuales. Es decir, la electrificación del craqueador depende de la generación de energías limpias, misma que está sujeta a las condiciones climáticas y capacidad de abasto actual. Por otro lado, la implementación del proceso de reducción electroquímica de CO₂ para la producción de etileno aún requiere de grandes esfuerzos en la generación de catalizadores que sean activos y estables, así como procesos de separación y concentración de CO₂.

Por otra parte, la DHO-E es una de las rutas catalíticas que puede reducir las emisiones de CO₂ en más del 60 % y tener una mejor eficiencia energética si se diseña un catalizador apropiado. En esta reacción el etano reacciona con el oxígeno para formar etileno, agua y CO_x. La ventaja que ofrece la DHO-E sobre el craqueo térmico resulta de analizar varios puntos: (1) La DHO-E, a diferencia del craqueo térmico, se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas (300-550°C con un catalizador adecuado); (2) La naturaleza exotérmica de la reacción junto a la baja temperatura de reacción reduce la demanda energética en más de 30 % comparada con procesos de craqueo térmico (Maffia *et al.*, 2016); (3) El bajo número de reacciones y productos secundarios disminuye hasta cinco veces el uso de energía en la separación cuando se compara con el craqueo térmico (Haribal *et al.*, 2017). Si bien la DHO-E plantea un camino de transición a la descarbonización en la industria química, aún existen algunos retos que deben superarse para su implementación a escala industrial. En particular, algunos desafíos son: (i) Diseñar un catalizador activo, con conversiones de etano mayores al 60 % y selectividades hacia la formación de etileno mayores al 90 % a temperaturas de reacción menores a 500 °C (Gärtner *et al.*, 2013; Gaffney y Mason, 2017) y (ii) el diseño del reactor que permita llevar a cabo la reacción con el mejor desempeño

catalítico (Cavani *et al.*, 2007).

Algunos esfuerzos han sido enfocados en el diseño y síntesis de catalizadores para la DHO-E donde una amplia variedad de formulaciones catalíticas se ha propuesto para la producción de etileno. Algunos de estos basados en vanadio (V) y níquel (Ni) logrando conversiones de etano y selectividades a etileno prometedoras. Los catalizadores a base de V y de Ni han alcanzado selectividades a etileno mayores a 90 %. No obstante, la conversión de etano que se tiene para alcanzar esta selectividad es todavía baja (<10 %). Algunas otras propuestas de catalizadores para la DHO-E han sido presentadas en patentes (Arnold *et al.*, 2010; Mestl *et al.*, 2017; Melzer *et al.*, 2019; Valente *et al.*, 2013) en las que se obtienen conversiones entre 57-67 % y selectividades entre 62-93% usando catalizadores de óxidos mixtos basados en MoVTeNb. A la fecha estos catalizadores son los materiales catalíticos más eficientes, lo cual es atribuido a la presencia de la fase cristalina ortorrómbica M1, que es considerada la más selectiva para la producción a etileno (Valente *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2005). En particular, las especies V son los sitios activos en la activación del etano, las especies Mo mejoran la actividad catalítica de los átomos V, las especies Te están asociadas con la formación de la fase cristalina activa y selectiva M1, y las especies Nb conducen a mejorar la selectividad a etileno (Valente *et al.*, 2014; Nieto *et al.*, 2002, 2003; Botella *et al.*, 2004).

Una menor cantidad de investigaciones se han concentrado en el diseño del reactor a escala industrial (Shahrokhi y Baghmisheh, 2005; Peschel *et al.*, 2011; Fuad *et al.*, 2012). Una alternativa prometedora para alcanzar la industrialización de la DHO-E es el reactor de lecho empacado enfriado por la pared (WCPBR por sus siglas en inglés), el cual presenta una baja relación de diámetro de tubo a partícula ($d_t/d_p < 10$). Linde-Engineering (2021) presentó una planta piloto comercial para la DHO-E llamada EDHOXTM, en la que se ofrece la primera tecnología catalítica a nivel mundial para convertir etano en etileno. En este proceso el WCPBR es usado para llevar a cabo la DHO-E a temperaturas por debajo de 400 °C. No obstante el diseño de este reactor depende de una apropiada descripción microscópica de la actividad, selectividad hacia compuestos deseados y la desactivación del catalizador (Che-Galicia *et al.*, 2020; Valente *et al.*,

2014). De tal forma, que hasta el día de hoy, para su diseño se requiere del desarrollo de modelos que simulen de manera confiable el comportamiento del reactor.

Durante décadas, se han propuesto diferentes modelos para modelar el WCPBR (Carberry y White, 1969; Eigenberger y Ruppel, 2012; Lee *et al.*, 2006), sin embargo, la mayoría de ellos son modelos pseudo-continuos 1D que no tienen en cuenta las variaciones radiales en la estructura del empaque ni los diferentes mecanismos de transporte que surgen naturalmente debido a estas variaciones. Aunque estos modelos 1D son preferidos en el diseño y optimización de los WCPBR por su bajo costo computacional, sus aplicaciones están limitadas a WCPBR con $d_t/d_p \gg 10$, lo que lleva a la pérdida de información importante en cuanto a los fenómenos de transporte relevantes en sistemas con una $d_t/d_p < 10$. En particular, en los WCPBR donde ocurren reacciones altamente exotérmicas, la hidrodinámica y la transferencia de calor son los principales mecanismos de transporte que impactan tanto en el desempeño cinético del catalizador y en el comportamiento microscópico del reactor (Paterson y Carberry, 1983; Dixon, 2017, 2021). Por lo tanto, se han propuesto modelos pseudo-continuos en 2D que consideran la hidrodinámica, la transferencia de calor y masa acopladas a la cinética de la reacción para describir de manera más confiable los perfiles de velocidad, temperatura y concentración en esta clase de reactores (Delmas y Froment, 1988; Froment, 1974; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017). Sin embargo, la precisión de estas predicciones depende de una caracterización adecuada de la hidrodinámica y del transporte de calor, lo cual no se ha conseguido hasta hoy en día.

Aunque se menciona en la literatura que la hidrodinámica juega un papel importante en la descripción de los mecanismos de transporte de calor, sólo un número reducido de trabajos la consideran en su análisis (Castillo-Araiza, 2021; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017). Además, para que el modelo sea confiable, se requiere una determinación intrínseca de sus parámetros de transporte, también conocidos como descriptores de transporte. En la literatura, se han propuesto algunas metodologías que generalmente se basan en la estimación de los parámetros a partir de regresiones no lineales utilizando observaciones experimentales (Lopez-Isunza, 1983; Che-Galicia *et al.*, 2020; Castillo-Araiza y López-Isunza, 2010; Romero-Limones *et al.*, 2023) o simulaciones de

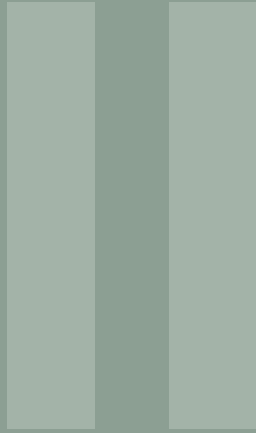
partícula resuelta (Dixon y Nijemeisland, 2001; Dixon *et al.*, 2006; Dixon y Partopour, 2020), sin embargo, hasta el momento no se ha logrado obtener certidumbre estadística en los parámetros (Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Castillo-Araiza *et al.*, 2007).

Por otro lado, la descripción adecuada de los perfiles de temperatura en el reactor de lecho empacado enfriado por la pared está sujeta a la disponibilidad de parámetros de transferencia de calor adecuados. Estos parámetros incluyen la conductividad térmica efectiva radial y axial ($k_{e,r}$, $k_{e,z}$), el coeficiente de transporte interfacial (h_G) y el coeficiente de transferencia de calor de la pared (h_w) (Romero-Limones *et al.*, 2023). Aunque se han propuesto diferentes metodologías para determinar estos parámetros, la mayoría de ellas presentan limitaciones importantes. Principalmente debido a la complejidad de la geometría del reactor, las dificultades en la medición de las temperaturas internas del reactor, la variabilidad de las propiedades térmicas de los materiales utilizados en la construcción del reactor, entre otras (Chen *et al.*, 2016; Augier *et al.*, 2010; Bey y Eigenberger, 2001; De Wasch y Froment, 1972; Dixon, 2012). Por lo que se ha optado por el uso de metodologías basadas en un análisis de regresión utilizando observaciones experimentales (Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Romero-Limones *et al.*, 2023) o datos provenientes de simulaciones de partícula resuelta (Dixon, 2017, 2021). Por lo anterior, hasta ahora los parámetros de transporte disponibles para la descripción de perfiles de temperatura continúan siendo la limitante en el desarrollo de modelos pseudo-continuos de transferencia de calor, ya sea homogéneos o heterogéneos.

En esta investigación doctoral se desarrolla un modelo pseudo-continuo del WCPBR con una baja relación d_t/d_p para la reacción de DHO-E sobre un catalizador de MoVTeNbO soportado en TiO₂ en condiciones industriales. Se eligió el catalizador de MoVTeNbO debido a que su comportamiento cinético ya ha sido caracterizado de manera adecuada (Che-Galicia *et al.*, 2014, 2015, 2020). El estudio tiene un enfoque multiescala que consiste en realizar un análisis teórico (validado con observaciones experimentales obtenidas del sistema de estudio) basado en simulaciones de partículas resueltas (PRS, por sus siglas en inglés) para caracterizar la hidrodinámica y la transferencia de calor. Las PRS se utilizan para transferir información

microscópica local al modelo pseudo-continuo del reactor a través de los descriptores de transporte, los cuales son dependientes de la posición. En concreto, se determinan los descriptores de estructura, como la fracción vacía, de hidrodinámica, como la permeabilidad aparente, y de transferencia de calor, como las componentes axial y radial de la conductividad térmica efectiva y el coeficiente de transporte de calor interfacial. El modelo pseudo-continuo del WCPBR se utiliza para simular bajo condiciones industriales el comportamiento de la DHO-E considerando uno o miles de tubos del reactor. Por un lado, el modelo pseudo-continuo se compara frente a modelos convencionales reportados en la literatura. Por otro lado, el modelo pseudo-continuo desarrollado para un tubo del reactor se extiende al considerar el diseño de la camisa de enfriamiento para simular el comportamiento de un reactor multitubular.

El documento está organizado como sigue: En el Capítulo II se presenta las generalidades sobre el modelado de un WCPBR que presentan baja relación d_r/d_p , donde se resaltan los aspectos más importantes a considerar durante su operación y simulación bajo dos enfoques principales, a escala de la partícula resuelta y pseudo-continua. En el Capítulo III se presentan los objetivos general y particulares de esta investigación. En el Capítulo IV se muestra la metodología general y los casos de estudios abordados en esta tesis. La estructura del lecho empacado es creada y analizada en el Capítulo V. El estado del arte y el estudio de la hidrodinámica y transferencia de calor son presentados en los Capítulos VI-VII, respectivamente. El modelo del WCPBR es puesto a prueba en el capítulo VIII donde se acoplan los modelos obtenidos en los capítulos previos con los modelos de transferencia de masa y cinético y se comparan con modelos reportados en literatura. Además el modelo es usado para la simulación de un reactor multitubular. Finalmente, las conclusiones generales se presentan en el capítulo IX.



Generalidades del modelado del WCPBR

2.1	El reactor de lecho empacado y su modelado	9
2.2	Modelos pseudo-continuos	11
2.2.1	Descriptores de transporte	15
2.2.1.1	Fracción vacía	15
2.2.1.2	Descriptores hidrodinámicos	16
2.2.1.3	Descriptores de transferencia de calor	18
2.3	Problemas en el modelado del WCPBR	22

2.1. El reactor de lecho empacado y su modelado

El WCPBR es considerado uno de los equipos más importante para llevar a cabo reacciones altamente exotérmicas asociadas con la producción de compuestos químicos primarios. Desde la invención del WCPBR en los 1930's por Eugène Jules Houdry (Moulij, 1993; Houdry, 1937) a la fecha, las aplicaciones de esta tecnología han ido en incremento. Algunos ejemplos son la producción de anhídrido ftálico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acroleína, anhídrido maleico y muchas otras reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos. En la actualidad, el WCPBR continúa siendo utilizado en varias aplicaciones de impacto social como lo es el tratamiento de aguas residuales (Sandhya y Swaminathan, 2006), generación y almacenamiento de energía (Palazzi *et al.*, 2002; Sun *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2011) e incluso en aplicaciones en la industria de alimentos, como la producción de edulcorantes (Neifar *et al.*, 2020), fermentaciones continuas (Nedović *et al.*, 2005) y algunas otras aplicaciones que están orientadas a extender la vida en anaquel de diversos alimentos (Brahim *et al.*, 2002).

Algunas dificultades pueden encontrarse en la operación a escala industrial del WCPBR, tales como la formación de puntos calientes, la disminución de la selectividad hacia los productos de interés, la desactivación reversible e irreversible del catalizador e incluso, en condiciones de operación severas, puede conducir a un escape térmico (también conocido como «runaway») (Lopez-Isunza, 1983; Lopez-Isunza y Kershenbaum, 1992; Castillo-Araiza y López-Isunza, 2010; Castillo-Araiza y López-Isunza, 2011; Castillo-Araiza, 2021; Marwaha y Luss, 2003). Estas situaciones pueden dificultar el desarrollo de modelos que permitan simular el comportamiento del WCPBR. Además, la presencia de puntos calientes en el reactor representa un riesgo considerable para la seguridad tanto del personal como del equipo en las reacciones en fase gas que implican combustibles y agentes oxidantes, ya que aumenta significativamente el riesgo de explosiones. En general existen dos enfoques principales de modelado de un WCPBR. Por un lado (i) las simulaciones de partícula resuelta (PRS, por sus siglas en inglés) que consideran la topología real del arreglo de partículas, y donde las ecuaciones que gobiernan el flujo de fluido, transferencia de calor y masa se resuelven en los intersticios entre las partículas (Dixon y Partopour, 2020); y

por el otro lado (ii) las simulaciones pseudo-continuas (PCS, por sus siglas en inglés) donde las fases sólida y fluida son consideradas como una o varias fases pseudo-continuas. En este enfoque no se pueden diferenciar las fronteras que delimitan ambas fases. Sin embargo, las características de estas nuevas fases pseudo-continuas son descritas a través de coeficientes o términos que contienen contribuciones de ambas fases. Los coeficientes de las PCS son nombrados en este trabajo como descriptores de transporte por su relevancia en la representación de los mecanismos de transporte presentes en el WCPBR.

Las PRS proporcionan una información detallada de la fracción vacía, velocidad, temperatura, concentración y presión con alta resolución espacial e incluso temporal en algunos casos (Dixon y Nijemeisland, 2001; Nijemeisland y Dixon, 2001; Dixon *et al.*, 2006; Karthik y Buwa, 2017). Al imponer pocas suposiciones al modelo, las PRS son una herramienta ideal para modelar un WCPBR. Sin embargo, aunque las PRS brindan una alta resolución espacial, tienen limitaciones en cuanto a la capacidad de cómputo. Cada simulación de un reactor a escala de laboratorio (10-50 cm) puede tomar semanas o incluso cientos de días de cálculo (Dixon, 2017; Wehinger *et al.*, 2015). Este alto tiempo de cómputo hace que las PRS no sean una opción viable para el diseño y la optimización de un WCPBR a nivel industrial, por lo que es necesario desarrollar modelos o esquemas de simulación de bajo costo computacional. Por otro lado, las PCS resultan atractivas para la simulación de un WCPBR debido a su bajo costo computacional, lo que las convierte en la herramienta de diseño y optimización de WCPBR más utilizada en la actualidad (Froment, 1992; Peschel *et al.*, 2011; Skoufa *et al.*, 2018; Che-Galicia *et al.*, 2020). En las siguientes secciones se profundiza en el modelado pseudo-continuo y sus limitaciones.

2.2. Modelos pseudo-continuos

En las PCS se consideran diferentes modelos para representar el comportamiento de un WCPBR, como lo exponen Froment *et al.* (1990), Andrigo *et al.* (1999) y Castillo-Araiza (2021). Estos modelos acoplan ecuaciones de velocidad de reacción, continuidad, movimiento, energía y masa. La forma y complejidad de estas ecuaciones depende del nivel de descripción y/o entendimiento que el modelador desea alcanzar. Tres formas de modelado surgen en las PCS, los modelos heterogéneos, pseudo-heterogéneos y los homogéneos. En los modelos heterogéneos se considera la descripción del transporte de masa y calor a partir de ecuaciones de conservación para la fase sólida y fluida por separado. Aquí los gradientes de concentración y de temperatura internos y externos al sólido son considerados. El modelo pseudo-heterogéneo es similar al modelo heterogéneo con la diferencia en que los gradientes de concentración y temperatura dentro del sólido se desprecian. En ambos modelos las fases son acoplados entre sí por términos de transporte interfacial. Por otro lado, en los modelos homogéneos se considera que las resistencias al transporte intrapartícula e interfacial entre el sólido y fluido son despreciables, lo que da lugar a un solo conjunto de ecuaciones que describen el transporte de momento, calor y masa en una pseudo-fase homogénea.

Los modelos de reactores pueden considerar diferentes mecanismos de transporte y reacción, dependiendo del nivel de detalle que se busca. Por ejemplo, durante la optimización del WCPBR, los modelos más utilizados son aquellos en los que se desprecia la dispersión axial de masa y se considera una velocidad constante a lo largo del radio del reactor (Rodríguez *et al.*, 2011; Skoufa *et al.*, 2018). Sin embargo, los modelos en una dimensión (1D) no consideran las características principales de esta clase de reactores, como la distribución radial de la velocidad y su impacto en la temperatura y concentración a lo largo del lecho (Eigenberger y Ruppel, 2012; Che-Galicia *et al.*, 2020), los efectos de mezcla causados por la presencia del empaque (Moghaddam *et al.*, 2019) o la presencia de zonas de flujo preferencial (Dixon y Medeiros, 2017), entre otros mecanismos de transporte. Por lo tanto, estos modelos presentan desviaciones en sus predicciones de hasta 20% cuando se utilizan para modelar un WCPBR con baja d_t/d_p (Derkx y Dixon, 1997). Esto

se debe a que, en un WCPBR con una baja relación d_t/d_p , las características geométricas del empaque son importantes. Principalmente la interacción entre partícula-pared del reactor y partícula-partícula promueven la generación de variaciones en la densidad de intersticios a lo largo del radio del WCPBR.

En lechos empacados, la topología del empaque de partículas se cuantifica a través de la fracción vacía, que indica la relación de volumen ocupado por fluido respecto al volumen total de una muestra ocupada por sólido y fluido. En un WCPBR con baja relación d_t/d_p la fracción vacía varía de manera abrupta desde la pared hasta el centro del WCPBR, creando perfiles radiales con varios máximos y mínimos (de Klerk, 2003; Suzuki *et al.*, 2008; Auwerda *et al.*, 2010). Esta variación en la estructura del arreglo de partículas genera perfiles radiales de velocidad que siguen la tendencia de la fracción vacía. Dado que la convección es un mecanismo que afecta considerablemente la transferencia de calor y masa, la presencia de perfiles radiales de velocidad puede modificar el desempeño del WCPBR al generar no solo perfiles axiales sino también radiales de temperatura y concentración que afectan el comportamiento de la reacción.

Estas características en la estructura del empaque del WCPBR se han tratado de incluir en el modelado usando perfiles de fracción vacía dependiente de la posición, $\varepsilon(r, z)$. Sin embargo, a menudo las variaciones axiales y tangenciales de la fracción vacía se consideran dentro de la variación radial, $\varepsilon(r)$. Los perfiles de fracción vacía en muchas ocasiones son aproximados por funciones exponenciales que solo capturan el efecto en la región cercana a la pared y suavizan las oscilaciones en la región cercana al centro del lecho (Winterberg *et al.*, 2000). Esto hace que se desprecie el efecto de la fracción vacía sobre la hidrodinámica en esa zona y por ende sobre el desempeño del WCPBR (Winterberg *et al.*, 2000; Cheng y Vortmeyer, 1988). Algunos otros trabajos consideran que la fracción vacía se puede describir a través de funciones que describen oscilaciones a lo largo del radio del lecho (de Klerk, 2003; Mueller, 1991). Sin embargo, la determinación de estas correlaciones no siempre se lleva a cabo a las relaciones d_t/d_p requeridas y por lo tanto son extrapoladas para su uso, generando incertidumbre en las predicciones de la fracción vacía.

Sólo un número limitado de trabajos de investigación han considerado el incluir la hidrodinámica y su efecto en la transferencia de masa, calor y reacción en el estudio de un WCPBR (Papageorgiou y Froment, 1995; Peschel *et al.*, 2011; Fuad *et al.*, 2012; Zhuang *et al.*, 2012; Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Che-Galicia *et al.*, 2020; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017). En el caso de la hidrodinámica, se ha descrito por el uso de diferentes modelos de medio efectivo en 2D basados en las contribuciones de Brinkman, Darcy y Forchheimer considerando una fracción vacía variable. En esta clase de modelos, los coeficientes asociados con los términos de Darcy y Forchheimer se reestiman a partir de datos experimentales de caída de presión o perfiles de velocidad (Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008). Asimismo, se han propuesto modelos hidrodinámicos de dos zonas que buscan disminuir los tiempos de cómputo al describir los perfiles de velocidad, introduciendo conceptos de la teoría de capa límite e incorporando efectos de turbulencia en la región cercana a la pared a través de la consideración de una viscosidad efectiva determinada a partir de datos experimentales de velocidad (Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017) o de un criterio de conservación de masa total (Gómez-Ramos *et al.*, 2019; Romero-Limonés *et al.*, 2023).

Otros modelos hidrodinámicos se basan en las ecuaciones de Navier-Stokes acopladas a las contribuciones de Darcy (1856) y Forchheimer (1901) que consideran las resistencias que ejercen las partículas al flujo del fluido. En este enfoque, las resistencias sólido-fluido son aproximadas a través de correlaciones que fueron propuestas originalmente para describir datos macroscópicos de caída de presión obtenidos en lechos empacados que presentan relaciones $d_t/d_p \gg 10$ (Ergun, 1952; Fahien y Schriver, 1983). En estas correlaciones no se incluye el efecto de la estructura en el comportamiento hidrodinámico del lecho, en su lugar se consideran fracciones vacías promedio. Por lo tanto, las variaciones radiales de las fuerzas que ejerce el sólido sobre el fluido no se consideran apropiadamente.

La mayoría de los modelos hidrodinámicos reportados en la literatura suponen la incompresibilidad del fluido, incluso cuando la mezcla reactiva se encuentra en fase gas y el reactor opera con cambios de temperatura y presión significativos como en el caso del WCPBR. Esta suposición

puede traer desviaciones en la predicción de los perfiles de velocidad (Jakobsen *et al.*, 2002; Dar *et al.*, 2021; Foumeny y Ma, 1994) y por lo tanto desviaciones en la predicción de los perfiles de temperatura y concentración.

Por otra parte, la transferencia de calor se ha descrito a través de modelos heterogéneos, pseudo-heterogéneos y homogéneos. En estos modelos, las conductividades térmicas y coeficientes de transporte interfacial de calor son los principales descriptores que permiten describir adecuadamente los perfiles de temperatura en el reactor. Estos descriptores dependen de las condiciones de flujo, geometría del catalizador, arreglo del empaque y la relación d_t/d_p . Estos descriptores han sido determinados desde distintos enfoques. Por un lado, estos descriptores se han obtenido haciendo uso de correlaciones que fueron desarrolladas bajo ciertas condiciones teóricas y experimentales específicas (Winterberg *et al.*, 2000; Yagi y Kunii, 1957; Yagi *et al.*, 1960; Schlünder, 1968; Zehner y Schlünder, 1970; Gunn, 1978; Wakao *et al.*, 1979; Gupta *et al.*, 1974) o a partir de diseños experimentales o simulaciones a nivel de PRS para el sistema de interés (Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Castillo-Araiza y López-Isunza, 2010; Moghaddam *et al.*, 2021; Dixon *et al.*, 2012). No obstante, debido al condicionamiento y suposiciones asociados con el problema de transferencia de calor, en estas aproximaciones no se ha establecido una metodología confiable que permita determinar con confianza los parámetros de transferencia de calor.

Generalmente los descriptores de transferencia de calor son considerados constantes en la dirección radial, despreciando los efectos de la topología del lecho, incluso cuando se conoce que cerca de la pared se tienen mecanismo de transporte que impactan en la predicción de los perfiles de temperatura. Para compensar lo anterior se ha considerado la existencia de resistencias interna y externa a la pared, que ha originado que se haga uso de coeficientes interfaciales de transporte de calor en la pared (Derks y Dixon, 1996, 1997). Sin embargo, algunos otros consideran que el uso de un coeficiente interno de transferencia de calor puede omitirse al considerar el efecto de la velocidad en la variación radial de la conductividad térmica efectiva (Zehner y Schlünder, 1970; Winterberg *et al.*, 2000; Cheng y Vortmeyer, 1988; Vortmeyer y Haidegger, 1991; Papageorgiou y Froment, 1995; Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Castillo-Araiza y López-Isunza, 2011). En lechos empacados con baja relación d_t/d_p se han descrito perfiles de

temperatura axiales y radiales de reactores a escala piloto cuando se consideraron los perfiles de velocidad en el modelo de transferencia de calor (Castillo-Araiza y López-Isunza, 2010; Che-Galicia *et al.*, 2015; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Che-Galicia *et al.*, 2020). No obstante, las metodologías utilizadas que se basan en diseños experimentales específicos y en un análisis de regresión, no han sido confiables para determinar sin incertidumbres los descriptores de transferencia de calor.

2.2.1 Descriptores de transporte

El éxito de los modelos pseudo-continuos para describir los perfiles de temperatura y concentración en un WCPBR a escala industrial depende de la determinación confiable de los descriptores de transporte. Por lo que estos descriptores deben determinarse de tal manera que permitan tener predicciones confiables. Para ello, diferentes metodologías y enfoques se reportan en literatura, algunas de estas son descritas en las siguientes secciones.

2.2.1.1 Fracción vacía

La caracterización de la fracción vacía de los lechos empacados se ha llevado a cabo durante las últimas cinco décadas como consecuencia de su efecto sobre la caída de presión, la permeabilidad del lecho y la transferencia de cantidad de movimiento. La fracción vacía ha sido determinada experimentalmente a lo largo de los años utilizando distintas metodologías. Roblee *et al.* (1958) estudiaron la estructura del empaque de lechos que presentan relaciones $d_t/d_p > 6$. Al empacar cilindros de cartón o esferas de corcho en un tubo, rellenaron el espacio vacío con cera fundida. Después de que la cera solidificara en los volúmenes vacíos, se cortaron secciones y la fracción ocupada por la cera se cuantificó en cada una de las secciones. Los autores identificaron la presencia de oscilaciones de la fracción vacía en la dirección radial, las cuales eran más pronunciadas en la región cercana a la pared. Otros trabajos han seguido este enfoque, generando una base de datos experimentales para perfiles de fracción vacía que a su vez han sido transferidos a correlaciones matemáticas (Benenati y Brosilow, 1962; Pillai, 1977; Mueller, 1992, 1991). Una de las correlaciones más utilizadas en la literatura para describir el perfil de fracción vacía en sistemas con baja d_t/d_p para un empaque esférico es la propuesta por de Klerk (2003) la cual

está dada por

En la región cercana a la pared del lecho:

$$\varepsilon(r) = 2.14\phi^2 - 2.53\phi + 1 \quad \text{para } \phi \leq 0.637 \quad (2.2.1)$$

En el centro del lecho:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_m + 0.29 \exp(-0.6\phi) \cos(2.3\pi(\phi - 0.16)) + 0.15 \exp(-0.9\phi) \quad \text{para } \phi > 0.637 \quad (2.2.2)$$

donde la distancia adimensional, ϕ , se define en términos del radio del tubo, R_t , y el diámetro de la partícula, d_p , de la forma $\phi = \frac{R_t - r}{d_p}$. En esta expresión, ε_b , es la fracción vacía promedio del lecho. Esta correlación es válida para sistemas presentando la relación $2 \leq d_t/d_p \leq 20$. Sin embargo, de acuerdo con los resultados presentados en de Klerk (2003) los errores relativos de esta correlación pueden llegar a ser de hasta 20% para sistemas con baja d_t/d_p . Por esta razón se han propuesto otras técnicas para determinar los perfiles de fracción vacía en lechos empacados donde se tienen variaciones significativas en la fracción vacía, las cuales hacen uso de algoritmos de empaqueo artificial tales como, el método de elemento discreto (Wehinger *et al.*, 2017), la dinámica de cuerpos rígidos (Moghaddam *et al.*, 2018a) y simulaciones de Monte Carlo (Dixon, 2017). En estas aproximaciones, la fracción vacía se determina a partir de la cuantificación del área de fluido presente en una iso-superficie establecida en el radio del empaque que promedia lo que sucede con la fracción en dirección axial y tangencial (Partopour y Dixon, 2017). En esta clase de métodos, la confiabilidad del perfil de fracción vacía depende de la precisión de los algoritmos de empaqueo artificial y de la calidad de la malla utilizada.

2.2.1.2 Descriptores hidrodinámicos

Diferentes aproximaciones han sido utilizadas para definir y cuantificar las resistencias al flujo debidas a la presencia del sólido en el lecho empacado (Whitaker, 1966, 1996; Einfeld y Schnitzlein, 2005). La ecuación de Ergun (1952) para representar las interacciones sólido-fluido ha sido la aproximación ingenieril que más se utiliza en la literatura para describir las interacciones sólido-fluido. En este enfoque se consideran contribuciones viscosas e inerciales. Las resistencias viscosas se cuantifican por la dependencia con la velocidad de flujo (ecuación de Blake-Kozeny o

Darcy), mientras que las resistencias inerciales se cuantifican por la dependencia cuadrática de la velocidad de flujo (ecuación de Burke-Plummer o Forchheimer). Por lo tanto, el acoplamiento de los términos de Darcy y Forchheimer permite la determinación de la caída de presión o la caracterización de las interacciones sólido-fluido en un lecho empacado. La ecuación de Ergun establece

$$\frac{\Delta p}{L} = F_z(r) = \frac{\mu_f \alpha (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \bar{u}_z + \frac{\rho_f \beta (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \bar{u}_z^2 \quad (2.2.3)$$

En esta ecuación los valores de α y β son específicos para cada lecho empacado y su magnitud depende de las propiedades de la estructura del empaque, incluyendo la fracción vacía y permeabilidad. Los coeficientes α y β han sido re-estimados con el objetivo de representar los efectos de las zonas de alta fracción vacía en la caída de presión en un lecho empacado con baja d_t/d_p . De hecho, varios investigadores han abordado el efecto de la pared sobre la caída de presión en lechos con baja d_t/d_p , lo que ha dado como resultado correlaciones como las propuestas por Einfeld y Schnitzlein (2001), Reichelt (1972) y Di Felice y Gibilaro (2004). Una de las correlaciones más robusta para determinar la caída de presión en lechos empacados fue la propuesta por Einfeld y Schnitzlein (2001), quienes presentaron una revisión exhaustiva sobre el efecto de pared en la caída de presión en lechos empacados, considerando una base de datos de miles de experimentos de 24 estudios publicados (Reichelt, 1972).

Los valores originales de Ergun para los coeficientes α y β fueron estimados a partir de datos de caída de presión obtenidos en lechos empacados con $d_t/d_p \gg 8$, obteniendo valores de $\alpha = 150$ y $\beta = 1.75$. Sin embargo, estos coeficientes no han sido adecuados para describir caídas de presión o para cuantificar las interacciones sólido-fluido cuando se estudian lechos empacados que presentan $d_t/d_p < 8$. Aunado a esto, durante la solución de las de Navier-Stokes acopladas a la ecuación de Ergun, se han encontrado predicciones erróneas de la velocidad en la región cercana a la pared, esto es consecuencia de una inadecuada cuantificación de las resistencias generadas por las partículas y la pared al paso del fluido. Lo anterior se ha resuelto con la re-estimación de los coeficientes α y β (Einfeld y Schnitzlein, 2001; Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Cheng, 2011; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Gómez-Ramos *et al.*, 2019), mediante la propuesta de otras metodologías que han permitido predecir de manera confiable las interacciones sólido-fluido. En este sentido, algunas propuestas reportadas en

literatura usan las PRS para cuantificar las resistencias sólido-fluido a partir de los datos de caída de presión macroscópicos, lo que les ha permitido determinar la permeabilidad efectiva del lecho (Dixon, 2017).

2.2.1.3 Descriptores de transferencia de calor

En un gran número de publicaciones se ha estudiado la transferencia de calor en un WCPBR, sin embargo actualmente no se tiene una metodología confiable para describir los perfiles de temperatura en este sistema de reacción. Esto se ha asociado con la inadecuada consideración de la hidrodinámica y su impacto en los mecanismos de transferencia de calor y masa que tienen lugar en el interior del reactor, y a las metodologías utilizadas para la determinación de los descriptores correspondientes: conductividad térmica efectiva radial y axial, y coeficientes de transferencia de calor interfacial (Papageorgiou y Froment, 1995; Castillo-Araiza y López-Isunza, 2010; Daszkowski y Eigenberger, 1992).

Las principales correlaciones reportadas en la literatura (Yagi y Kunii, 1957; Yagi *et al.*, 1960; Wakao *et al.*, 1979; Schlünder, 1968; Specchia *et al.*, 1980; Dixon *et al.*, 2013) consideran que la conductividad térmica efectiva depende de dos contribuciones: estática (k^0) y dinámica (k^d). La contribución estática se asocia con tres mecanismos: (1) conducción a través de las partículas; (2) conducción a través del área de contacto entre partículas; (3) conducción a través de la fase fluida estancada. Mientras que la contribución dinámica se asocia con mecanismos de mezclado que son el resultado del movimiento del fluido (Kulkarni y Doraiswamy, 1980). Lo anterior queda expresado como

$$k_{eff} = k^0 + k^d \quad (2.2.4)$$

La mayoría de las correlaciones se han desarrollado para calcular un valor efectivo para k_{eff} , de tal forma que hacen uso de una fracción vacía promedio y una velocidad superficial a la entrada del lecho; mientras que un número reducido de estas correlaciones han considerado las variaciones radiales de la fracción vacía y de la velocidad intersticial (Van Antwerpen *et al.*, 2010; Dixon *et al.*, 2013; Romero-Limones *et al.*, 2023). Debido a las incertidumbres teóricas y experimentales en la determinación de k_{eff} , sus valores están en magnitudes que no son posibles

desde un punto de vista fenomenológico, lo cual ha conducido a una no adecuada de los perfiles de temperatura en un WCPBR (Paterson y Carberry, 1983; Dixon, 1978; Dixon y Cresswell, 1986). La aproximación que más se utiliza en la literatura para predecir la contribución estática tiene una estructura como la reportada por Zehner y Schlünder (1970), la cual hace uso de una celda unitaria y las conductividades térmicas del fluido (k_f) y del sólido (k_s) así como de una fracción vacía promedio del lecho (ε_m). Esta correlación se expresa como

$$k^0 = k_f \left[1 - \sqrt{1 - \varepsilon_m} + \frac{2\sqrt{1 - \varepsilon_m}}{N - M} \left(\frac{Z}{(N - M)^2} \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \left(\frac{k_p}{Z} \right) - \frac{Z + 1}{2} - \frac{Z - 1}{N - M} \right) \right] \quad (2.2.5)$$

donde $k_p = \frac{k_s}{k_f}$ y $N - M = 1 - \frac{Z}{k_p}$ para $Z = 1.25 \left(\frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \right)^{\frac{10}{9}}$. Esta ecuación se ha modificado para determinar la conductividad térmica efectiva estática como una función de la fracción vacía radial, $k^0(r)$, (Vortmeyer y Haidegger, 1991; Papageorgiou y Froment, 1995; Winterberg *et al.*, 2000). Para esto sólo se reemplazó la fracción vacía promedio (ε_m) por la fracción vacía radial ($\varepsilon(r)$) (Winterberg *et al.*, 2000; Dixon *et al.*, 2013). Sin embargo, esto no ha garantizado que la correlación de Zehner y Schlünder (1970) funcione a nivel microscópico para describir el comportamiento de los perfiles de temperatura en un lecho empacado.

Por otra parte, la representación de los mecanismos que contribuyen a la parte dinámica de la conductividad térmica efectiva (k_d) considera correlaciones con una estructura como la propuesta por Cheng y Vortmeyer (1988), la cual se define como

$$k^d = K_1 Re_p Pr \frac{u_z(r)}{u_0} f(R_t - r) \quad (2.2.6)$$

donde se considera que la principal contribución de los mecanismos dinámicos se encuentran localizados cerca de la pared del lecho a través de una función $f(R_t - r)$, la cual se define de la siguiente forma

$$f(R_t - r) = \begin{cases} \frac{R_t - r}{K_2 d_p} & \text{para } 0 \leq (R_t - r) \leq K_2 d_p \\ 1 & \text{para } K_2 d_p < (R_t - r) \end{cases} \quad (2.2.7)$$

Esta correlación se ha derivado para lechos empacados rectangulares que presentan un rango $8 < d_t/d_p < 15$, donde la fracción vacía ha sido determinada a partir de correlaciones exponenciales,

como lo muestran Vortmeyer y Haidegger (1991) y Winterberg *et al.* (2000). Estas situaciones restringen su aplicación a un WCPBR con baja d_t/d_p . De tal forma que los coeficientes K_1 y K_2 deben ser re-estimados o en su caso $f(R_t - r)$ debe modificarse. Por otro lado, durante la operación de un WCPBR, las temperaturas en el sólido y el fluido presentan diferencias significativas como consecuencia de resistencias al transporte interfacial. En esta situación, el equilibrio térmico local no tiene lugar. Esto conduce al desarrollo de un modelo heterogéneo o pseudo-heterogéneo que hace uso de ecuaciones gobernantes para las fases sólida y fluida, de tal forma que el parámetro que caracteriza el transporte interfacial entre el sólido y el fluido es el coeficiente de transferencia de calor interfacial (h_G). Por su definición a partir de la teoría de la capa limite, h_G depende de la geometría de las partículas, la estructura del empaque y el régimen de flujo, por lo que su determinación generalmente ha sido complicada. En la literatura se han propuesto algunas correlaciones que buscan describir la transferencia de calor en la interfase sólido-fluido. Su desarrollo se basa normalmente en el ajuste de observaciones de temperatura con modelos de transferencia de calor pseudo-continuos (Kunii y Suzuki, 1967; Cybulski *et al.*, 1997). Esta metodología hace uso de mediciones invasivas y dependen del modelo pseudo-continuo utilizado, de tal forma que se pueden tener determinaciones de h_G con desviaciones considerables. Entre las correlaciones que se tienen para determinar h_G , se tienen las siguientes:

Wakao *et al.* (1979)

$$Nu = 2 + 1.1Re_p^{0.6}Pr^{1/3} \quad \text{para } Re_p \text{ } 15 - 500 \quad (2.2.8)$$

Gupta *et al.* (1974)

$$Nu = \frac{Pr^{1/3}Re_p}{\varepsilon_m} \left(0.0108 + \frac{0.929}{Re_p^{0.58} - 0.483} \right) \quad \text{para } Re_p \text{ } 10 - 10000 \quad (2.2.9)$$

Gunn (1978)

$$Nu = (7 - 10\varepsilon_m + 5\varepsilon_m^2)(1 + 0.7Re_p^{0.2}Pr^{1/3}) + (1.33 - 2.4\varepsilon_m + 1.2\varepsilon_m^2)Re_p^{0.7}Pr^{1/3} \quad (2.2.10)$$

donde algunas de ellas consideran una contribución estática y dinámica. La determinación de h_G hace uso de una fracción vacía promedio y la velocidad superficial a la entrada del lecho. Estas suposiciones pueden resultar en una limitante para su aplicación en un WCPBR con baja

d_t/d_p donde la fracción vacía y la velocidad intersticial son una función de la estructura del lecho.

2.3. Problemas en el modelado del WCPBR

A pesar de todas las investigaciones que se han realizado durante décadas, en la actualidad, el modelado de un WCPBR continua generando retos importantes, tales como:

a) Estructura del empaque

1. Existen diferentes correlaciones que describen la variación radial de la fracción vacía (de Klerk, 2003; Mueller, 1991; Benenati y Brosilow, 1962). Sin embargo, en un WCPBR con baja relación d_t/d_p estas correlaciones pueden representar erróneamente la estructura del lecho (Moghaddam *et al.*, 2018b), situación que puede llevar a malas predicciones de los fenómenos de transporte y cinéticos en el comportamiento del WCPBR. Por lo que se deben mejorar las aproximaciones para la caracterización del arreglo del empaque.

b) Hidrodinámica

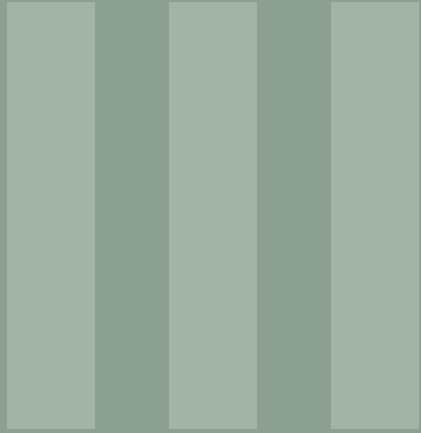
1. Se tiene incertidumbre en la determinación de las resistencias al movimiento del fluido causadas por el empaque (Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Gómez-Ramos *et al.*, 2019; Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Bey y Eigenberger, 1997).
2. Las correlaciones disponibles para describir las contribuciones viscosas e inerciales de los modelos hidrodinámicos son determinadas a partir de datos macroscópicos de caída de presión, despreciando las variaciones en la estructura radial del lecho (Ergun, 1952; Einfeld y Schnitzlein, 2001; Dixon, 2023; Fahien y Schriver, 1983; Du Plessis *et al.*, 1994; Erdim *et al.*, 2015).
3. Las correlaciones mas usadas para describir perfiles de velocidad en lechos empacados incluyen términos que consideran efectos de la pared del tubo. Los coeficientes de estos términos son determinados considerando un amplio rango de relaciones d_t/d_p y Re_p , pero continúan despreciando las variaciones radiales del empaque (Erdim *et al.*, 2015).

c) Transferencia de calor

1. Hay incertidumbre en la contribución de los coeficientes que describen las resistencias al transporte de calor en el reactor de lecho empacado. Principalmente porque las

resistencias al transporte de calor presentes en la región cercana a la pared se agrupan en el coeficiente de pared h_w , el cual busca considerar las limitaciones al transporte por la presencia de capas límite en la región interna y externa de la pared (Romero-Limones *et al.*, 2023).

2. Los coeficientes de transporte de energía se determinan normalmente considerando el enfoque de flujo pistón y rara vez consideran la dinámica de fluidos. Además estos coeficientes son determinados de ajustes de observaciones experimentales en ausencia de reacción bajo situaciones que involucran alta correlación estadística entre la conductividad efectiva radial y el coeficiente de transferencia de calor en la pared (Yagi y Kunii, 1957; Vortmeyer y Adam, 1984; Castillo-Araiza *et al.*, 2007).
3. La mayoría de las correlaciones disponibles en literatura para determinar la conductividad térmica axial y radial han sido determinadas para sistemas que presentan relaciones $d_t/d_p > 10$ y después extendidas para su uso en lechos empacados con $d_t/d_p < 10$ (Zehner y Schlünder, 1970; Schertz y Bischoff, 1969; Dixon, 1978).



Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos

Planteamiento del problema

El modelado de un WCPBR ha sido abordado desde diversas perspectivas, siguiendo enfoques como el utilizado en el Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos aplicada a Sistemas Químicos y Biológicos (LIRC, por sus siglas en inglés), que puede ser revisado en los trabajos de Che-Galicia *et al.* (2020); Aparicio-Mauricio *et al.* (2017); Castillo-Araiza y López-Isunza (2011); Castillo-Araiza y López-Isunza (2010); Castillo-Araiza *et al.* (2007); Castillo-Araiza y Lopez-Isunza (2008), Romero-Limones *et al.* (2023); Alvarado-Camacho *et al.* (2022), así como otros discutidos previamente en este escrito. Sin embargo, persiste la incertidumbre respecto a la confiabilidad de los descriptores utilizados para caracterizar la estructura y el transporte de cantidad de movimiento y energía en estos sistemas. Esta incertidumbre aumenta especialmente cuando los descriptores son determinados mediante la aplicación de métodos de regresión a datos experimentales y se omiten restricciones fenomenológicas y estadísticas relevantes.

En este trabajo, se propone una metodología que aborda esta problemática al presentar una manera de determinar los diferentes descriptores empleados en el modelado de un WCPBR, particularmente cuando se trata de sistemas con una baja relación d_t/d_p . Esta metodología tiene como objetivo reducir las incertidumbres asociadas con los descriptores estructurales y de transporte, permitiendo así mejorar la precisión y confiabilidad de los modelos utilizados en el estudio y diseño del WCPBR. La metodología consiste en determinar los parámetros que caracterizan la hidrodinámica y la transferencia de calor, trasladando la información microscópica obtenida a partir de PRS a definiciones macroscópicas de estos parámetros de transporte. La ventaja de esta propuesta es que se pueden obtener coeficientes sin la necesidad de realizar un análisis de regresión que requiere observaciones o simulaciones de partícula resuelta, como es comúnmente reportado en la literatura.

Hipótesis

El análisis multiescala de la hidrodinámica y la transferencia de calor en el WCPBR permitirá avanzar en el desarrollo de modelos pseudo-continuos, así como en la determinación de los descriptores de transporte a partir de la incorporación de información obtenida de simulaciones

de partícula resuelta. Este enfoque permitirá una mejor caracterización de los perfiles de velocidad y temperatura en dichos sistemas, aspecto fundamental en el diseño a nivel industrial del WCPBR.

Objetivos

General

Evaluar el comportamiento multiescala de un reactor catalítico industrial de lecho empacado enfriado por la pared que presenta una baja relación de d_t/d_p y donde tiene lugar la DHO-E sobre un catalizador a base de MoVTeNbO a partir del desarrollo de un modelo pseudo-continuo que incorpora información a nivel de partícula resuelta de la hidrodinámica y transferencia de calor en los descriptores de transporte.

Particulares

1. Analizar la estructura del empaque dentro del reactor industrial.
2. Analizar a nivel de partícula resuelta la hidrodinámica y la transferencia de calor que tiene lugar en el WCPBR.
3. Determinar los descriptores de hidrodinámica y transferencia de calor a partir de la información de simulaciones de partícula resuelta.
4. Analizar el comportamiento de un reactor industrial a partir de PCS que hacen uso de los descriptores de transporte obtenidos de PRS.

IV

Metodología

4.1 Casos de estudio	28
4.1.1 Análisis en ausencia de reacción	28
4.1.2 Análisis con reacción	29
4.2 Modelo del reactor y los descriptores de transporte	30

4.1. Casos de estudio

Se consideran dos casos de estudio con el objetivo de determinar, validar y evaluar el modelo que se desarrolla para el WCPBR donde tiene lugar la DHO-E sobre un catalizador a base de vanadio empacado con partículas esféricas no porosas.

En el primer caso de estudio se considera un único tubo empacado de donde se tienen observaciones experimentales en ausencia de reacción a escala piloto que permiten la determinación de los descriptores de estructura y transporte a partir de un análisis multiescala. En el segundo caso de estudio, se considera el modelado pseudo-continuo de un WCPBR considerando un sólo tubo y un sistema multitubular a escala industrial con el objetivo de analizar su comportamiento mediante un estudio de sensibilidad paramétrica. La aproximación que se sigue en esta investigación se compara con aquéllas desarrolladas en la literatura siguiendo metodologías convencionales.

4.1.1 Análisis en ausencia de reacción

Se utilizó un tubo de 2.50 cm y 260 cm de longitud como sistema de estudio que se utilizó para investigar los descriptores de transporte de estructura, hidrodinámica y transferencia de calor. El tubo está empacado con partículas no porosas a base de TiO_2 que tienen un diámetro de 0.82 cm, el d_t/d_p es igual a 3.048 y la fracción vacía del lecho promedio es 0.48.

Durante la realización de los experimentos, el lecho se mantuvo sumergido en un baño agitado de sales fundidas (mezcla de 59 % peso de nitrato de potasio y 41 % peso de nitrato de sodio) que permitió controlar la temperatura del lecho. Algunos otros datos sobre el sistema experimental pueden encontrarse en Lopez-Isunza (1983). En este lecho empacado a escala industrial, se obtuvieron observaciones de caída de presión en los que se alimentó aire a flujos volumétricos de $2 \text{ N m}^3\text{h}^{-1}$ ($Re_p = 750$), $3 \text{ N m}^3\text{h}^{-1}$ ($Re_p = 1050$), $4 \text{ N m}^3\text{h}^{-1}$ ($Re_p = 1400$) y $5 \text{ N m}^3\text{h}^{-1}$ ($Re_p = 1750$). Asimismo, a estos flujos volumétricos, se tienen mediciones de temperatura tanto en el sistema de enfriamiento compuesto por las sales fundidas y en el interior del lecho en las direcciones axial y radial.

4.1.2 Análisis con reacción

Se realizaron dos tipos de simulaciones para llevar a cabo el estudio de sensibilidad paramétrica en condiciones de reacción. En el primer escenario, se empleó un reactor a escala piloto que consiste en un solo tubo con dimensiones de 2.50 cm de diámetro y 260 cm de longitud. En este caso, se utilizó un sistema de enfriamiento que consta de un baño agitado de sales fundidas. En el segundo escenario, se consideró un reactor compuesto por 10,000 tubos, cada uno con un diámetro de 2.50 cm y una longitud de 10 m. En este caso, todos los tubos están envueltos por una camisa de enfriamiento a través de la cual fluye sal fundida. Las dimensiones y características de este reactor multitubular se definieron siguiendo el enfoque de diseño propuesto por

4.2. Modelo del reactor y los descriptores de transporte

A continuación se presenta el modelo del WCPBR y la metodología que se propone para la determinación de los descriptores. De acuerdo a las características estructurales y condiciones de operación del WCPBR, se propone un modelo pseudo-heterogéneo 2D que consiste en las siguientes ecuaciones gobernantes:

Conservación de masa total

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \frac{\partial (\varepsilon(r) \rho_f \bar{u}_r)}{\partial r} + \varepsilon(r) \rho_f \frac{\bar{u}_r}{r} + \varepsilon(r) \frac{\partial (\rho_f \bar{u}_z)}{\partial z} = 0 \quad (4.2.1a)$$

Hidrodinámica: componente z de la velocidad

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) \frac{\partial \rho_f \bar{u}_z}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial r \rho_f \varepsilon(r) \bar{u}_r \bar{u}_z}{\partial r} + \varepsilon(r) \frac{\partial \rho_f \bar{u}_z \bar{u}_z}{\partial z} = \\ -\varepsilon(r) \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} + \nabla \cdot (\varepsilon(r) \mu_f \nabla \bar{\mathbf{u}}) + \Phi_z - F_z(r) + \rho_f g_z \end{aligned} \quad (4.2.1b)$$

Componente r de la velocidad

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) \frac{\partial \rho_f \bar{u}_r}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial r \rho_f \varepsilon(r) \bar{u}_r \bar{u}_r}{\partial r} + \varepsilon(r) \frac{\partial \rho_f \bar{u}_r \bar{u}_z}{\partial z} = \\ -\frac{\partial \varepsilon(r) \bar{p}}{\partial r} + \nabla \cdot (\varepsilon(r) \mu_f \nabla \bar{\mathbf{u}}) + \Phi_r - F_r(r) + \rho_f g_r \end{aligned} \quad (4.2.1c)$$

con los términos viscosos para flujo compresible Φ_z y Φ_r definidos como

$$\Phi_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \varepsilon(r) \mu_f \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right) - \frac{1}{3} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(r) \mu_f \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right) - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(r) \mu_f \frac{\partial r \bar{u}_r}{\partial r} \right) \right] \quad (4.2.1d)$$

$$\Phi_r = \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(r) \mu_f \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial r} \right) + \frac{2}{3r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \varepsilon(r) \mu_f \left(\frac{3}{2} \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial r} - \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right) - \varepsilon(r) \mu_f \frac{\partial (r \bar{u}_r)}{\partial r} \right] \quad (4.2.1e)$$

Transferencia de calor en el fluido

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) \rho_f C_{p_f} \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial t} + \varepsilon(r) \rho_f C_{p_f} \left(\bar{u}_z \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial z} + \bar{u}_r \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z^e(r) \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial z} \right) + \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_r^e(r) \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon(r)) h_G(r) a_s (\bar{T}^s - \bar{T}^f) \end{aligned} \quad (4.2.1f)$$

Transferencia de calor en el sólido

$$(1 - \varepsilon(r)) \rho_s C_{p_s} \frac{\partial \bar{T}^s}{\partial t} = (1 - \varepsilon(r)) h_G(r) a_s (\bar{T}^f - \bar{T}^s) + \rho_s \sum_i (-\Delta H_i^{rxn}) r_i \quad (4.2.1g)$$

Transferencia de masa en el fluido

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial t} + \varepsilon(r) \left(\bar{u}_z \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} + \bar{u}_r \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z^e(r) \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} \right) + \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left(r D_r^e(r) \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon(r)) k_G(r) a_s (\bar{c}_i^s - \bar{c}_i^f) \end{aligned} \quad (4.2.1h)$$

Transferencia de masa en el sólido

$$(1 - \varepsilon(r)) \frac{\partial \bar{c}_i^s}{\partial t} = (1 - \varepsilon(r)) k_G(r) a_s (\bar{c}_i^f - \bar{c}_i^s) + \rho_s \sum_n v_{n,i} r_n \quad (4.2.1i)$$

donde $\varepsilon(r)$ es la fracción vacía, $F(r)_z$ caracteriza las resistencias al flujo debidas a la presencia de partículas sólidas, $k_z^e(r)$ y k_r^e son las conductividades térmica efectivas axial y radial, respectivamente. $h_G(r)$ es el coeficiente interfacial de transferencia de calor, $k_G(r)$ es el coeficiente interfacial de transferencia de masa, $D_z^e(r)$ y $D_r^e(r)$ son los coeficientes de dispersión de masa axial y radial, respectivamente. A menudo en literatura el tercer término del lado derecho de la Ec. (4.2.1b) se desprecia argumentando que los cambios de volumen del fluido a lo largo del reactor son despreciables.

A diferencia de lo reportado en literatura, en este trabajo los descriptores $\varepsilon(r)$, $F(r)_z$, $k_z^e(r)$, k_r^e y $h_G(r)$ se determinan a partir del uso de información obtenida de las PRS. La Figura 4.1 muestra la metodología seguida para el desarrollo del modelo del WCPBR.

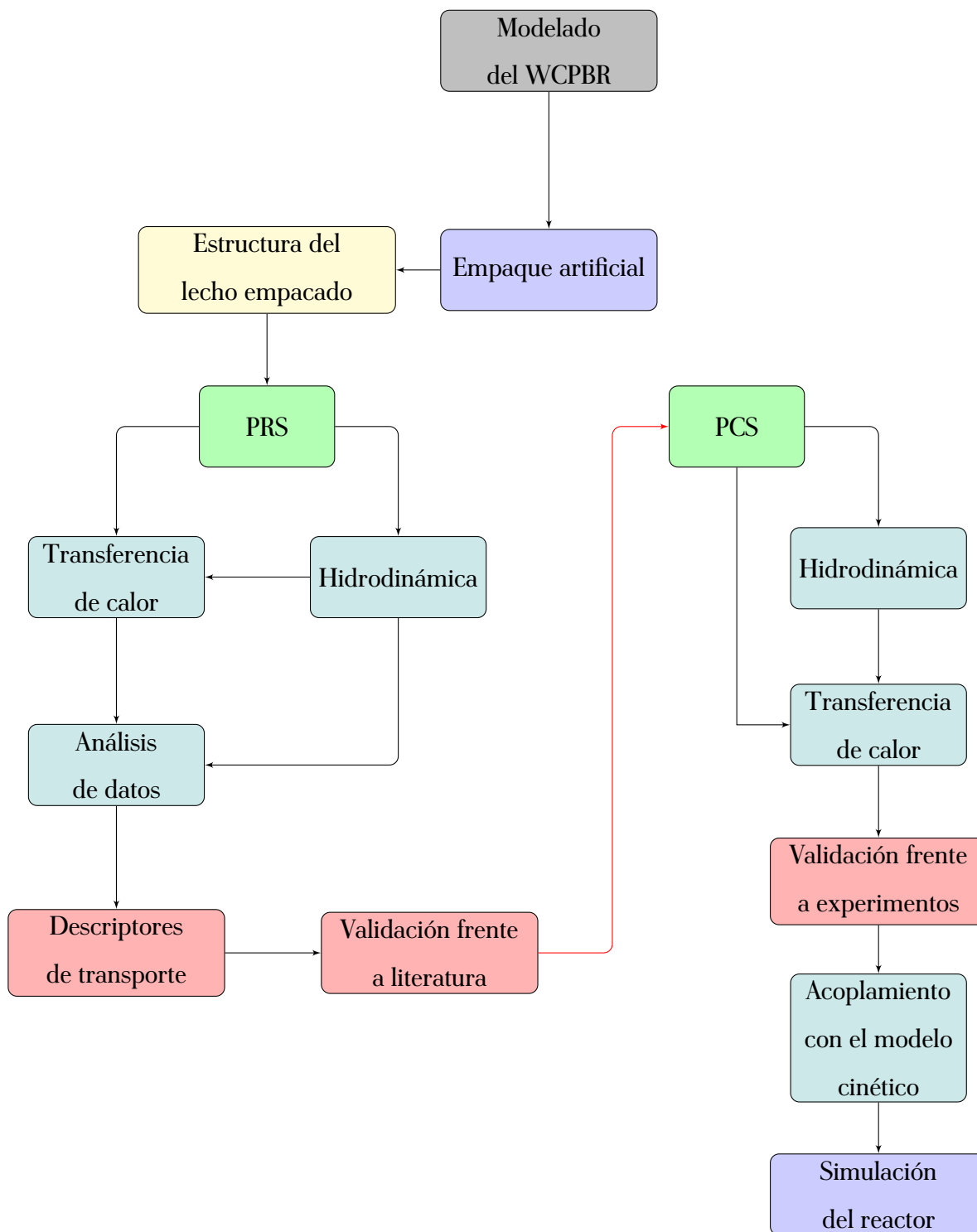


Figura 4.1: Esquema de la metodología generalizada para el desarrollo del modelo pseudo-continuo basado en PRS.



Estructura del lecho empacado

5.1	Introducción	34
5.2	Metodología	38
5.2.1	Dinámica de cuerpo rígido	38
5.2.2	Empacado artificial del lecho	41
5.2.3	Tratamiento de la celda y soluciones numéricas	43
5.3	Resultados y discusión	48
5.3.1	Fracción vacía	48
5.4	Conclusión preliminar	54

5.1. Introducción

El primer requisito para llevar a cabo las PRS es la generación apropiada de la representación geométrica de la estructura del empaque. Esto se debe principalmente a que la estructura del empaque tiene influencia directa en el comportamiento del WCPBR. Aquí la principal motivación para capturar con precisión la topología de los espacios vacíos es la influencia de la distribución de éstos sobre la hidrodinámica, la transferencia de calor, la transferencia de masa y la cinética. Por esta razón, la morfología del lecho empacado requiere ser lo más realista posible para llevar a cabo las PRS de manera confiable.

Diferentes métodos han sido utilizados para describir la morfología del empaque del WCPBR. Entre ellos resalta el uso de métodos de resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés) (Montillet y Le Coq, 2001; Sederman *et al.*, 2001; Sharma *et al.*, 2001; Baker *et al.*, 2011), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), tomografía computarizada de rayos-X (CT, por sus siglas en inglés) (Akolkar y Petrasch, 2012; Johnson *et al.*, 2017) u otros métodos similares.

Si bien estos procedimientos tienen un mérito en la precisión con la que se obtiene la descripción de los espacios vacíos entre las partículas, estas metodologías presentan gran dificultad en el procesamiento de estos escaneos al generar una estructura lo más realista posible. Además, el costo de estas tecnologías puede ser elevado y por lo tanto de acceso limitado. Esto ha conducido a la generación o aplicación de diferentes algoritmos, modelos y códigos que permiten el empaque artificial de lechos empacados (Soppe, 1990a; Cundall y Strack, 1980a; Moghaddam *et al.*, 2018b; Theuerkauf *et al.*, 2006; Yuan *et al.*, 2019; Bai *et al.*, 2009; Latham *et al.*, 2020; Fleischlen y Wehinger, 2019; Lim *et al.*, 2014). Entre estos algoritmos, la deposición aleatoria de partículas por métodos de Monte Carlo (Caulkin *et al.*, 2006; Soppe, 1990b) son los más longevos. En este método las partículas esféricas son colocadas aleatoriamente en el tubo. Después, el arreglo se comprime rearreglando las partículas con mayor probabilidad en la dirección de la gravedad (Soppe, 1990b). El método de empaque por Monte Carlo ha sido mejorado incluyendo el uso de «soft-sphere», como lo propone Salvat *et al.* (2005). Este método consiste en colocar aleatoriamente un conjunto de esferas dentro de un cilindro de tal manera que la fracción vacía promedio establecida se

cumpla y permita obtener una longitud inicial del tubo. La interpenetración entre las partículas se permite en este algoritmo, pero contribuye de manera sustancial a la función objetivo que se está reduciendo. Luego, las esferas se mueven para expandir el lecho verticalmente y así reducir las superposiciones a una tolerancia especificada. Posterior a esto, se aplica una fuerza que simula la gravedad hacia abajo en cada esfera para reducir la altura del lecho, lo que mueve las esferas mientras mantiene la tolerancia de superposición. Esto reduce el centro de masa de las partículas hasta que se alcanza el criterio de paro. Este algoritmo de generación aleatoria de empaque ha sido utilizado por algunos otros (Dixon, 2017; Behnam *et al.*, 2013; Freund *et al.*, 2003) donde se ha encontrado que durante el empaque artificial en sistemas que presentan baja d_t/d_p se pueden encontrar situaciones irreales en el acomodo de partículas en el fondo del lecho por lo que es necesario predefinir una cama de partículas fijas que sirven como base para la simulación. Esta situación puede llevar a desviaciones en la descripción morfológica en lechos empacados de longitud corta, alterando las predicciones de las simulaciones PRS.

Por su parte, los algoritmos basados en la solución de las ecuaciones de movimiento de Newton son una mejor opción. Entre estos, el método de elemento discreto (DEM, por sus siglas en inglés) es el más conocido. El DEM fue originalmente desarrollado por Cundall y Strack (1980a) para el análisis de problemas en mecánica de rocas y ahora extendido a simular el movimiento de partículas que interactúan entre sí. En el DEM se simula el comportamiento dinámico y estático de conjuntos de partículas basado en la mecánica de contacto donde se considera la deformación de las partículas por la influencia de las fuerzas que actúan sobre éstas. En la literatura de lechos empacados, las simulaciones DEM han permitido simular el empaque de diferentes geometrías y relaciones d_t/d_p , en los cuales su morfología ha sido caracterizada a través de la determinación de perfiles radiales y axiales de fracción vacía (Theuerkauf *et al.*, 2006; Augier *et al.*, 2010; Mohanty *et al.*, 2016). La principal desventaja del DEM consiste en el alto costo computacional que representa la detección de los contactos entre partículas, a esto se suma el modelado de las fuerzas de contacto basadas en esferas, lo que lleva a la necesidad del uso de partículas compuestas para representar partículas no esféricas, llevando al uso de tiempos de cómputo relativamente altos si se busca precisión en la representación de la morfología del lecho (Flaishlen y Wehinger, 2019; Marigo y Stitt, 2015). Para evitar esto, algunos autores proponen la

discretización de cada partícula en un número de vóxeles permitidos para el traslape en cada colisión de la partícula (Caulkin *et al.*, 2015). Mientras que algunos otros proponen el uso de malla para la detección de contactos, en este método las partículas son representadas por vértices, aristas y caras y las colisiones son calculadas por la intersección de la superficie de las partículas (Marek, 2019; Niegodajew y Marek, 2016). Esto resulta en alto costo computacional durante la simulación del empacado de partículas blandas, debido a que estas se deforman en las colisiones y la forma geométrica de la partícula debe representarse con una nueva malla.

Una alternativa a esta situación es la dinámica de cuerpo rígido (RBD, por sus siglas en inglés). En las simulaciones de RBD se considera que las partículas son objetos rígidos y por lo tanto no deformables (principal diferencia con el DEM), suposición que es suficientemente válida en lechos empacados dada la naturaleza rígida de los soportes catalíticos usados en reacciones altamente exotérmicas. Esta suposición reduce considerablemente el tiempo de cómputo en comparación con el DEM, pues las simulaciones pueden llevarse a cabo con pasos de tiempo relativamente grandes.

Las simulaciones RBD son populares en el diseño de juegos por computadora, animación y producciones fílmicas. Sin embargo, su aplicación en la generación sintética de lechos empacados es relativamente nueva (Boccardo *et al.*, 2015; Partopour y Dixon, 2017; Fernengel *et al.*, 2018; Moghaddam *et al.*, 2018a, 2019, 2020; Fernengel y Hinrichsen, 2021). Boccardo *et al.* (2015) realizaron el empaque artificial de lechos empacados que presentan alta d_t/d_p considerando RBD implementado en el código abierto Blender (que usa la «Bullet Physics Library», BPL), en su estudio resalta la aplicación de RBD a geometrías complejas, poniendo a prueba diferentes métodos de colisión y deslizamiento entre partículas. Sus resultados mostraron diferencias en el empaque dependiendo de los valores en los coeficientes de restitución y fricción. Fleischlen y Wehinger (2019) realizaron la comparación entre DEM y RBD considerando el empaque de partículas con diferente geometrías. Sus resultados muestran una disminución del tiempo de cómputo hasta 192 veces y ventajas en la representación de perfiles de fracción vacía experimentales por parte de RBD. Por otra parte, algunos algoritmos RBD han sido desarrollados incluyendo mejoras en la representación de la geometría al incluir mallas triangulares, la incorporación de

modelos de colisión de cuerpo rígido que evitan la superposición de partículas que podrían ser causadas por la rigidez en los resortes que representan las colisiones, frecuentemente empleados en simulaciones DEM para evitar pasos de tiempo increíblemente pequeños en el tratamiento de colisiones de partículas, e incluso formas explícitas de modelar los contactos en reposo entre múltiples partículas en función de las velocidades relativas, lo que evita el amortiguamiento artificial de las velocidades lineales y angulares (Moghaddam *et al.*, 2018a). A continuación se presentan de manera general las bases de la RBD.

5.2. Metodología

5.2.1 Dinámica de cuerpo rígido

La dinámica de cuerpo rígido es un enfoque de simulación de partículas en movimiento que interactúan entre sí. En la «Bullet Physics Library» (<https://pybullet.org/wordpress/>), motor de simulación incluida en el software de animación Blender (Blender Org., 2020), las simulaciones de cuerpo rígido se llevan a cabo a partir de la solución de las ecuaciones que describen el movimiento traslacional y rotacional de las partículas en el tiempo basadas en las ecuaciones de Newton-Euler, descritas como (Baraff, 2001; Erleben *et al.*, 2005; Moghaddam *et al.*, 2018a)

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{q} \\ \mathbf{p} \\ \mathbf{L} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}_i/m_{pi} \\ \frac{1}{2}\mathbf{I}_i^{-1}\mathbf{L}_i\mathbf{q}_i \\ \mathbf{F}_i \\ \mathfrak{T}_i \end{pmatrix} \quad (5.2.1)$$

donde m_{pi} , \mathbf{P}_i , \mathbf{I}_i , \mathbf{L}_i , \mathbf{q}_i , \mathbf{F}_i y \mathfrak{T}_i son la masa de la partícula, el momento lineal, el tensor de momento de inercia, el momento angular, el quaternion unitario, la fuerza externa total que actúa sobre la partícula y el torque sobre la partícula ejercido alrededor de su centro de masa, respectivamente. El tensor de inercia puede calcularse a partir de la matriz de rotación, \mathbf{R} , y el tensor de momento de inercia para un cuerpo fijo, \mathbf{I}_b , de la forma (Baraff, 1994, 2001)

$$\mathbf{I}_i = \mathbf{R}_i\mathbf{I}_b\mathbf{R}_i^T \quad (5.2.2)$$

donde $i = 1, 2, \dots, N_p$ representa el índice de las N_p partículas. El tensor de momento de inercia, \mathbf{I}_b , está especificado en el espacio del cuerpo por lo que es una constante en la simulación y está definida por

$$\mathbf{I}_b = \sum m_{pi} (\mathbf{r}_{0i}^T\mathbf{r}_{0i}\mathbf{1} - \mathbf{r}_{0i}\mathbf{r}_{0i}^T) \quad (5.2.3)$$

con \mathbf{r}_{0i} como el vector de posiciones especificado en el espacio del mundo, por lo que su localización es constante en el espacio de cuerpo. Por otra parte, la fuerza total, \mathbf{F}_i , está compuesta por fuerzas de cuerpo y fuerzas de contacto. La fuerza de cuerpo se describe por la contribución

del peso actuando sobre el centro de masas de la partícula. Esta fuerza es descrita como

$$\mathbf{F}_{b,i} = -m_{pi}g\mathbf{Z} \quad (5.2.4)$$

donde \mathbf{Z} es el vector unitario en la dirección z en el sistema de coordenadas del espacio del mundo. Por su parte, las fuerzas de contacto describen las fuerzas de colisión entre partícula-partícula o partícula-pared del tubo. Las fuerzas de contacto pueden descomponerse en sus componentes normal, $\mathbf{F}_{i,n}$, y tangencial, $\mathbf{F}_{i,t}$, dando como resultado

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{b,i} + \mathbf{F}_{i,n} + \mathbf{F}_{i,t} \quad (5.2.5)$$

con

$$\mathbf{F}_{i,n} = \mathbf{F}_{iL,n} + \mathbf{F}_{iB,n} + \sum_k \mathbf{F}_{ik,n} \quad (5.2.6)$$

donde los dos primeros términos en el lado derecho de la Ec. (5.2.6) describen la fuerza normal que actúa sobre los puntos de contacto de la i -ésima partícula durante la colisión con las paredes lateral e inferior del tubo, respectivamente. El término $\mathbf{F}_{ik,n}$ es la fuerza normal debida a la interacción entre la i -ésima y k -ésima partícula. Conceptualmente hablando, $\mathbf{F}_{iL,n}$ y $\mathbf{F}_{iB,n}$ siempre se dirigen a la normal de las paredes de contención en los puntos de contacto y solo afectan a las partículas, mientras que $\mathbf{F}_{ik,n}$ actúa sobre los puntos de contacto en la dirección normal a la cara de la malla durante la colisión de dos partículas. La fuerza normal de contacto, $\mathbf{F}_{i,n}$ incluye fuerzas repulsivas y de disipación viscosa que es representada a través del uso del factor de restitución, que es la tendencia de las partículas a rebotar como efecto de la elasticidad de las partículas debido a la colisión. Por otro lado, las fuerzas tangenciales son descritas como

$$\mathbf{F}_{i,t} = \mathbf{F}_{iL,t} + \mathbf{F}_{iB,t} + \sum_k \mathbf{F}_{ik,t} \quad (5.2.7)$$

donde $\mathbf{F}_{iL,t}$ y $\mathbf{F}_{iB,t}$ son la fuerza tangencial de fricción causada por las paredes lateral e inferior, respectivamente. Mientras que $\mathbf{F}_{ik,t}$ representa la fuerza tangencial de fricción debida a la colisión entre la i -ésima y k -ésima partícula. La fuerza de fricción entre dos objetos genera resistencias al movimiento deslizante de dos superficies en contacto. Aquí, el modelo de fricción de Coulomb se emplea para describir la fuerza de fricción en el tiempo t . Este modelo se puede representar para la colisión entre los partículas i y k como

$$\mathbf{F}_{ik,t} = \mu_d f_{ik,n} \mathbf{t}_{ik} \quad (5.2.8)$$

para \mathbf{t}_{ik} definido como

$$\mathbf{t}_{ik} = -\frac{(\mathbf{n}_{ik} \times \mathbf{v}_{pik}) \times \mathbf{n}_{ik}}{|(\mathbf{n}_{ik} \times \mathbf{v}_{pik}) \times \mathbf{n}_{ik}|} \quad (5.2.9)$$

siendo \mathbf{n}_{ik} el vector unitario normal de la cara de la celda en el punto de contacto \mathbf{p}_c . $f_{ik,n}$ es la magnitud de la fuerza normal en el punto de contacto, \mathbf{p}_c , y μ_d es el coeficiente de fricción dinámico. La velocidad específica \mathbf{v}_{pik} está descrita en términos de las velocidades de las superficies de las partículas i y k en el punto de contacto de la forma

$$\mathbf{v}_{pik} = \mathbf{v}_{pi} - \mathbf{v}_{pk} \quad (5.2.10)$$

donde las velocidades de las superficies de las partículas se calculan sumando la velocidad lineal de la partícula i , \mathbf{v}_i , con el producto cruz entre la velocidad angular de la partícula i , $\boldsymbol{\omega}_i$, y el vector que va desde el centro de masa de la partícula i hasta el punto de contacto de la forma.

$$\mathbf{v}_{pi} = \mathbf{v}_i + \boldsymbol{\omega}_i \times (\mathbf{p}_{ci} - \mathbf{x}_i) \quad (5.2.11)$$

$$\mathbf{v}_{pk} = \mathbf{v}_k + \boldsymbol{\omega}_k \times (\mathbf{p}_{ck} - \mathbf{x}_k) \quad (5.2.12)$$

Durante la colisión entre partículas rígidas se toman algunas consideraciones: 1) la duración de la colisión es cero; 2) solo se considera la presencia de fuerzas impulsivas, para evitar superposiciones entre partículas y 3) la posición y orientación de las partículas son las mismas antes y después de la colisión. Estas suposiciones implican que no existen efectos de ondas en la colisión, como la deformación de partículas. Con esto se puede proponer que la colisión de las partículas genera un impulso de colisión sobre las partículas, que es generado por la fuerza neta que actúa sobre estas.

$$\mathbf{J} = \int_{t_i}^{t_f} \mathbf{F} dt = \Delta \mathbf{P}_i \Big|_{t_i}^{t_f} \quad (5.2.13)$$

Este punto es necesario para prevenir la penetración de las partículas, por lo tanto las velocidades de las partículas en colisión necesitan cambiar drásticamente. Para esto el impulso de colisión entre las partículas i y k tiene la forma (Erleben *et al.*, 2005)

$$\mathbf{J}_{ik} = \mathbf{J}_{ik,n} + \mathbf{J}_{ik,t} \quad (5.2.14)$$

y

$$\mathbf{J}_{ik,n} = j_{ik,n} \mathbf{n}_{ik} \quad (5.2.15)$$

$$\mathbf{J}_{ik,t} = j_{ik,t} \mathbf{t}_{ik} \quad (5.2.16)$$

donde $j_{ik,n}$ es la magnitud del impulso de colisión y está dado por (Erleben *et al.*, 2005; Moghaddam *et al.*, 2018a)

$$j_{ik,n} = \frac{-(1+e) \mathbf{v}_{pik}}{\mathbf{n}_{ik}^T \mathbf{K}_{ik} \mathbf{n}_{ik}} \quad (5.2.17)$$

donde e representa el coeficiente de restitución y \mathbf{K}_{ik} es la matriz de colisión, expresada como

$$\mathbf{K}_{ik} = \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_k} \right) \mathbf{I}_0 + [\mathbf{I}_i^{-1} (\mathbf{r}_i \times \mathbf{n}_{ik})] \times \mathbf{r}_i + [\mathbf{I}_k^{-1} (\mathbf{r}_k \times \mathbf{n}_{ik})] \times \mathbf{r}_k \quad (5.2.18)$$

de manera similar pueden obtenerse para las paredes lateral e inferior.

Por su parte, la magnitud del impulso tangencial esta definido como

$$j_{ik,t} = \mu_d j_{ik,n} \quad (5.2.19)$$

El problema anteriormente planteado aún requiere de restricciones y algoritmos de detección de contactos que permitan su rápida solución. En este trabajo no se presentan esos algoritmos, pero pueden encontrarse en Erleben *et al.* (2005), Blender Org. (2020), Andrews y Erleben (2021) y Coumans (2015).

5.2.2 Empacado artificial del lecho

Simular el flujo de fluidos y la transferencia de calor en un tubo, de 2-10 m de longitud y 2.5 cm de diametro, empacado con partículas, de 8.2 mm de diametro, conlleva un alto costo computacional. Principalmente, por el nivel de detalle en la malla y las diferentes escalas presentes en el sistema. Por esta razón se prefiere trabajar con muestras de tamaño reducido que representen la estructura y comportamiento del sistema. Estas muestras se conocen como *celdas unitarias*. La selección adecuada de esta celda unitaria es fundamental para obtener simulaciones del lecho empacado en tiempos de cómputo aceptables sin perder información de la dinámica de fluidos y transferencia de calor, incluyendo la determinación de los descriptores correspondientes. Para esto, el software libre BlenderTM (Blender Org., 2020) se utiliza en este trabajo para simular la disposición de las

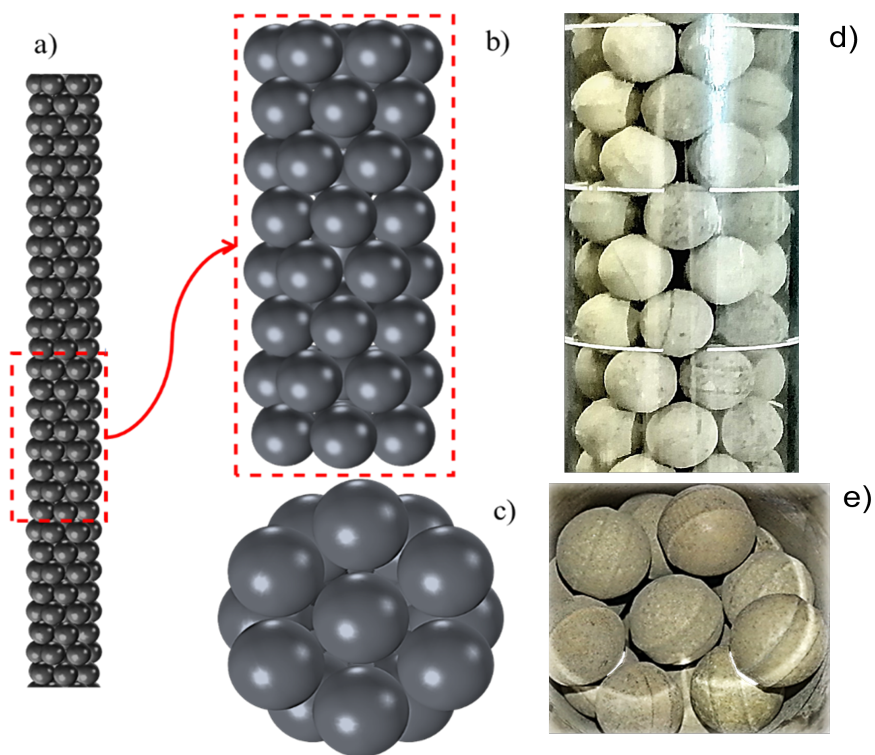


Figura 5.1: Representación de la celda unitaria (área con guiones rojos) empacada usando BlenderTM. (a) Vista lateral de una sección del lecho empacado; (b) celda unitaria extraída del lecho empacado; (c) vista frontal del lecho empacado; (d) y (e) fotografías mostrando la vista frontal y lateral de las partículas empacadas en el sistema experimental.

partículas en el lecho (Boccardo *et al.*, 2015; Partopour y Dixon, 2017; Flaischlen y Wehinger, 2019). Blender combina una gran colección de códigos que se pueden obtener de la BPL. En estos códigos, los fundamentos de la dinámica de los cuerpos rígidos se aplican resolviendo las ecuaciones de Newton-Euler para describir el movimiento de traslación y rotación de los cuerpos sólidos (Baraff, 1989, 1994). Basado en los trabajos de Flaischlen y Wehinger (2019) y Partopour y Dixon (2017), cada partícula utilizada en el arreglo sintético está representada por una malla que consiste en 960 triángulos, mientras que el tubo se representa por 1000 triángulos. La simulación aleatoria considera un margen de colisión de malla de cero para las interacciones partícula-partícula y partícula-contenedor. El factor de fricción y el factor de restitución son parámetros que influyen en el acomodo de partículas. Se ha encontrado que valores del coeficiente de restitución cercanos a la unidad generalmente llevan a empaques densos (Moghaddam *et al.*, 2018a). En este caso el coeficiente de restitución ($e = 1$) representa colisiones elásticas, mientras que valores cercanos a cero representan pérdidas máximas de energía cinética. Siguiendo las recomendaciones de Partopour y Dixon (2017) ambos coeficientes fueron establecidos en un valor de 0.9.

La celda unitaria se seleccionó a partir de la inspección visual del empaque generado en un tubo de 150 cm de longitud como se muestra en la Figura 5.1. La celda unitaria se seleccionó a una distancia del fondo donde la rejilla metálica que soporta las partículas tiene un efecto insignificante en la estructura axial de las partículas en el tubo. Con esto la celda unitaria consta de 8 capas de partículas, que tienen un total de 56 esferas y ocupan la longitud de un tubo de 14 cm, vea la región punteada en rojo en la Figura 5.1. Con base en la literatura (Dixon, 2017; Moghaddam *et al.*, 2019), segmentos libres de empaque en la entrada ($1 d_p$) y la salida ($2 d_p$) de la celda unitaria se consideran para minimizar las perturbaciones del flujo en los límites del empaque.

5.2.3 Tratamiento de la celda y soluciones numéricas

Durante el desarrollo de las PRS los errores de truncamiento relacionados con la convergencia numérica han sido asociados en la literatura con los puntos de contacto entre superficies sólidas

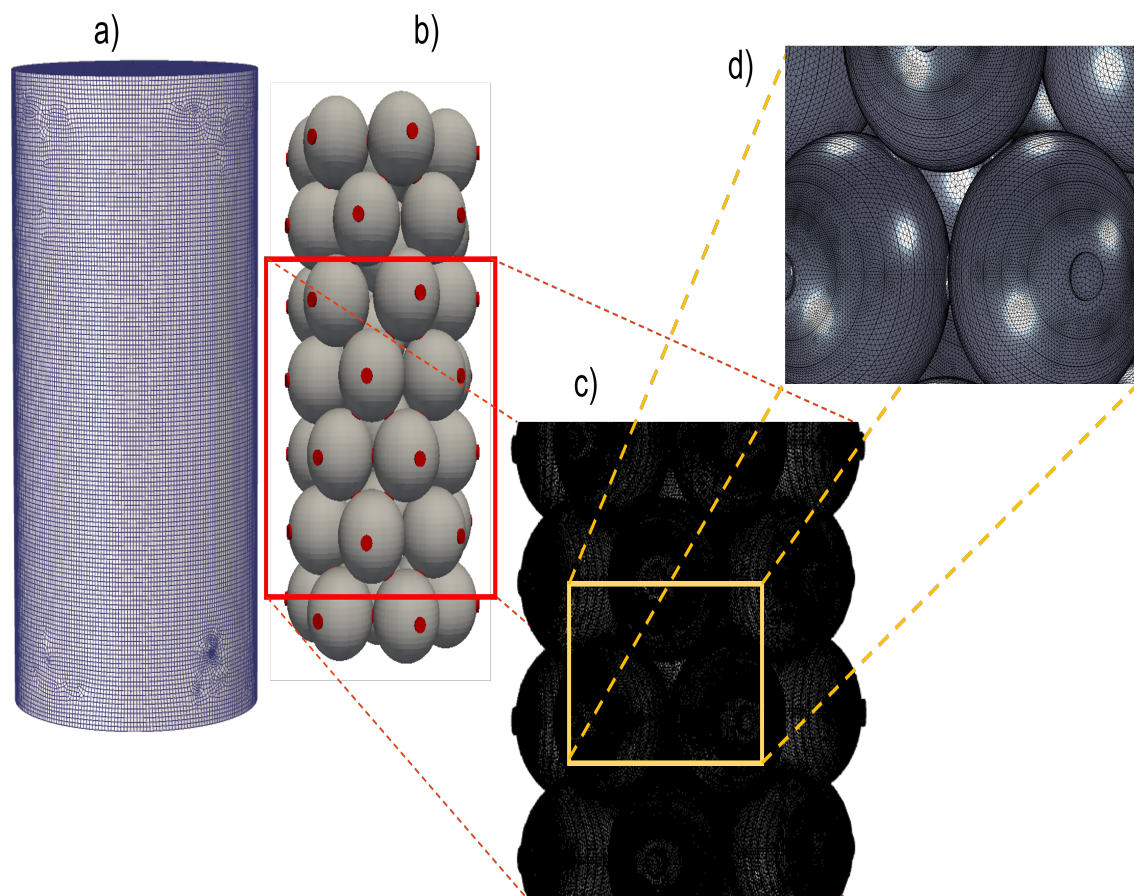


Figura 5.2: Esquema de malla, a) contenedor usando una malla estructurada; b) arreglo de partículas considerando los puentes (cilindros rojos); c) acercamiento mostrando la malla sobre las partículas y d) acercamiento a la malla de los contactos.

sesgadas, que provocan mallas altamente refinadas. Lo anterior lleva a incrementos en los tiempos de cómputo considerablemente altos. Aunque hay varios enfoques heurísticos para evitar estos errores numéricos, la mayoría de estos consisten en realizar modificaciones locales de la geometría en las que se colocan pequeños cilindros en el centro del espacio entre las esferas en contacto para generar puentes entre ambas esferas. La creación de estos puentes permite generar mallas de menor densidad en las zonas de contacto entre partículas así como prevenir la presencia de velocidades del fluido irreal entre los estrechos presentes entre partículas en contacto. Además este método presenta menores desviaciones en la predicción de la porosidad y la caída de presión (Ookawara *et al.*, 2007; Eppinger *et al.*, 2011; Dixon *et al.*, 2013). Por otro lado, el uso de puentes también es recomendado cuando se incorpora la transferencia de calor, pues a diferencia de métodos como la reducción del tamaño de partícula y aplastamiento, este puede representar con mayor realismo la conducción de calor entre partículas en contacto o entre pared-partícula (Eppinger *et al.*, 2014). Dixon *et al.* (2013) establece que el diámetro del puente no debe exceder el 20% del d_p para contactos partícula-partícula y no más del 30% del d_p para contactos partícula-pared. En este trabajo se optó por considerar el 10% del d_p para el diámetro de los cilindros de los puentes, valor que fue establecido por Dixon *et al.* (2013) para condiciones de flujo a Re_p altos. La generación de la malla, basado en un análisis de sensibilidad de la velocidad local y mediciones de caída de presión, utiliza tetraedros con tamaños que van de $d_p/82$ a $d_p/30$; para obtener información precisa de la velocidad local cerca de la pared y de los fluxes de calor sobre las partículas, se consideraron tres capas de celdas prismáticas estrechas con un espesor de 5.8×10^{-7} m, para tomar en cuenta los contactos entre las superficies sólidas y el fluido. Además, para mejorar la precisión de las cantidades interfaciales, en las interfaces sólido-fluido se usan elementos finitos de frontera de $d_p/80$ m. La malla considera tasas de crecimiento máximo del 5% y una limitación para describir la curvatura de las partículas que permite refinar zonas sobre las partículas esféricas. La malla resultante consiste en alrededor de 33.13 millones de elementos con calidad promedio de 0.8457, esta última determinada usando la dimensión del elemento dividida por el número de condición de la matriz de transformación del elemento a un elemento de referencia. En la Figura 5.2 se muestra la malla utilizada en las PRS. La Figura 5.2a muestra la malla de la pared del tubo considerando una malla cuadrática

estructurada, la Figura 5.2b presenta la estructura de la celda unitaria considerando los puentes entre las partículas en contacto. Los cilindros rojos representan los puentes entre partículas. La Figura 5.2c,d muestran la malla utilizada en las simulaciones sobre las caras de las partículas y puentes.

Las ecuaciones gobernantes que describen la transferencia de calor y el movimiento del fluido en el lecho empacado que son consideradas para las PRS y las PCS se resuelven usando el método de elemento finito (FEM, por sus siglas en inglés). La aplicación del FEM resulta en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales cuya solución aproxima las funciones desconocidas en todo el dominio. Para ello se aplican métodos variacionales para aproximar la solución, minimizando la función de error asociada. Debido a la alta dimensionalidad y la alta relación de aspecto geométrico del objeto de estudio, la solución considera pasos segregados mediante el uso de resolutores lineales iterativos. Se selecciona el método de residuo mínimo generalizado conocido como «GMRES» para resolver iterativamente las ecuaciones discretizadas resultantes. Se eligen interpolaciones de segundo orden para las componentes de velocidad y presión con el objetivo de alcanzar alta precisión numérica en su predicción, mientras que se usa interpolación lineal para la transferencia de calor. El sistema de ecuaciones no lineales resultante de la discretización numérica se resuelve usando el método de Newton-Raphson acoplado al algoritmo GMRES que permite la solución eficiente de sistemas de ecuaciones del tipo «sparse». Básicamente, el sistema de ecuaciones es resuelto por el método de Newton-Raphson establecido como

$$\mathbf{J}\mathbf{y} = -\mathbf{f}(\mathbf{x}_k) \quad (5.2.20)$$

donde \mathbf{x}_k es el vector de soluciones en la k -ésima iteración, \mathbf{J} es la matriz jacobiana del sistema de ecuaciones y por último $\mathbf{y} = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k$. La Ec. (5.2.20) es resuelta usando GMRES en cada una de las iteraciones. Finalmente la solución numérica se obtiene cuando se cumple el criterio de convergencia (δ_{cc}) para todas las variables (\mathbf{x}):

$$\delta_{cc} = \sum_i^N \frac{|\mathbf{x}^k - \mathbf{x}^{k-1}|}{|\mathbf{x}^k|} < 1e^{-4} \quad (5.2.21)$$

donde \mathbf{x}^k representa la componente de velocidad, la densidad, la temperatura o la concentración en la k -ésima iteración. En este trabajo las simulaciones se realizan utilizando dos procesadores

Intel XEON E5 2640 V3 a 2.60 GHz con 8 núcleos y 192 GB de RAM.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1 Fracción vacía

La caracterización de la fracción vacía en un lecho empacado es de gran interés debido a su impacto en el comportamiento del WCPBR. Con base en las diversas técnicas propuestas para caracterizar la fracción vacía local (Guo *et al.*, 2019a; Auwerda *et al.*, 2010; Mohanty *et al.*, 2016; von Seckendorff *et al.*, 2020), en este trabajo ésta se obtiene a partir del arreglo geométrico sintético de partículas generadas por RBD. El perfil radial de la fracción vacía se determina analizando las subdivisiones volumétricas de la celda unitaria. Después de un análisis de sensibilidad (ver, Figura 5.1), se encontró que alrededor de 50 subdivisiones (cilindros internos) permiten obtener valores promedio confiables de la fracción vacía. La Figura 5.2 muestra imágenes representativas que esquematizan la metodología implementada aquí para obtener las cantidades promedio de la fracción vacía. Vale la pena mencionar que al usar este procedimiento, la determinación de fracciones vacías usando muestras de volumen en lugar de muestras de superficie nos permite estar en concordancia con la metodología de promedio volumétrico (Whitaker, 1986, 1966, 2013). Por lo tanto, la fracción vacía en cada posición local se obtiene de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \frac{V(\mathbf{x})_{f,j}}{V(\mathbf{x})_j} \quad (5.3.1)$$

donde $\mathbf{r}(r, z, \theta)$ es el vector de posición en términos de las coordenadas del tubo; radial (r), axial (z) y tangencial (θ); $V(\mathbf{x})_j$ y $V(\mathbf{x})_{f,j}$ representan el volumen total y el volumen de la región fluida en la j -ésima subdivisión ubicada en la posición \mathbf{x} , respectivamente. Al aplicar esta metodología, la fracción vacía utilizada en el modelo pseudo-continuo se simplifica y únicamente se consideran las variaciones en la dirección radial, a través de un promediado en el eje axial y tangencial, concordando con la literatura (Moghaddam *et al.*, 2018a, 2019).

La Figura 5.3 muestra el perfil radial de la fracción vacía y la disposición sintética de las partículas predichas mediante el uso de simulaciones de cuerpo rígido. La disposición geométrica conduce a la formación de varias regiones de valores máximos y mínimos de fracción vacía. La fracción

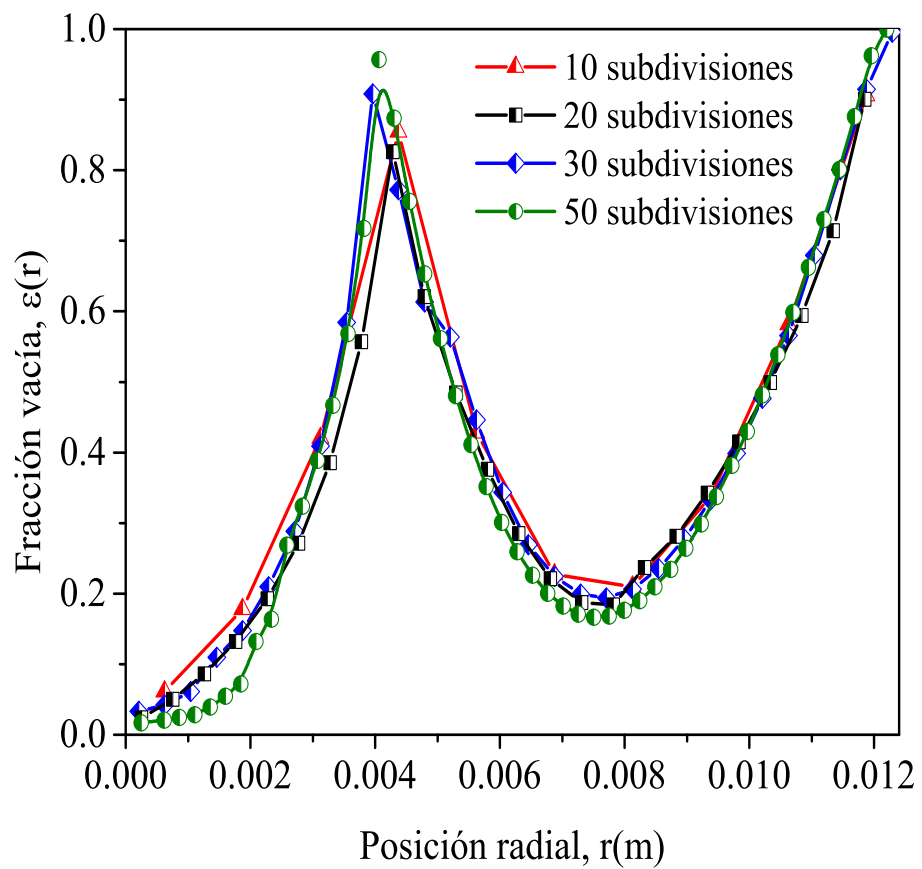


Figura 5.1: Efecto del número de muestras sobre los perfiles de fracción vacía considerando 10, 20, 30 y 50 subdivisiones.

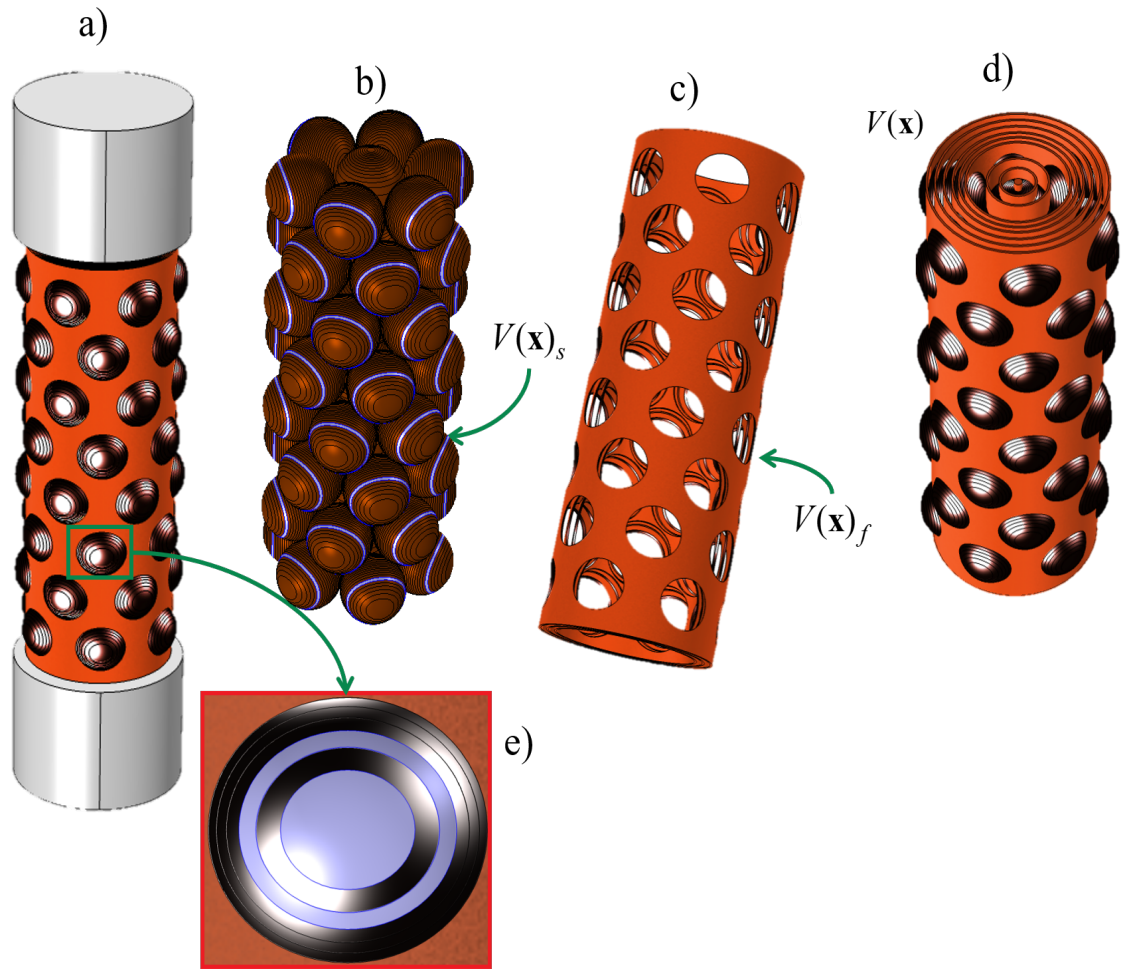


Figura 5.2: Esquematzación de la metodología basada en subdivisiones usada para obtener cantidades promedio de la fracción vacía: a) celda unitaria usada en simulaciones; b) interfaces sólido-fluido ($\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}$) contenidas dentro del volumen de promediado ($V(\mathbf{x})$); c) volumen del fluido ($V(\mathbf{x})_f$); d) volumen total ($V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x})_f + V(\mathbf{x})_s$) de una sección localizada en la posición \mathbf{x} ; y e) interface sólido-fluido en una partícula.

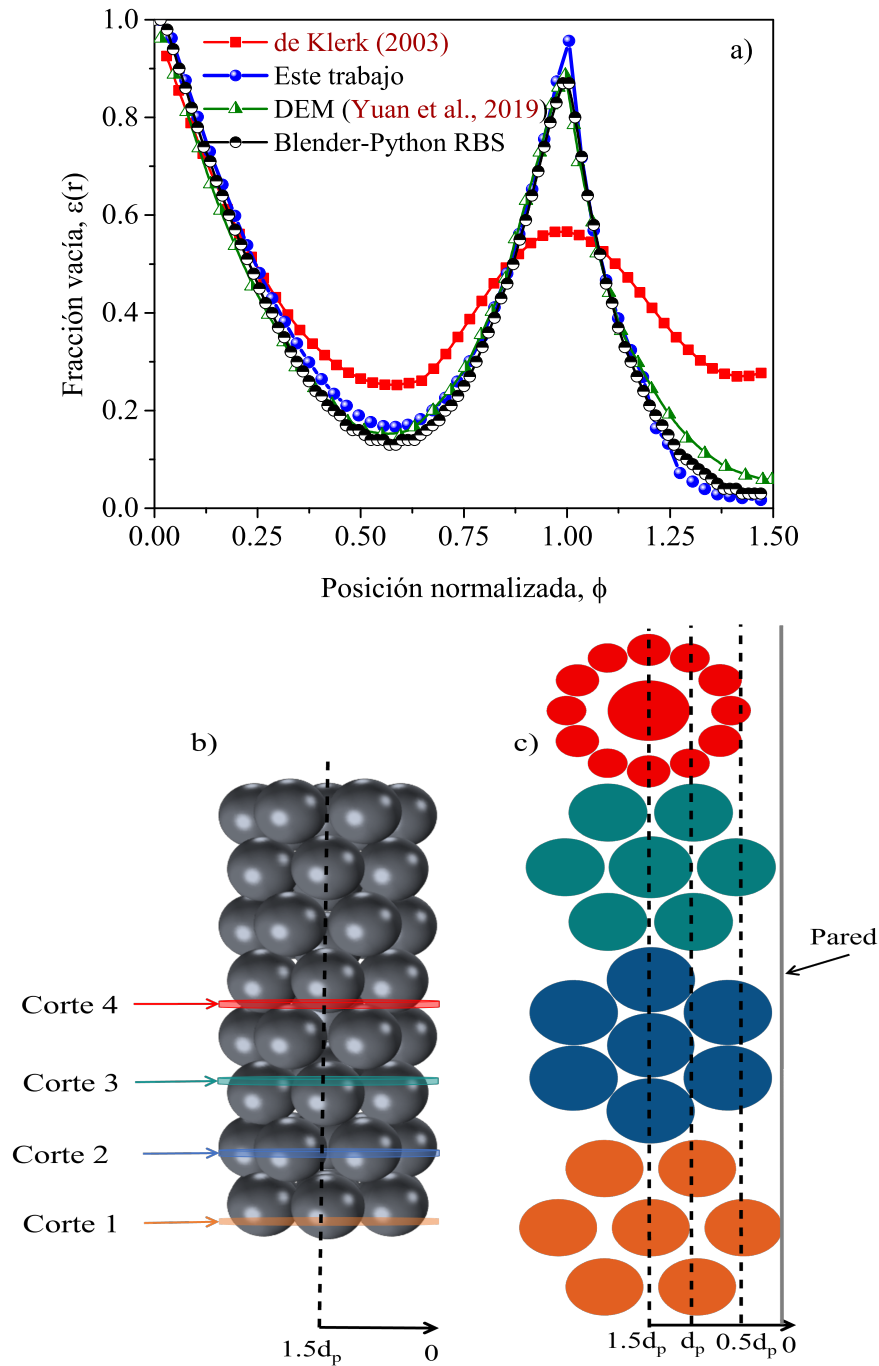


Figura 5.3: a) Perfiles de fracción vacía promedio obtenidos en función de la posición radial normalizada: $\phi = (R_t - r)/d_p$. Los resultados se obtienen usando la correlación de de Klerk (2003), el método de elementos discretos (DEM)(Yuan et al., 2019), el método de cuerpo rígido (RBM) usando un código Blender (el enfoque usado en este trabajo) y un RBM usando un código Blender-Python (Blender-Python-RBM)(Partopour y Dixon, 2017). b) Vista lateral de la disposición geométrica de las partículas. c) Vista frontal de la disposición de las partículas en diferentes posiciones axiales dentro de la celda unitaria.

vacía presenta dos valores máximos a lo largo del eje radial, el primero ubicado en $\phi \approx 0$, cerca de la pared, y el segundo ubicado en $\phi \approx 1$, a un d_p de la pared. Este último máximo se origina por el contacto resultante entre la partícula del centro y las partículas periféricas; mientras que la fracción vacía localizada cerca de la pared está relacionada con el efecto de la pared sobre las partículas empaçadas (Suzuki *et al.*, 2008). También se observan dos mínimos de fracción vacía en $\phi \approx 1.5$ y $\phi \approx 0.5$, concordando con la generación sintética del empaque y las imágenes de la geometría real (Castillo-Araiza *et al.*, 2007) mostradas en la Figura 5.1 y predicciones obtenidas por soluciones numéricas (Yang *et al.*, 2016a; Yuan *et al.*, 2019; Partopour y Dixon, 2017; Hamzah *et al.*, 2020) o correlaciones empíricas (de Klerk, 2003).

Para evaluar la correcta disposición de las partículas, el perfil de fracción vacía predicho para la celda unitaria se compara con los perfiles predichos por algoritmos numéricos reportados en literatura tales como, el método de elementos discretos (DEM)(Cundall y Strack, 1980b), el método de cuerpo rígido (RBM)(Baraff, 1989) y la conocida correlación desarrollada por de Klerk (2003) para tubos llenos de partículas esféricas con fracciones vacías que van de 0.37 a 0.95. Durante la aplicación del RBM se obtiene el perfil de fracción vacía para un tubo empaçado de 150 cm de longitud. La aproximación considerando una celda unitaria presenta excelente concordancia cuando se compara con aquellos enfoques que consideran un arreglo sintético de las partículas. Para acentuar este resultado, el DEM es hoy en día reconocido como uno de los enfoques más prometedores para simular arreglos aleatorios de partículas discretas en movimiento que interactúan entre sí (Cundall y Strack, 1980b). Por otro lado, la fracción vacía radial, considerando una celda unitaria, da resultados similares a aquellos que usan una sección de empaque más grande; ligeras diferencias entre los enfoques se atribuyen al efecto de pared inducido por la rejilla metálica que soporta las partículas en el tubo de 150 cm (Auwerda *et al.*, 2010). Sin embargo, cuando se comparan las predicciones de la fracción vacía con las obtenidas por la correlación de de Klerk (2003), se observan diferencias importantes en el núcleo del lecho. Los algoritmos numéricos y las correlaciones predicen posiciones radiales similares que conducen al máximo ($\phi \approx 0$ y $\phi \approx 1$) y mínimo ($\phi \approx 0.5$ y $\phi \approx 1.5$) en la fracción vacía dentro del lecho. Aunque ambas aproximaciones predicen valores de las fracciones vacías similares cerca de la

pared, la correlación sobrepredice las fracciones vacías mínimas y subestima la fracción vacía máxima en $\phi \approx 1$. En la literatura (Theuerkauf *et al.*, 2006; Bai *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2017a; Linsong *et al.*, 2018), estas disparidades se han asociado con diferentes aspectos, incluyendo incertidumbres experimentales, dispersión en la forma de las partículas o diferencias en la densidad del lecho, es decir, las variaciones de la densidad del lecho dependen de las propiedades mecánicas de las partículas durante la experimentación o el arreglo sintético (Auwerda *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2018).

5.4. Conclusión preliminar

En este capítulo se realizó el empaqueo artificial de un lecho con relación d_t/d_p alrededor de 3 a partir del uso de simulaciones de cuerpo rígido. Un lecho empacado artificialmente de 150 cm de longitud es utilizado para la determinación de la estructura del empaque. La estructura obtenida es evaluada y comparada frente a experimentos de empaqueo. Además, la estructura también se evalúa a partir del perfil radial de fracción vacía y comparada con simulaciones reportadas en literatura para relaciones d_t/d_p similares. Visualmente, el empaque artificial presenta un arreglo de partículas similar al obtenido en experimentos. Sumado a esto, la fracción vacía resultante del análisis del empaque artificial muestra las mismas tendencias, y en algunos casos, magnitudes similares a las que se reportan en la literatura (Yuan *et al.*, 2019; de Klerk, 2003; Partopour y Dixon, 2017), validando la estructura del empaque artificial. Esto conduce a la obtención de arreglos de partículas confiables que pueden ser útiles en las PRS.

Dada la complejidad de la red de intersticios, y las diferencias de escalas presentes en la estructura del empaque, el uso de lechos empacados de gran longitud se ve limitado al poder computacional y al nivel de detalle requerido. Para evitar esto se selecciona una celda unitaria que permite describir la estructura del empaque y que puede ser utilizada para su implementación en PRS. Una celda unitaria que consiste en 8 capas de partículas, que en total contiene 56 partículas y ocupa 14 cm de longitud, es obtenida para representar el arreglo del lecho empacado de 150 cm. Finalmente, el método de empaque artificial usado en este capítulo puede ser extendido para el empaque de lechos con otras relaciones d_t/d_p e incluso otras geometrías de empaque y contenedor.



Hidrodinámica

6.1	Introducción	56
6.2	Metodología	62
6.2.1	Simulaciones de partícula resuelta	62
6.2.1.1	Fase fluida	62
6.2.2	Simulaciones pseudo-continuas	64
6.2.2.1	Ecuaciones gobernantes	64
6.2.2.2	Determinación de la permeabilidad aparente	65
6.3	Resultados y discusión	68
6.3.1	Simulaciones de partícula resuelta (PRS)	68
6.3.1.1	Caída de presión	68
6.3.1.2	Campo de velocidad	71
6.3.2	Simulaciones pseudo continuas (PCS)	75
6.3.2.1	Campo de velocidad y caída de presión	75
6.3.2.2	Fuerzas de fricción y la permeabilidad aparente	77
6.3.2.3	Trabajo de compresión	83
6.4	Conclusiones preliminares	87

6.1. Introducción

La hidrodinámica es considerada uno de los factores más influyentes en el desempeño de los WCPBR que presentan baja d_t/d_p . Esto se debe a que la heterogeneidad de la estructura del empaque genera diferentes patrones de flujo que vienen acompañados de mecanismos de retromezclado, aparición de zonas con flujo preferencial y zonas de aceleración y desaceleración del fluido. Esto último, debido a contracciones o expansiones en las cavidades del empaque que conducen a la presencia de zonas con diferentes resistencias al transporte de calor y masa.

Diferentes estudios se han reportado en literatura enfocados a la hidrodinámica en lechos empacados. La mayoría de éstos se han encaminado a la determinación de caídas de presión a diferentes condiciones de flujo, diferentes geometrías de empaques y relaciones $d_t/d_p > 10$ (Kyle, 1971; Guo *et al.*, 2017b; Quintana-Solórzano *et al.*, 2018; Ergun, 1952). Otras investigaciones fueron dirigidas a la propuesta de correlaciones y/o determinación de parámetros hidrodinámicos (Du Plessis *et al.*, 1994; Bey y Eigenberger, 1997; Brinkman, 1949; Foumeny *et al.*, 1993; Einfeld y Schnitzlein, 2001, 2005; Montillet *et al.*, 2007; Choi *et al.*, 2008; Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; du Plessis y Woudberg, 2008; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Quintana-Solórzano *et al.*, 2018).

Por otro lado, un menor número de propuestas han sido presentadas y discutidas en literatura acerca del modelado de la hidrodinámica en los WCPBR. Entre estas resaltan dos principales enfoques: las PRS y las PCS. En las PRS la hidrodinámica es descrita usando ecuaciones microscópicas de Navier-Stokes (Magnico, 2009; Kumar y Topin, 2014) o ecuaciones de Navier-Stokes promediadas en el tiempo (RANS) (Behnam *et al.*, 2013; Moghaddam *et al.*, 2019; Karthik *et al.*, 2020). Estas ecuaciones se resuelven usando algoritmos computacionales optimizados basados en métodos de elemento finito (FEM, por sus siglas en inglés)(Logtenberg *et al.*, 1999a; Motlagh y Hashemabadi, 2008; Stute *et al.*, 2013), el método de volumen finito (FVM, por sus siglas en inglés)(Guo *et al.*, 2019b; Boccoardo *et al.*, 2015; Pavlišič *et al.*, 2018) o el método de Lattice-Boltzmann (LBM, por sus siglas en inglés)(Freund *et al.*, 2003). Las PRS han brindado información con alta resolución espacial, y en algunos casos temporal, de los campos de velocidad, presión, fracción vacía y vorticidad (Dixon y Nijemeisland, 2001; Nijemeisland y Dixon, 2001;

Dixon *et al.*, 2006; Zheng *et al.*, 2007; Dixon y Partopour, 2020; Karthik *et al.*, 2020), permitiendo analizar efectos de la geometría del empaque y relaciones d_t/d_p sobre la fracción vacía, perfiles de velocidad y caída de presión (Atmakidis y Kenig, 2009; Karthik y Buwa, 2017; Behnam *et al.*, 2013; Boccardo *et al.*, 2015; Pavlišič *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2016a; Guo *et al.*, 2019b). Otra parte de las investigaciones han evaluado el efecto de la hidrodinámica sobre la transferencia de calor y masa en lechos empacados considerando relaciones d_t/d_p específicas, mostrando información local acerca de las contribuciones de los diferentes mecanismos de transporte de momentum, calor y masa (Guardo *et al.*, 2007; Dixon, 2012; Behnam *et al.*, 2013; Wehinger *et al.*, 2017). Una menor cantidad de investigaciones en PRS se ha orientado a la determinación de coeficientes efectivos de transporte que son usados en las PCS como lo son las conductividades térmicas efectivas (Logtenberg *et al.*, 1999b; Nijemeisland y Dixon, 2001; Dixon, 2012), coeficientes de dispersión de masa (Lu *et al.*, 2018), coeficientes de transporte interfacial (Guardo *et al.*, 2007; Dixon, 2012; Lu *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2019b) y coeficientes de arrastre (Dixon *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2016b; Guo *et al.*, 2019b).

Sin embargo, aunque las PRS han permitido el entendimiento y la caracterización de la hidrodinámica, el alto costo computacional que estas demandan limitan su aplicación en el modelado de reactores catalíticos a escala industrial, *i.e.*, la descripción tridimensional de los mecanismos de transporte acoplado a reacción superficial o intrapartícula. Por lo que el uso de las PRS en el diseño, optimización o control aún está sujeto a los avances computacionales futuros (Guardo *et al.*, 2007; Atmakidis y Kenig, 2009; Guo *et al.*, 2019b). Estas circunstancias demandan enfoques de modelado y soluciones confiables de baja demanda computacional para modelar la hidrodinámica en lechos empacados con baja relación d_t/d_p .

Las PCS son una alternativa al modelado de la hidrodinámica en WCPBR. Las PCS consideran el fluido y el empaque sólido del lecho como una única fase pseudo-continua. En esta aproximación, los modelos pseudo-continuos hacen uso de coeficientes de transporte efectivos que han sido desarrollados por el uso de consideraciones heurísticas y/o deterministas para describir la hidrodinámica en WCPBR (Brinkman, 1949; Papageorgiou y Froment, 1995; Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Donaubauer *et al.*, 2019). En este enfoque, la hidrodinámica se describe a través de la ecuación de Brinkman

(1949) acoplada a los términos de Darcy (1856) y Forchheimer (1901). Estos últimos términos buscan cuantificar las pérdidas de energía debidas a la presencia de superficies sólidas en el lecho empacado (Papageorgiou y Froment, 1995; Hayes *et al.*, 1995; Einfeld y Schnitzlein, 2005; Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Gómez-Ramos *et al.*, 2019). En este tipo de modelos pseudo-continuos, la determinación de los llamados descriptores hidrodinámicos, tales como la fracción vacía y la permeabilidad aparente, ha sido fundamental para predecir los perfiles de velocidad observados en lechos empacados. Los parámetros involucrados en la permeabilidad aparente se han determinado principalmente mediante un análisis de regresión no lineal donde se ajustan observaciones macroscópicas de caída de presión obtenidas a diferentes números de Reynolds de partícula (Re_p) (Papageorgiou y Froment, 1995; Carman, 1997; Zhavoronkou y Aerou, 1949; Ergun, 1952; Reichelt, 1972; Nemeč y Levec, 2005; Erdim *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2017a,b; Rodríguez de Castro y Radilla, 2017; Quintana-Solórzano *et al.*, 2018; Gómez-Ramos *et al.*, 2019), mientras que la distribución radial de la fracción vacía se ha determinado comúnmente mediante el uso de correlaciones desarrolladas a partir de diseños experimentales específicos (Mueller, 1993; de Klerk, 2003; Suzuki *et al.*, 2008). Si bien las PCS han conducido a la reducción de los tiempos de cómputo, su confiabilidad aún depende de la determinación adecuada de la permeabilidad o, en otras palabras, la magnitud de las resistencias viscosas y de las fuerza inerciales originadas por la presencia de superficies sólidas. Esto lleva a suponer que la caracterización inadecuada de las interacciones sólido-fluido puede dar lugar a desviaciones en la predicción de los perfiles de velocidad. Esto ha motivado a considerar la inclusión de coeficientes adicionales como la viscosidad efectiva en lugar de la viscosidad dinámica, siguiendo el enfoque de Brinkman (Brinkman, 1949; Bey y Eigenberger, 1997; Giese *et al.*, 1998; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017), y la re-estructuración de los coeficientes involucrados en los términos de Darcy y Forchheimer para considerar los efectos geométricos sobre las resistencias al flujo e incluso a incorporar los llamados efectos de pared (Reichelt, 1972; Einfeld y Schnitzlein, 2001; Montillet *et al.*, 2007). Sin embargo, estos enfoques pueden conducir a inconsistencias tales como la violación a la conservación total de masa o incluso violación de escalas al extrapolar la aplicación de la ecuación de Ergun (1952), determinada a partir de mediciones macroscópicas de caída de presión, a situaciones dependientes de la posición.

Adicional a esto, aunque el modelado de los WCPBR que presentan $d_t/d_p < 8$ se ha llevado a cabo por varias décadas (Papageorgiou y Froment, 1995; Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017), hasta donde se ha revisado, ninguna de las contribuciones publicadas ha considerado el efecto de la compresibilidad en los perfiles de velocidad. Por otra parte, algunas investigaciones (Schertz y Bischoff, 1969; Stanek y Szekely, 1973; Foumeny y Ma, 1994) han elucidado un impacto significativo de la compresibilidad sobre los perfiles de velocidad en lechos empacados presentando $d_t/d_p \gg 8$. En estos casos, aunque el número Mach no es alto, debido a la presencia del empaque, la densidad del gas varía significativamente como función de la temperatura y la presión de operación e incluso el incremento o decremento de moles derivado de las reacciones catalíticas que toman lugar en el WCPBR. Stanek y Szekely (1973) predijeron, bajo condiciones no isotérmicas, la presencia de cambios en el flujo debido a la compresibilidad del fluido, mientras que Schertz y Bischoff (1969) elucidaron experimentalmente el impacto de la temperatura sobre la compresibilidad del fluido, obteniendo diferencias de alrededor del 8% entre los perfiles de velocidad obtenidos a condiciones isotérmicas y no isotérmicas. Foumeny y Ma (1994) predijeron perfiles de velocidad incluyendo o excluyendo el efecto de la compresibilidad del fluido bajo condiciones no isotérmicas, obteniendo diferencias hasta del 20% entre ambos casos.

En los trabajos de modelado de WCPBR, a menudo se desprecia la compresibilidad del fluido debido a que en la mecánica de fluidos, la consideración de la compresibilidad se enfoca principalmente en situaciones donde el número de Mach supera el valor de 0.3. Por lo tanto, cuando el número de Mach es pequeño ($Ma \rightarrow 0$) y los procesos dinámicos no causan cambios significativos en la temperatura o la presión que puedan afectar de manera apreciable el estado termodinámico, se asume que todas las propiedades termodinámicas son constantes, lo cual es una suposición válida. Sin embargo, en reacciones de oxidación selectiva que toman lugar en WCPBR, la alta exotermicidad de la reacción promueve incrementos de la temperatura a lo largo y ancho del reactor, incrementando en gran medida las tasas de reacción y modificando las propiedades termodinámicas y químicas de la mezcla (cambios de densidad, viscosidad, número

de moles, etc.) que pueden llevar a desviaciones considerables en el modelado de los WCPBR. De acuerdo con Panton (2013) y Jakobsen *et al.* (2002) los flujos reactivos en los reactores químicos se caracterizan como flujos compresibles de baja velocidad si los cambios de temperatura y composición influyen significativamente en el flujo. Con esto, la dependencia de la temperatura y composición en reacciones de mezclas gaseosas podrían ganar importancia. Jakobsen *et al.* (2002) estudiaron el efecto de la variación de la velocidad, presión y densidad sobre el desempeño de reactores de lecho empacado encontrando cambios significativos en la composición y la conversión a lo largo del reactor. En el sistema reactivo estudiado encontraron cambios en la densidad alrededor del 50%, esto como resultado del efecto combinado de la temperatura y la concentración. Con esto el sistema reactivo puede clasificarse como compresible de bajo Mach de acuerdo con lo establecido por Mačak *et al.* (2021).

En este capítulo se muestra un nuevo enfoque para desarrollar un modelo pseudo-continuo para la descripción hidrodinámica en los WCPBR que presentan baja d_t/d_p , alrededor de 3, considerando fluido Newtoniano bajo condiciones compresibles. En este enfoque de modelado primero se genera y se selecciona una sección representativa del WCPBR usando RBS. Ésta celda es utilizada para representar la geometría del lecho durante las PRS de dinámica de fluidos. Después, las simulaciones resultantes se procesaron por metodologías de promediado que permiten la determinación de cantidades efectivas, *i.e.* la fracción vacía, velocidad, presión y particularmente, las resistencias al flujo, viscosas e inerciales contenidas en la permeabilidad aparente. Las cantidades promedio, incluidos los llamados descriptores hidrodinámicos, se transfieren al modelo pseudo-continuo para describir los perfiles de velocidad considerando el flujo compresible en condiciones no isotérmicas. La información de PRS asociada con la permeabilidad aparente finalmente se ve representada a través de una correlación que cuantifica las interacciones sólido-fluido, incluido el efecto de la baja d_t/d_p en las resistencias viscosa e inercial tanto en el centro como en la pared del lecho. Además, el efecto de la compresibilidad sobre la hidrodinámica se evalúa analizando tanto el campo de densidad como la divergencia del campo de velocidad. La precisión en la predicción de los perfiles de velocidad por el modelo pseudo-continuo finalmente se evalúa comparándolos con los predichos por el modelo

convencional de Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer y perfiles de velocidad promediados de PRS.

6.2. Metodología

6.2.1 Simulaciones de partícula resuelta

Dadas las condiciones de temperatura, composición y presión a las que puede tomar lugar la reacción DHO-Et en el WCPBR, en las simulaciones se considera aire como fluido que fluye a través del arreglo de partículas (especificación que viene de las condiciones experimentales). Debido al cambio de volumen que presenta el aire como función de la temperatura y presión, en este trabajo se considera flujo compresible no isotérmico. Las ecuaciones gobernantes que describen la dinámica de fluidos a condiciones no isotérmicas están descritas a continuación

6.2.1.1 Fase fluida

Para describir la transferencia de movimiento en la fase fluida se considera el uso de las ecuaciones microscópicas generales de transporte de momento. Estas ecuaciones se leen:

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) = 0 \quad \text{en la } f \text{- fase} \quad (6.2.1)$$

$$\frac{\partial \rho_f \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u} \mathbf{u}) = \nabla \cdot \underline{\mathbf{T}} + \rho_f \mathbf{g} \quad \text{en la } f \text{- fase} \quad (6.2.2)$$

donde el tensor de esfuerzos totales ($\underline{\mathbf{T}}$) se expresa como:

$$\underline{\mathbf{T}} = -p \underline{\mathbf{I}} + \mu_f \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right] + \underline{\mathbf{I}} \left(\kappa - \frac{2}{3} \mu_f \right) (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (6.2.3)$$

donde \mathbf{u} es el vector de velocidad del fluido, p es la presión del fluido, μ_f es la viscosidad dinámica, κ es la segunda viscosidad o viscosidad del bulk, y ρ_f es la densidad del fluido y \mathbf{g} es el vector de gravedad. El lado izquierdo de la Ec. (6.2.2) toma en cuenta las fuerzas inerciales, mientras que el lado derecho de la ecuación considera las fuerzas de presión, fuerzas viscosas y fuerzas de cuerpo gravitacional, respectivamente. En cuanto a las condiciones de frontera: se considera no deslizamiento, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = 0$, en todas las superficies sólidas, \mathcal{A}_{s-f} ; la velocidad se considera uniforme a la entrada del lecho, $u_{z,inlet}$; y a la salida del lecho se considera la presión como la atmosférica.

La ecuación gobernante para describir la transferencia de calor se presenta en la Ec. (6.2.4). El lado izquierdo de esta ecuación representa la acumulación de energía y la convección, mientras que el lado derecho representa la conducción, la energía asociada con la dilatación del fluido y la disipación viscosa, respectivamente.

$$\rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f C_{p,f} \mathbf{u} \cdot \nabla T_f = \nabla \cdot (k_f \nabla T_f) - \frac{T_f}{\rho_f} \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial T_f} \right)_p (\mathbf{u} \cdot \nabla p) + \underline{\tau} : \nabla \mathbf{u} \quad \text{en la } f \text{ - fase} \quad (6.2.4)$$

donde T_f es la temperatura del fluido, $C_{p,f}$ es la capacidad térmica del fluido determinada a presión constante y k_f es la conductividad térmica del fluido. La Ec. (6.2.4) está sujeta a las siguientes condiciones de frontera: T_{inlet} se fija a 192 °C a la entrada del lecho, mientras que la condición de flujo de calor, $\mathbf{n} \cdot (k_f \nabla T_f) = 0$, se aplica a la salida del lecho, $\mathcal{A}_{f \rightarrow out}$. T_{wall} es igual a 390 °C. La densidad del fluido está relacionada con la presión y temperatura del fluido en términos de las ecuación de gas ideal:

$$\rho_f = P / R_{aire} T_f \quad (6.2.5)$$

donde R_{aire} es la constante específica de gas ideal para el aire. Durante las PRS, μ_f , $C_{p,f}$ y k_f son calculadas como función de la temperatura local.

Fase sólida

Debido a las características del lecho, la transferencia de calor por conducción es el único mecanismo de transporte de calor considerado en la fase sólida. La ecuación gobernante está dada como

$$\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) \quad \text{in the } s \text{ - phase} \quad (6.2.6)$$

donde T_s es la temperatura en la fase sólida y k_s es la conductividad térmica del sólido. Para conectar la transferencia de calor entre la fase sólida y fluida, se imponen dos condiciones de frontera en la interfase sólido-fluido: (1) continuidad del flux de calor, $-\mathbf{n}_{f \rightarrow s} \cdot (k_f \nabla T_f) = \mathbf{n}_{s \rightarrow f} \cdot (k_s \nabla T_s)$; y (2) pseudo-equilibrio térmico, $T_f = T_s$.

6.2.2 Simulaciones pseudo-continuas

6.2.2.1 Ecuaciones gobernantes

El modelo pseudo-continuo propuesto aquí considera el dominio del lecho empacado de dos fases como uno pseudo-homogéneo. Basado en las PRS realizadas a diferentes Re_p (Foumeny y Ma, 1994; Behnam *et al.*, 2013), el modelo hidrodinámico considera que la caída de presión en las coordenadas radial y angular del tubo son despreciables, $\langle \Delta p_r \rangle \approx \langle \Delta p_\theta \rangle \approx 0$ y, por lo tanto, las correspondientes componentes de velocidad son cero también, $\langle u_r \rangle \approx \langle u_\theta \rangle \approx 0$. En este escenario, la principal fuerza motora para la transferencia de movimiento es $\langle \Delta p_z \rangle$ y por ende, $\langle u_z \rangle^f$ es la única componente de la velocidad que contribuye en el lecho empacado. Las ecuaciones gobernantes de continuidad y transferencia de momentum, establecidas en términos de la velocidad axial promedio intrínseca, $\langle u_z \rangle^f$, está dada por las Ecs. (4.2.1a) y (4.2.1b). Los detalles de su derivación siguiendo el método de promedio volumétrico puede encontrarse en Whitaker (1986, 1996).

El lado izquierdo de la Ec. (4.2.1b) representa las fuerzas de inercia, mientras que en su lado derecho: el primer término se relaciona con la fuerza motora de momentum, *i.e.*, la caída de presión; El segundo y tercer término toman en cuenta la disipación viscosa molecular ocasionada por la pared del tubo y el efecto de la dilatación del fluido derivado de la condición de compresibilidad, respectivamente; y el cuarto término, $F(r)_z$, se relaciona con las interacciones sólido-fluido en el lecho empacado. Cabe mencionar que cuando las interacciones sólido-fluido ($F(r)_z$) han sido determinadas usando la correlación de Ergun (Ergun, 1952), las ecuaciones que gobiernan la transferencia de cantidad de movimiento, dadas por las Ecs. (4.2.1a) y (4.2.1b), son las bien conocidas ecuaciones de Navier-Stokes Darcy-Forchheimer (Papageorgiou y Froment, 1995; Foumeny y Ma, 1994; Nemeč y Levec, 2005). La confiabilidad de estas ecuaciones depende del cálculo de la fracción vacía y la permeabilidad aparente, ya que su adecuada determinación conduce a una buena caracterización de la caída de presión y la velocidad local en un lecho empacado. Como condiciones de frontera, se considera una velocidad uniforme constante, $\langle u \rangle_{inlet}$, en la entrada del tubo y una condición de no deslizamiento en la pared del tubo, $\langle u_z \rangle^f = 0$. Se considera presión atmosférica a la salida del lecho. Debido a las condiciones de flujo compresible,

la ecuación. (6.2.5) se utiliza para la determinación de la densidad del fluido. La ecuación que gobierna la transferencia de calor considerando el lecho empacado como pseudo-homogéneo se establece como:

$$\left(\varepsilon(r) \langle \rho \rangle^f C_{p,f} + (1 - \varepsilon(r)) \rho_s C_{p,s} \right) \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + \varepsilon(r) C_{p,f} \langle \rho \rangle^f \langle u_z \rangle^f \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial z} = k_{e,z} \frac{\partial^2 \langle T \rangle}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_{e,r} r \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial r} \right) \quad (6.2.7)$$

Aquí, $\langle \rho \rangle^f$ y ρ_s representan las densidades del fluido y sólido, respectivamente, $C_{p,f}$ y $C_{p,s}$ son las capacidades térmicas del fluido y del sólido a presión constante, respectivamente, $\langle u_z \rangle^f$ es la velocidad intersticial y $k_{e,i}$ representa la conductividad térmica efectiva en la dirección i . Como se puede ver en la Ec. (6.2.7), los principales mecanismos de transporte de calor que se consideran son la conducción y la convección. La solución del modelo está sujeto a las siguientes condiciones de frontera. La temperatura a la entrada del lecho es impuesta, $T_{inlet} = 192^\circ \text{C}$, mientras que a la salida del lecho: $\frac{d\langle T \rangle}{dz} = 0$. En la pared del lecho, la temperatura se considera uniforme, $T_{wall} = 390^\circ \text{C}$, mientras que en el centro del reactor se considera simetría: $\frac{d\langle T \rangle}{dr} = 0$.

6.2.2.2 Determinación de la permeabilidad aparente

Dukhan *et al.* (2014) expresa la Ec. (2.2.3) en su forma vectorial como:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_f}{A(\mathbf{r})} \langle \mathbf{u} \rangle + \frac{\rho_f}{B(\mathbf{r})} |\langle \mathbf{u} \rangle| \langle \mathbf{u} \rangle \quad (6.2.8a)$$

$$A(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r})^3 d_p}{\alpha (1 - \varepsilon(\mathbf{r}))^2} \quad B(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r})^3 d_p}{\beta (1 - \varepsilon(\mathbf{r}))} \quad (6.2.8b)$$

donde $\mathbf{r}(r, z, \theta)$ es el vector de posiciones y $A(\mathbf{r})$ y $B(\mathbf{r})$ son coeficientes que contienen la información relacionada a la teoría del radio hidráulico aplicada a lechos empacados (Du Plessis *et al.*, 1994; Woudberg y Du Plessis, 2016). Basado en la metodología de promedio volumétrico (Whitaker, 1986), $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ puede también ser representado en términos de la permeabilidad aparente como sigue:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mu_f \mathbf{H}^{-1}(\mathbf{r}) \cdot \langle \mathbf{u} \rangle \quad (6.2.9)$$

donde $\underline{\mathbf{H}}^{-1}(\mathbf{r})$ es el tensor de permeabilidad aparente que contiene toda la información relacionada con las interacciones sólido-fluido presentes en el lecho. De acuerdo con la definición de la caída de presión intrínseca, la Ec. (6.2.9) también se puede leer como:

$$-\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\langle p \rangle^f(\mathbf{x})_j = \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mu_f \underline{\mathbf{H}}^{-1}(\mathbf{r}) \cdot \langle \mathbf{u} \rangle(\mathbf{r}) \quad (6.2.10)$$

del método de promedio volumétrico (Whitaker, 2013), la presión intrínseca está definida como:

$$\nabla\langle p \rangle^f(\mathbf{x}) = \frac{1}{V(\mathbf{x})_f} \iiint_{\mathcal{V}(\mathbf{x})_f} \nabla p \, dV(\mathbf{x})_j - \frac{1}{V(\mathbf{x})_f} \iint_{\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}} \mathbf{n} p \, dA(\mathbf{x})_j \quad (6.2.11)$$

de tal manera que la Ec. (6.2.10) puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \nabla\langle p \rangle^f(\mathbf{x})_j &= -\varepsilon(\mathbf{r})^{-1} \mu_f \underline{\mathbf{H}}^{-1}(\mathbf{r}) \cdot \langle \mathbf{u} \rangle(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{V(\mathbf{x})_f} \iiint_{\mathcal{V}(\mathbf{x})_f} \nabla p \, dV(\mathbf{x})_j - \frac{1}{V(\mathbf{x})_f} \iint_{\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}} \mathbf{n} p \, dA(\mathbf{x})_j \end{aligned} \quad (6.2.12)$$

en la que $\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}$ representa el área de las superficies sólidas contenidas dentro del volumen $V(\mathbf{x})$, y \mathbf{n} es el correspondiente vector normal.

El primer término del lado derecho en la Ec. (6.2.12) representa el promedio intrínseco del gradiente de presión, mientras que el segundo término considera el efecto de las superficies sólidas sobre la presión, incluido el efecto de la «fuerza de forma», que es la componente principal que influye en la magnitud de la fuerza de arrastre (Whitaker, 1968). Manipulando la Ec. (6.2.12), el inverso del tensor de permeabilidad aparente se puede expresar de la siguiente manera:

$$\mu_f \underline{\mathbf{H}}^{-1}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r}) (\mathbf{S}_F - \mathbf{V}_F) \langle \mathbf{u} \rangle \cdot (\langle \mathbf{u} \rangle \langle \mathbf{u} \rangle)^{-1} \quad (6.2.13)$$

aquí, las fuerzas superficiales (\mathbf{S}_F) y volumétricas (\mathbf{V}_F) se definen como:

$$\mathbf{S}_F = \frac{1}{V(\mathbf{x})_f} \iint_{\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}} \mathbf{n} p \, dA(\mathbf{x})_j \quad \mathbf{V}_F = \frac{1}{V(\mathbf{x})_f} \iiint_{\mathcal{V}(\mathbf{x})_f} \nabla p \, dV(\mathbf{x})_j \quad (6.2.14)$$

La velocidad superficial promedio ($\langle \mathbf{u} \rangle$) se determina siguiendo la misma metodología utilizada para determinar la fracción vacía, vea la Figura 5.2, y usando:

$$\langle \mathbf{u} \rangle(r_j) = \frac{1}{V(\mathbf{x})} \iiint_{\mathcal{V}(\mathbf{x})_f} \mathbf{u} \, dV(\mathbf{x})_j \quad (6.2.15)$$

donde \mathbf{u} es el vector de velocidad, y $\langle \mathbf{u} \rangle$ representa el promedio superficial de la velocidad. Las integrales superficiales son calculadas como sigue: primero se identifican y delimitan las superficies de las partículas en contacto con el fluido ($\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}$) contenidas en el j -ésimo volumen $V(\mathbf{x})$, luego se realiza la suma de cada elemento que representa la superficie sólida ($\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}$):

$$\iint_{\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f}} \mathbf{n} p \, dA(\mathbf{x})_j = \sum_{b=1}^{Nb} p \mathbf{n}_{\nabla} A_{\nabla} \quad (6.2.16)$$

donde \mathbf{n}_{∇} es el vector normal y A_{∇} es la superficie delimitada:

$$\mathbf{n}_{\nabla} = \frac{\mathbf{r}_{t1} \wedge \mathbf{r}_{t2}}{\|\mathbf{r}_{t1} \wedge \mathbf{r}_{t2}\|} \quad A_{\nabla} = \frac{1}{2} \|\mathbf{r}_{t1} \wedge \mathbf{r}_{t2}\| \quad (6.2.17)$$

con $\mathbf{r}_{t1,t2}$ como el vector tangente asociado con la superficie. Las integrales de volumen se calculan de manera similar.

Para finalizar lo anterior, la permeabilidad aparente es únicamente función de la información local promedio sin la presencia de parámetros a estimar mediante el ajuste de las observaciones de caída de presión o velocidad, minimizando las incertidumbres asociadas a ello. Mediante el uso de esta permeabilidad aparente, se determinan las interacciones sólido-fluido en la ecuación (4.2.1b):

$$F(r)_z = \mu_f H(r)_{zz}^{-1} \langle u_z \rangle \quad (6.2.18)$$

donde $H(r)_{zz}^{-1}$, es una de las componentes del tensor $\underline{\mathbf{H}}(\mathbf{r})$ y se obtiene de las PRS.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1 Simulaciones de partícula resuelta (PRS)

6.3.1.1 Caída de presión

La precisión y confiabilidad de los resultados numéricos en las PRS dependen en gran medida de la calidad de la malla utilizada para discretizar el dominio de estudio. En este sentido, se utiliza la componente axial del tensor de esfuerzos totales (calculado sobre la superficie de partículas en zonas de alta velocidad) como una variable crítica para evaluar y ajustar la malla. Por brevedad, las pruebas de independencia de malla se muestran en la Figura 6.1. Las simulaciones son consideradas precisas para una malla que consiste en alrededor de 33 millones de elementos. La Figura 6.2 muestra las predicciones de la caída de presión macroscópica obtenida de las PRS considerando condiciones de flujo compresible e incompresible. Para validar las PRS, las predicciones de caída de presión se comparan con las obtenidas mediante correlaciones bien aceptadas en la literatura (Eisfeld y Schnitzlein, 2001; Ergun, 1952) y frente a observaciones experimentales (Lopez-Isunza, 1983) obtenidas en un reactor de lecho empacado a escala industrial enfriado por la pared y operado a Re_p que van desde 750-1750. El enfoque de PRS que considera la compresibilidad del fluido es el único que describe correctamente las observaciones de la caída de presión a diferentes Re_p . Por su parte, las PRS que consideran la suposición de flujo incompresible subestiman las observaciones en todos los Re_p , mientras que las correlaciones las sobrepredicen a Re_p altos. Las predicciones de las PRS indican cómo la compresibilidad del fluido afecta la magnitud de las interacciones sólido-fluido que impactan en las resistencias inerciales. Examinando la densidad del fluido, su valor a lo largo del lecho es menor para el flujo compresible que para el incompresible, de manera que la densidad varía entre 0.55 y 0.74 kg m^{-3} para el primero y tiene un valor de 1.20 kg m^{-3} para la última condición de flujo. Aunque en la literatura no hay predicciones que evalúen el efecto del flujo compresible sobre la caída de presión en un lecho empacado, hay evidencia de que éste afecta la transferencia de cantidad de movimiento al aumentar la magnitud de la velocidad local, es decir, cuanto mayor sea la caída de presión (fuerza impulsora de la transferencia de cantidad de movimiento),

mayor es la magnitud de la velocidad local. Lo anterior, hasta ahora, concuerda con nuestras predicciones de velocidad presentadas en la Sección 6.3.2.1.

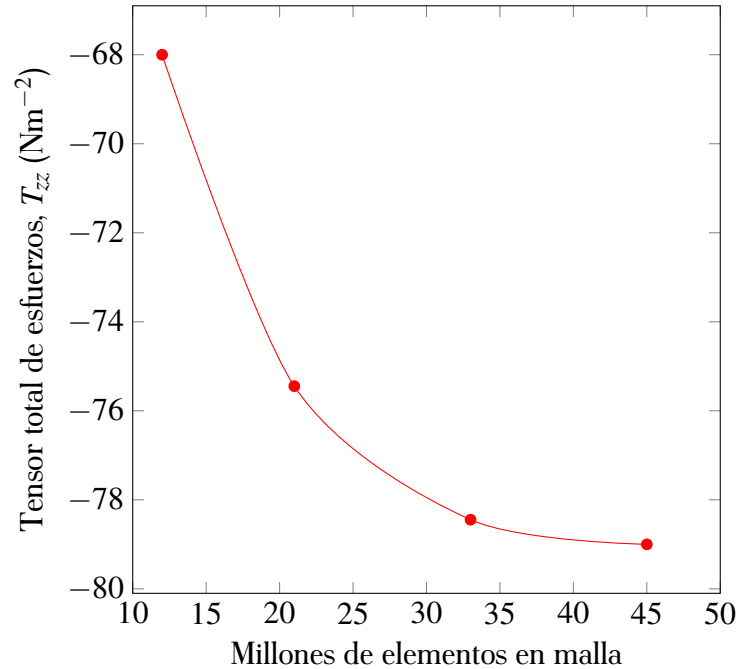


Figura 6.1: Sensibilidad de la componente axial del tensor de esfuerzos totales sobre algunas superficies de las partículas respecto al número de elementos de malla.

Al igual que en este trabajo, las correlaciones desarrolladas por Ergun (1952) y Reichelt (1972), usando parámetros redeterminados por Eisfeld y Schnitzlein (2001), se han aplicado regularmente para validar las PRS (Zhang *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2019b; Moghaddam *et al.*, 2019). La correlación de Ergun se obtuvo, por un lado, utilizando información de lechos empacados que presentaban $d_t/d_p \gg 10$, mientras que la correlación de Reichelt revisada por Eisfeld y Schnitzlein (2001) se desarrolló manejando más de 2300 observaciones recolectadas de lechos empacados usando d_t/d_p en un rango de 1.62 a 50. Eisfeld y Schnitzlein (2001) elucidaron el impacto de d_t/d_p y Re_p en los valores de α y β , los parámetros que cuantifican las interacciones sólido-fluido. Con este fin, para nuestro caso de estudio, considerando las desviaciones de las correlaciones (Ergun, 1952; Eisfeld y Schnitzlein, 2001), la ecuación de Ergun es capaz de predecir las observaciones de caída de presión a Re_p inferiores a 1050, considerando adecuadamente las interacciones sólido-fluido, aunque la fracción vacía local y la permeabilidad se ven muy afectadas por el bajo

d_t/d_p del sistema. Sin embargo, la ecuación de Ergun sobrepredice la caída de presión en Re_p mayor que 1050, como se observa en la Figura 6.2; esta predicción errónea se ha asociado con los valores de α y β utilizados en la correlación (Foumeny y Ma, 1994; Bey y Eigenberger, 1997).

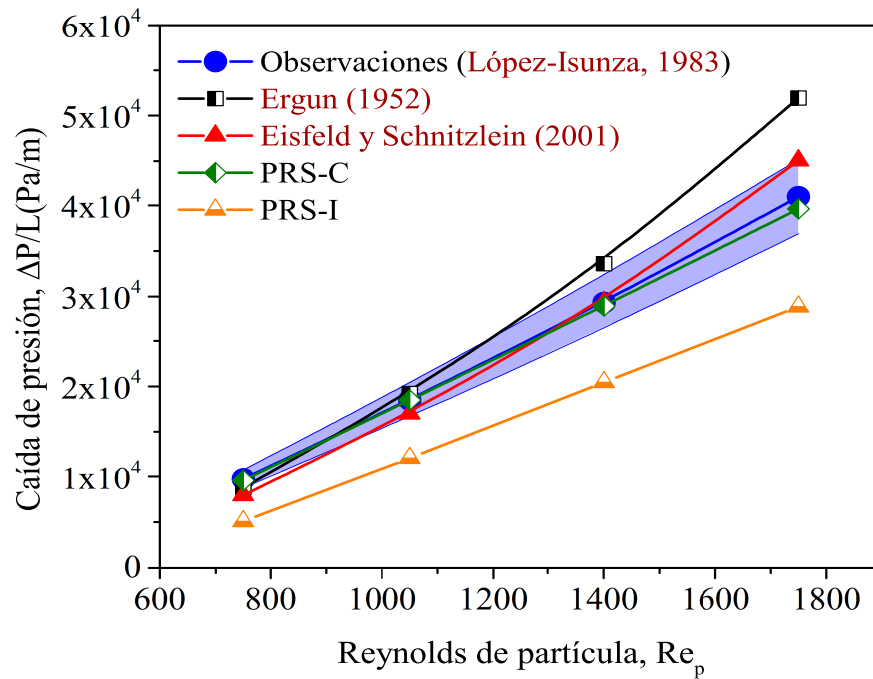


Figura 6.2: Comparación entre la caída de presión obtenida a partir de las PRS considerando condiciones de flujo compresible (PRS-C) o incompresible (PRS-I), correlaciones desarrolladas por Ergun (1952) y Einfeld y Schnitzlein (2001), y experimentación en un reactor de lecho empacado a escala industrial operado a Re_p desde 750-1750.

Varios trabajos (Mehta y Hawley, 1969; Brauer, 1960; Woudberg y Du Plessis, 2016) han abordado el error de predicción antes mencionado teniendo en cuenta el efecto del área superficial del lecho en la representación del diámetro hidráulico. Cohen y Metzner (1981) determinaron las caídas de presión dividiendo la sección transversal del tubo en varias zonas que eran una función del d_t/d_p . Castillo-Araiza y Lopez-Isunza (2008) recalcularon α y β en la correlación de Ergun ajustando las observaciones de velocidad que permitieron la descripción adecuada de la magnitud de la velocidad en aquellas regiones de alta fracción vacía, incluida la zona cercana a la pared, omitiendo el uso de la llamada viscosidad efectiva en la ecuación de transferencia

de cantidad de movimiento. Varios autores (Eisfeld y Schnitzlein, 2001; Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Woudberg *et al.*, 2019) redeterminaron α y β ajustando las observaciones de caída de presión para tener en cuenta las interacciones sólido-fluido. En este sentido, Eisfeld y Schnitzlein (2001) obtuvieron α y β como funciones del diámetro del lecho y la fracción vacía. Para nuestro objeto de estudio, esta última correlación predice adecuadamente las observaciones en Re_p de 750 a 1400; sin embargo, no es capaz de describir observaciones en Re_p mayores que 1400. Conclusiones similares fueron obtenidas por Eisfeld y Schnitzlein (2005) quienes predijeron los perfiles de velocidad usando esta correlación para un lecho con $d_t/d_p = 9.3$, teniendo predicciones inadecuadas en regiones de fracciones vacías y Re_p altos. Estos resultados elucidan la necesidad de hacer un análisis más detallado de las interacciones sólido-fluido en un lecho empacado. Con este fin la Sección 6.3.2.2 tiene como objetivo analizar las interacciones sólido-fluido mediante el uso de las PRS.

6.3.1.2 Campo de velocidad

Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran los campos de velocidad en estado estacionario obtenidos por las PRS considerando compresibilidad a Re_p de 750 y 1750, respectivamente. Estas figuras muestran cortes axiales y frontales de la magnitud de la velocidad en diferentes posiciones radiales ($r = 0$, $r = 0.5d_p$ y $r = 1.4d_p$) y posiciones axiales ($z = d_p$, $z = 4d_p$ y $z = 7d_p$). En estas simulaciones, la dirección del flujo es de abajo hacia arriba. Las zonas de estancamiento, las regiones de aceleración y desaceleración y las regiones de acanalamiento se observan a lo largo y ancho del reactor. Para un Re_p de 750, la magnitud de la velocidad local varía de 0 a 9.8 m s^{-1} ; mientras que para un Re_p de 1750 varía de 0 a 21 m s^{-1} . Aunque la magnitud de la velocidad muestra diferencias locales importantes para todo Re_p (750-1750), de acuerdo con la literatura (Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Magnico, 2009; Partopour y Dixon, 2017; Linsong *et al.*, 2018; Das *et al.*, 2018; Mohanty *et al.*, 2016; Moghaddam *et al.*, 2019), el campo de velocidad normalizado ($u/u_{z,entrada}$) cambia en la misma magnitud en todos los Re_p , con valores de 0 a 7, dependiendo de la región dentro del lecho, lo que sugiere que las interacciones sólido-fluido presentan un orden de magnitud similar en todas las condiciones de flujo estudiadas.

Analizando la información local, la magnitud de la velocidad excede la velocidad de entrada

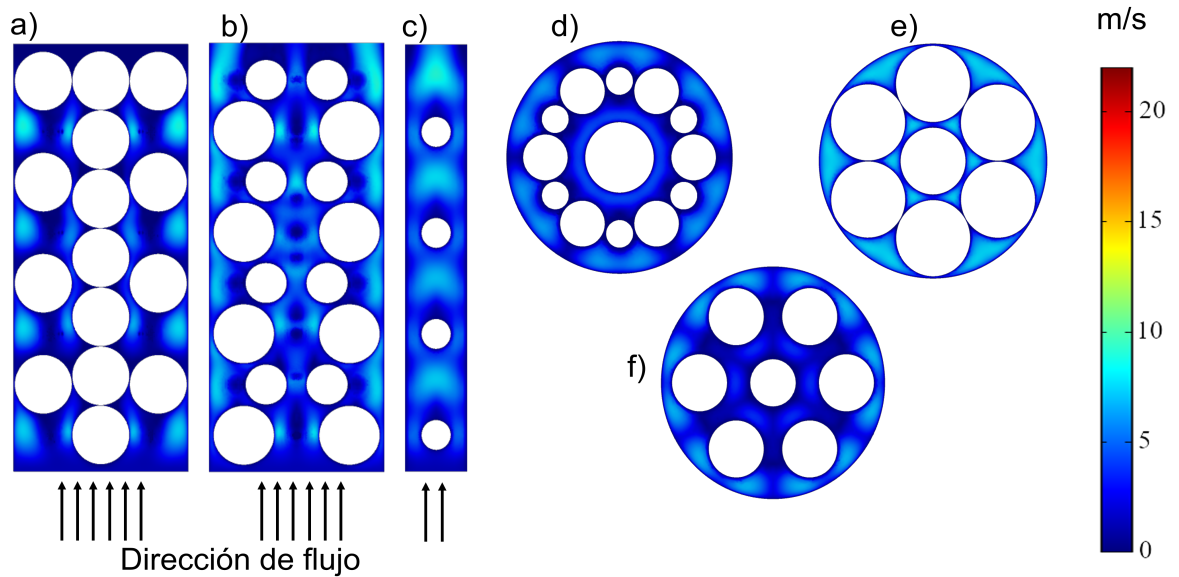


Figura 6.3: Contorno de la magnitud de la velocidad a $Re_p = 750$. Vista lateral de la celda unitaria. a) $r = 0$, b) $r = 0.5d_p$ y c) $r = 1.4d_p$. Vista frontal de la celda unitaria: d) $z = d_p$, e) $z = 4d_p$ y f) $z = 7d_p$.

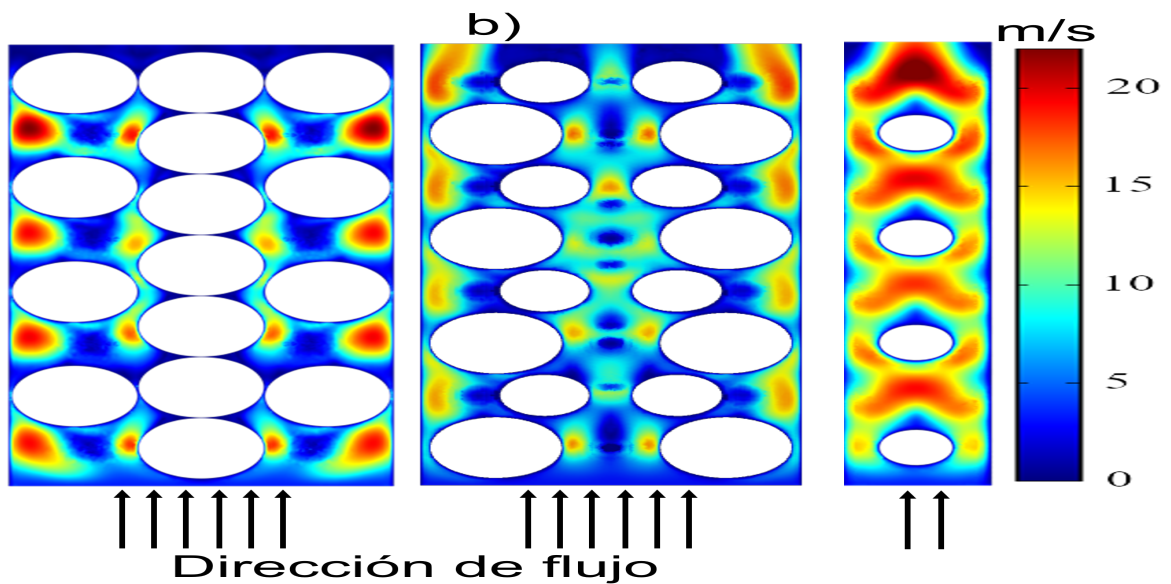


Figura 6.4: Contorno de la magnitud de la velocidad a $Re_p = 1750$. Vista lateral de la celda unitaria. a) $r = 0$, b) $r = 0.5d_p$ y c) $r = 1.4d_p$. Vista frontal de la celda unitaria: d) $z = d_p$, e) $z = 4d_p$ y f) $z = 7d_p$.

superficial en regiones de alta fracción vacía local (Partopour y Dixon, 2017; Linsong *et al.*, 2018); y, como también se señala en la literatura (Moghaddam *et al.*, 2019), la magnitud de la velocidad alcanza sus valores máximos en $r = 0.5d_p$ y $r = 1.4d_p$, regiones que presentan alta fracción vacía local y, por lo tanto, bajas resistencias al flujo. Con este fin, la presencia de valores altos de fracción vacía local alta conduce a velocidades intersticiales relativamente altas, como se observa en las Figuras 6.3 y 6.4. De acuerdo con la teoría de la capa límite (Schlichting y Gersten, 2016), en un reactor de lecho empacado enfriado por la pared, esta alta velocidad local mejora las tasas de transferencia de calor y masa alrededor de las superficies catalíticas y también la tasa de transferencia de calor cerca de la pared, evitando o minimizando el incremento de la temperatura alrededor de la zona del punto caliente, lo cual es fundamental para favorecer la selectividad al producto deseado y minimizar la desactivación del catalizador por mecanismos reversibles o irreversibles (Castillo-Araiza y López-Isunza, 2010; Bartholomew, 2001). Por otro lado, las bajas magnitudes de velocidad se identifican en puntos de estancamiento ubicados entre contactos superficie-superficie, zonas de baja fracción vacía donde los esfuerzos de corte son dominantes. Dado que los resultados locales en diferentes Re_p son similares a los discutidos para Re_p de 750 y 1750, los campos de velocidad obtenidos a Re_p 1050 y 1400 no se presentan.

Dado que los puntos de estancamiento y el retromezclado afectan el rendimiento del reactor de lecho empacado enfriado por la pared, debido a su impacto en las capas límite locales y, por lo tanto, en los mecanismos interfaciales de transferencia de calor y masa (Lu *et al.*, 2018; Guardo *et al.*, 2007), en las próximas líneas se lleva a cabo un análisis de los mismos. La Figura 6.5a muestra la componente z de la velocidad representando los puntos estancados y el retromezclado, mientras que la Figura 6.5b muestra una representación 3D de esta componente de la velocidad pero representando solo las zonas de alta fracción vacía en la celda unitaria. Como se puede ver, los puntos de estancamiento, asociados con velocidades locales cercanas a cero, se identifican en todas las direcciones dentro del lecho, particularmente en aquellas regiones con una fracción vacía baja ($r = 0$ y $r = d_p$) donde los esfuerzos cortantes son dominantes, como se comentó anteriormente. Hasta ahora, como se observa en varias contribuciones (Moghaddam *et al.*, 2019, 2020), cuanto mayor es la resistencia al flujo, menor es la magnitud de

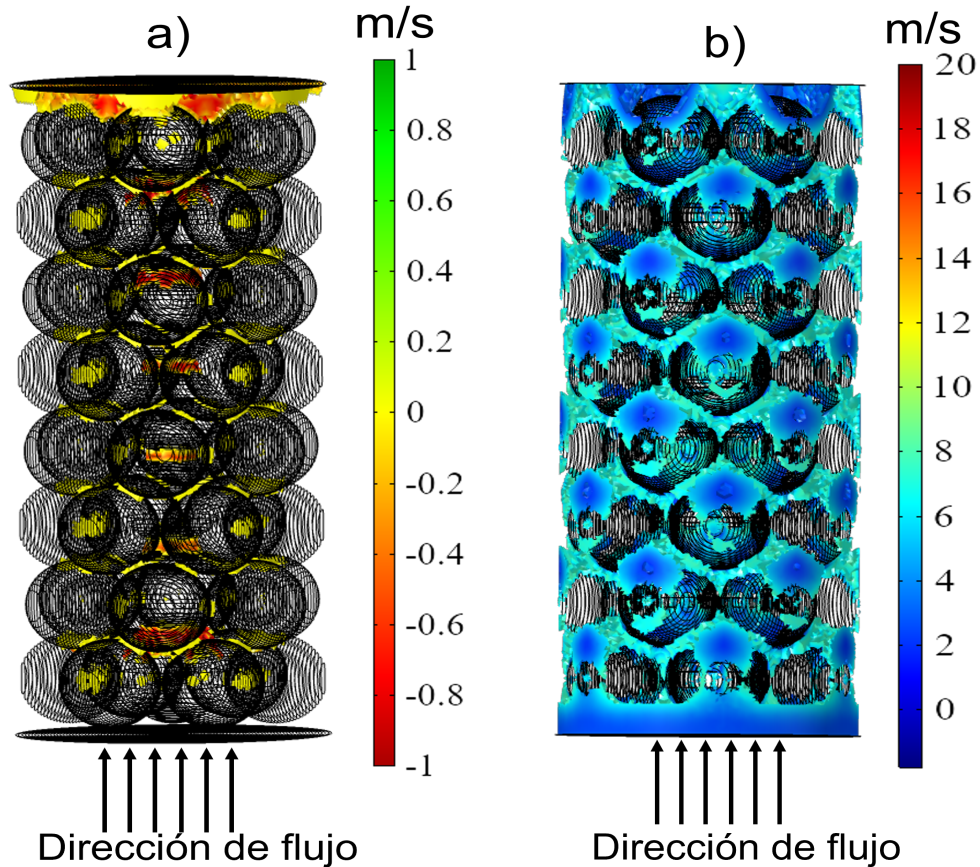


Figura 6.5: Componente axial de la velocidad a Re_p de 1750 considerando: a) puntos estancados y retromezclado; y b) velocidades locales obtenidas a fracciones vacías altas en el lecho.

la fracción vacía. El retromezclado, asociado a valores negativos de la componente de velocidad, se identifica principalmente en el núcleo del lecho. Por otro lado, aunque las velocidades locales alcanzan valores cercanos a 20 ms^{-1} a Re_p de 1750, la componente axial de la velocidad oscila predominantemente entre $2 - 9.5 \text{ ms}^{-1}$ en regiones de alta fracción vacía. De hecho, como se observó más adelante durante el análisis de las PCS, la magnitud promedio de la velocidad, graficada a lo largo del eje radial, también varía de 0 a 9.5 ms^{-1} .

6.3.2 Simulaciones pseudo continuas (PCS)

6.3.2.1 Campo de velocidad y caída de presión

La Figura 6.6 muestra las predicciones de los perfiles de velocidad del modelo pseudo continuo que incorpora las variaciones en las interacciones locales sólido-fluido a través de la permeabilidad aparente (PSCM-PRS). Estas predicciones se comparan con las obtenidas por las PRS y el modelo pseudo-continuo convencional (PSCM-ES) que cuantifica las interacciones sólido-fluido a través de la correlación reportada por Eisfeld y Schnitzlein (2001). Las predicciones de la velocidad se obtienen a Re_p de 750 a 1750, condiciones de flujo encontradas durante la operación industrial de este tipo de lechos empacados (Lopez-Isunza, 1983; Castillo-Araiza *et al.*, 2007). Debido a la baja relación d_t/d_p y al efecto de la pared en la disposición del empaque, los enfoques CFD predicen velocidades máximas en aquellas regiones de alta fracción vacía, $r \approx 0.5d_p$ y $r \approx 1.4d_p$. El modelo pseudo-continuo que utiliza información local a través del tensor de permeabilidad aparente (PSCM-PRS) reproduce los perfiles de velocidad promedio de las PRS, validando la capacidad de predicción del PSCM-PRS.

La confianza de las predicciones dadas por el modelo pseudo-continuo (PSCM-PRS) es evaluada de manera cuantitativa obteniendo el coeficiente de determinación (R^2). Los valores de R^2 oscilan entre 0.945 y 0.963, tomando como referencia las PRS a Re_p de 750 a 1750. A partir de los perfiles promedios obtenidos de las PRS se observa que el modelo pseudo-continuo convencional usando la correlación de Eisfeld y Schnitzlein (2001) da lugar a predicciones erróneas del perfil de velocidad, lo que indica que las interacciones sólido-fluido no son cuantificadas correctamente en zonas que presentan alta fracción vacía. Esto está en línea con los hallazgos de nuestro grupo de investigación (Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Gómez-Ramos *et al.*, 2019), en los que la descripción de la velocidad pseudo-local solo ha sido posible cuando las interacciones sólido-fluido o los descriptores hidrodinámicos se han cuantificado adecuadamente en zonas de alta fracción vacía en el lecho. Dado que los resultados de las PCS a diferentes Re_p son similares a los discutidos para Re_p de 750 y 1750, y por brevedad, los perfiles de velocidad obtenidos en otros Re_p (1050 y 1400) no son mostrados.

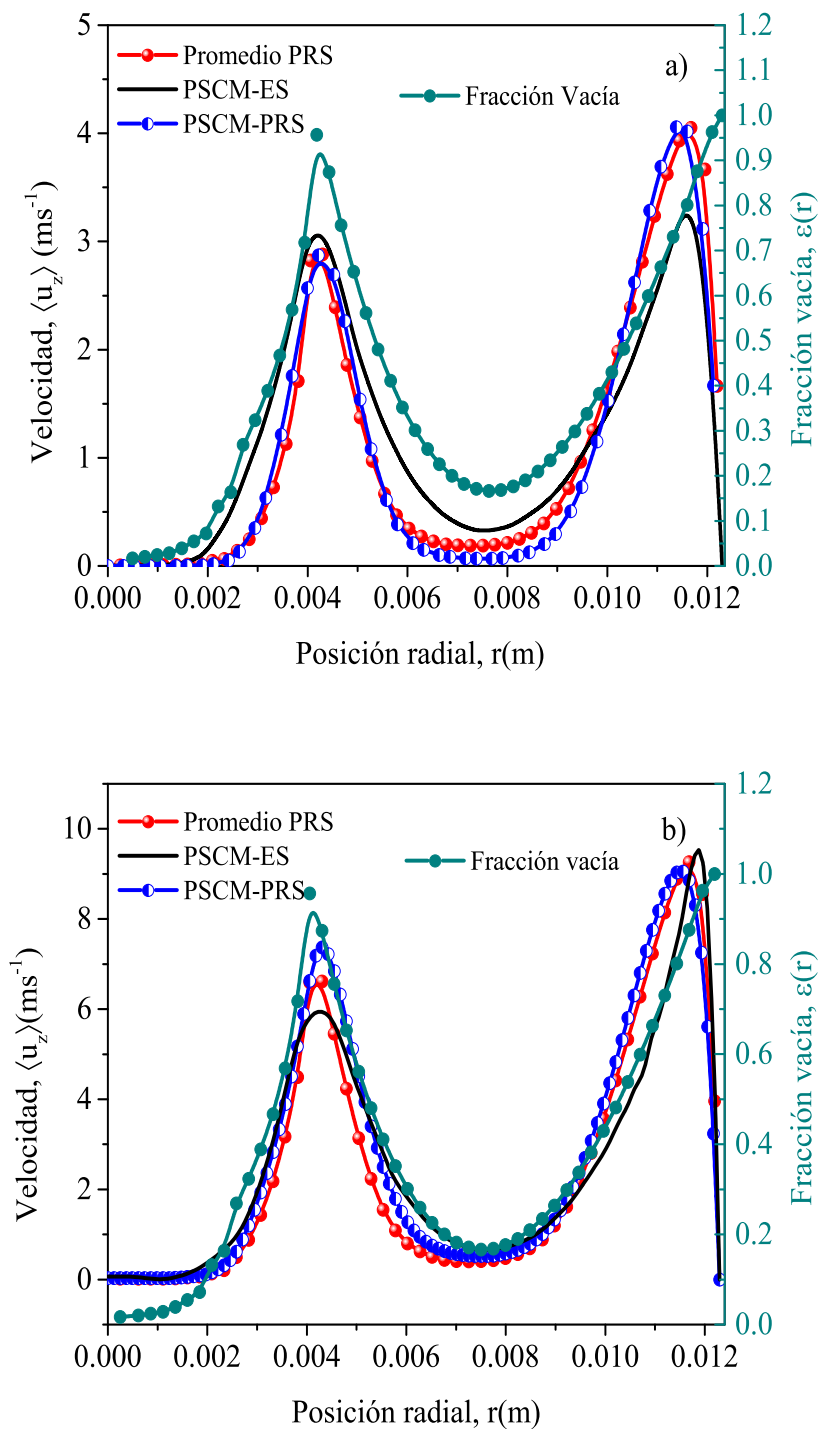


Figura 6.6: Evaluación de la capacidad de predicción del modelo pseudo-continuo acoplado a la correlación de Einfeld y Schnitzlein (2001) (PSCM-ES) y simulaciones de partícula resuelta (PSCM-PRS): a) Re_p 750, y b) Re_p 1750.

6.3.2.2 Fuerzas de fricción y la permeabilidad aparente

Como se mencionó anteriormente, la motivación para la caracterización de pérdidas por fricción radica en la necesidad de desarrollar un modelo pseudo-continuo adecuado para describir la dinámica de fluidos en un reactor de lecho empacado que presenta bajas relaciones d_t/d_p . Entonces, cabe recordar que aunque la interacción friccional entre el sólido y el fluido en lechos empacados ha sido examinada durante más de un siglo y medio (Darcy, 1856; Forchheimer, 1901; Wang *et al.*, 1999; Erdim *et al.*, 2015), hoy en día no existe un enfoque aceptado para cuantificar las resistencias sólido-fluido. El enfoque convencional ingenieril (Brinkman, 1949; Bey y Eigenberger, 1997; Papageorgiou y Froment, 1995), que acopla una correlación de caída de presión (basada en el concepto de radio hidráulico) a las ecuaciones de Navier-Stokes ha llevado a predicciones cuestionables de los perfiles de velocidad. Esto ha sido asociado con desviaciones (10-16%) de las correlaciones que predicen las observaciones de caída de presión (Ergun, 1952; Einfeld y Schnitzlein, 2001; Nemeč y Levec, 2005) y su incapacidad para cuantificar las pérdidas por fricción en zonas de alta fracción vacía (Reichelt, 1972).

De lo anterior, nuestra hipótesis de investigación se basa en la confiabilidad del enfoque de las PRS para determinar las pérdidas por fricción locales, incluyendo el efecto de la baja relación d_t/d_p tanto en la distribución de la fracción vacía como en la permeabilidad aparente en el núcleo y cerca de la pared del tubo. La Figura 6.7 muestra las pérdidas por fricción relacionadas con las fuerzas superficiales (\mathbf{S}_F) y volumétricas (\mathbf{V}_F) involucradas en la permeabilidad aparente a Re_p 1750. Estas fuerzas, obtenidas de las PRS usando las Ecs. (6.2.13)-(6.2.14), se transfieren al PSCM-PRS permitiendo la descripción del perfil de velocidad y caída de presión en el lecho empacado. Las fuerzas superficiales muestran un comportamiento opuesto al de la fracción vacía y al perfil de velocidad, esto indica mayores pérdidas de energía en zonas de baja fracción vacía, y viceversa. Mientras que las fuerzas volumétricas siguen la tendencia de los perfiles de velocidad y fracción vacía. La determinación de las fuerzas de fricción conducen al cálculo de la permeabilidad aparente, definida en la Ec. (6.2.13), uno de los descriptores hidrodinámicos que cuantifican las interacciones sólido-fluido. La Figura 6.8a muestra el perfil de permeabilidad aparente a Re_p de 1750. Aunque a partir de las PRS, se pueden determinar diferentes componentes

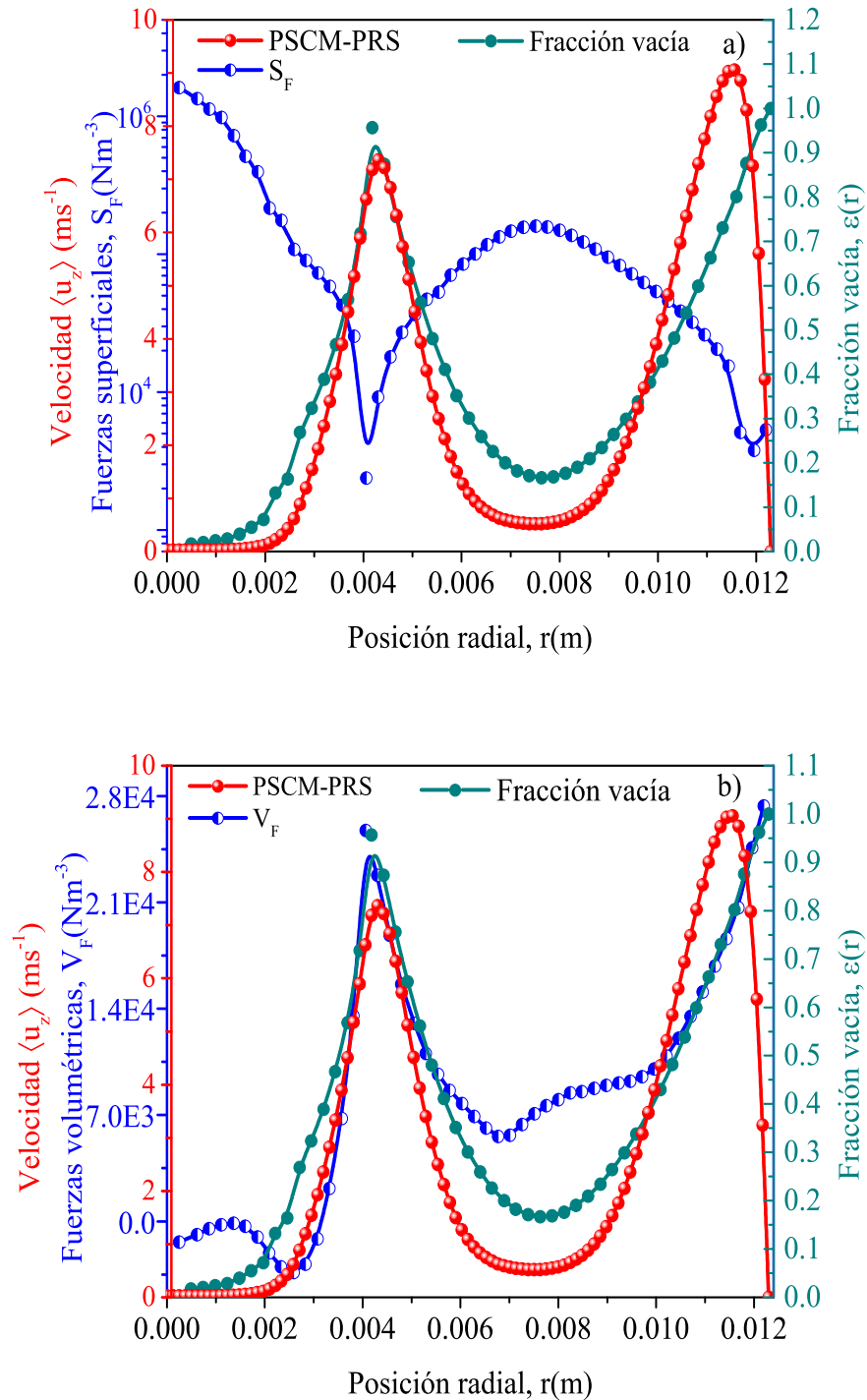


Figura 6.7: Relación entre la fracción vacía y la magnitud de la velocidad superficial con las fuerzas: a) superficiales y b) volumétricas relacionadas a las pérdidas de fricción considerando Re_p de 1750.

del tensor, aquí la componente H_{zz} es la única examinada por su importancia en la predicción del perfil de velocidad usando el modelo pseudo-continuo dado por las Ecs. (4.2.1b, 6.2.7 y 6.2.18). Como se puede ver, cuanto mayor es la fracción vacía, mayor es la permeabilidad, lo que concuerda con los perfiles de pérdidas por fricción y los perfiles de velocidad encontrados a través del lecho, es decir, se identifican mayores velocidades en las zonas de mayor fracción vacía y mayor permeabilidad, y viceversa. Lo anterior está en línea con los fundamentos del radio hidráulico (Du Plessis *et al.*, 1994; Woudberg *et al.*, 2019). Por brevedad, la investigación de las fuerzas de fricción y la permeabilidad solo se presenta para un Re_p ya que su comportamiento es similar en forma y magnitud para los otros Re_p estudiados en esta tesis.

Se han atribuido dos efectos contrarios a la pared del lecho empacado que presenta un $d_t/d_p > 8$: la pared aumenta la velocidad local debido a la alta fracción vacía local en esta región, mientras que disminuye la velocidad local a cero debido al esfuerzo cortante ocasionado por su superficie. Por otro lado, en un lecho empacado que presenta un $d_t/d_p < 8$, no solo cerca de la pared del lecho están presentes zonas de alta fracción vacía que impactan en la dinámica de fluidos sino que pueden encontrarse en varias regiones a lo largo del radio. La mayoría de los autores han desarrollado ecuaciones heurísticas (Ergun, 1952; Brauer, 1960; Mehta y Hawley, 1969; Fahien y Schriver, 1983; Einfeld y Schnitzlein, 2001; Montillet *et al.*, 2007) para cuantificar interacciones sólido-fluido en lechos empacados con altas relaciones d_t/d_p , sin embargo, éstas han fallado al describir las pérdidas por fricción en lechos que presentan bajas relaciones d_t/d_p (Erdim *et al.*, 2015). Algunos autores (Einfeld y Schnitzlein, 2005; du Plessis y Woudberg, 2008) han dirigido sus investigaciones a desarrollar correlaciones para cuantificar interacciones sólido-fluido en lechos que presentan bajas relaciones d_t/d_p , sin embargo, solo han sido capaz de describir las pérdidas por fricción en el núcleo del lecho, fallando en la descripción de las interacciones sólido-fluido cerca de la pared. Analizando las correlaciones reportadas en la literatura, todas ellas fallaron en describir las interacciones sólido-fluido en zonas de alta fracción vacía.

La Figura 6.8 muestra las predicciones de la permeabilidad aparente y la velocidad pseudo-local determinadas a $Re_p = 1750$. Estas predicciones se obtienen acoplando varias correlaciones

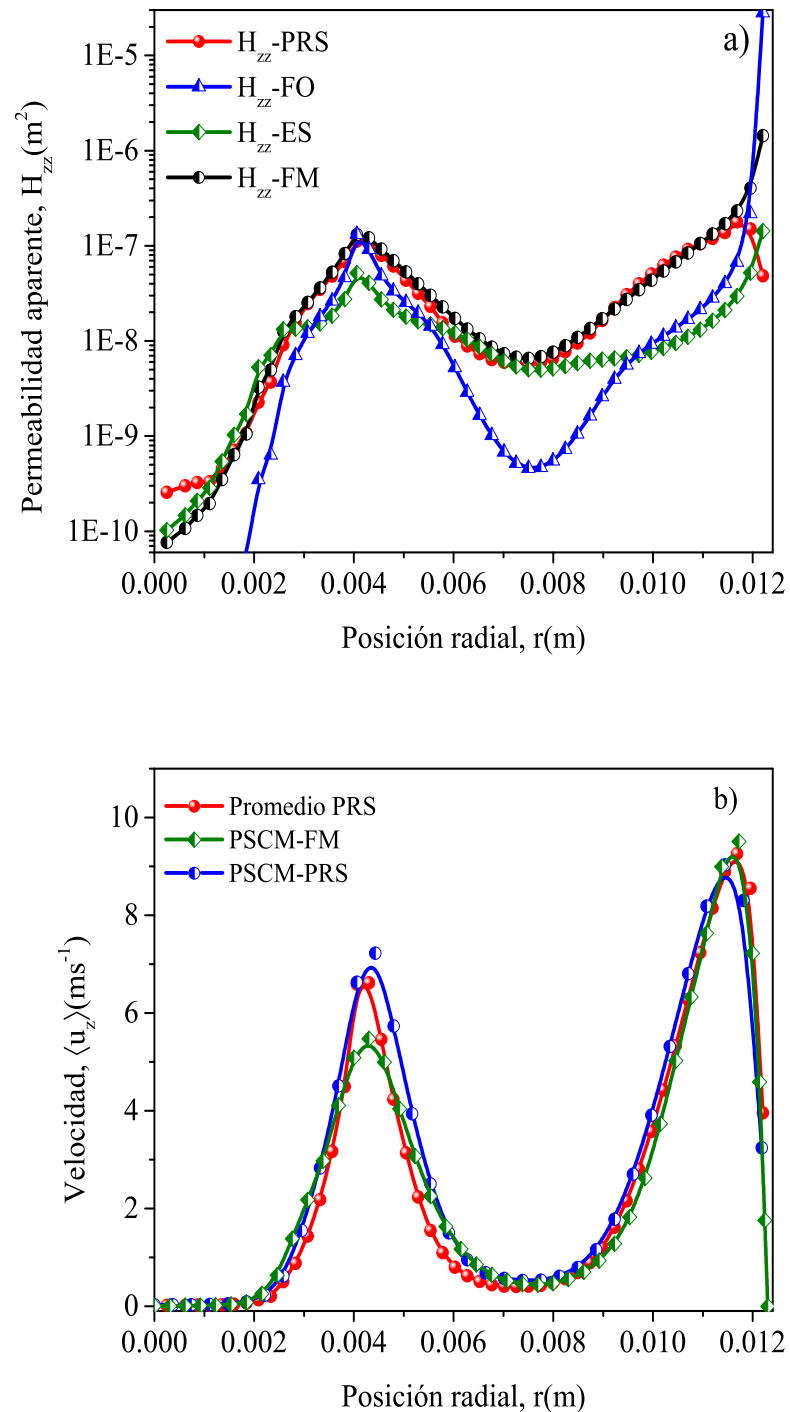


Figura 6.8: a) Permeabilidad aparente determinada a Re_p de 1750 usando: simulaciones de partícula resuelta (H_{zz} -PRS), la correlación de Fahien y Schriver (1983) (H_{zz} -FO), la correlación modificada de Fahien y Schriver (H_{zz} -FM) y la correlación de Eisfeld y Schnitzlein (2001) (H_{zz} -ES); y b) perfiles de velocidad superficial promedio obtenidos de: PRS y el modelo pseudo-continuo usando H_{zz} -FM o H_{zz} -PRS.

heurísticas a las ecuaciones de Navier-Stokes para evaluar su confiabilidad en la descripción de las interacciones sólido-fluido. Tomando como referencia la permeabilidad aparente determinada a través de las PRS, la correlación desarrollada por Einfeld y Schnitzlein (2001) no logra describir las interacciones sólido-fluido cerca de la pared, prediciendo resultados opuestos a los obtenidos a partir de simulaciones locales, ver Figura 6.8a. Como consecuencia de esto, aquí se emplean PRS para desarrollar una correlación que tenga en cuenta las interacciones sólido-fluido en el lecho empacado. Revisando la literatura (Erdim *et al.*, 2015), aquí se prefiere la correlación de Fahien y Schriver (1983) para considerar la información local relacionada con las fuerzas de fricción en zonas de alta y baja fracción vacía; en su correlación de caída de presión, la permeabilidad aparente se lee:

$$H_{zz} = K_{zz}^A = \frac{\mu_f \varepsilon^6 d_p^3}{\alpha \mu (1 - \varepsilon)^2 \varepsilon^3 d_p + \rho \beta (1 - \varepsilon) \varepsilon^3 d_p^2 \langle u_z \rangle} \quad (6.3.1)$$

Durante la solución del PSCM teniendo en cuenta la correlación de Fahein y Schriver, la permeabilidad aparente se subestima en el la región del núcleo del lecho, mientras que se sobreestima cerca de la pared. Debido a este resultado, α y β se redefinen de la siguiente manera:

$$\alpha = q f_{1p}; \quad \beta = (1 - q) f_{2p}; \quad q = \exp\left(-\frac{0.155}{\phi \varepsilon^{0.448}}\right) \quad (6.3.2a)$$

$$f_{1p} = \frac{480\varepsilon}{(1 - \varepsilon)}; \quad f_{2p} = \frac{0.045\varepsilon^{0.75}}{(1 - \varepsilon)^{0.55}} \quad (6.3.2b)$$

Aunque los detalles de la correlación de Fahien y Schriver se pueden revisar en literatura (Fahien y Schriver, 1983; Erdim *et al.*, 2015), la reparametrización de α y β pretende capturar el impacto de la relación d_t/d_p en la distribución de la fracción vacía. Es de señalarse que la propuesta de (q) durante la determinación de α y β pondera resistencias viscosas e inerciales localizadas en zonas de alta fracción vacía. Como se observa en la Figura 6.8a, esta propuesta conduce a una adecuada predicción de la permeabilidad aparente en las zonas del núcleo y la pared, teniendo una adecuada cuantificación de las interacciones sólido-fluido. A su vez, esto da lugar a predicciones adecuadas de la velocidad pseudo-local, indicando la capacidad de la correlación reparametrizada para explicar el efecto de la baja relación d_t/d_p en la determinación de las pérdidas por fricción.

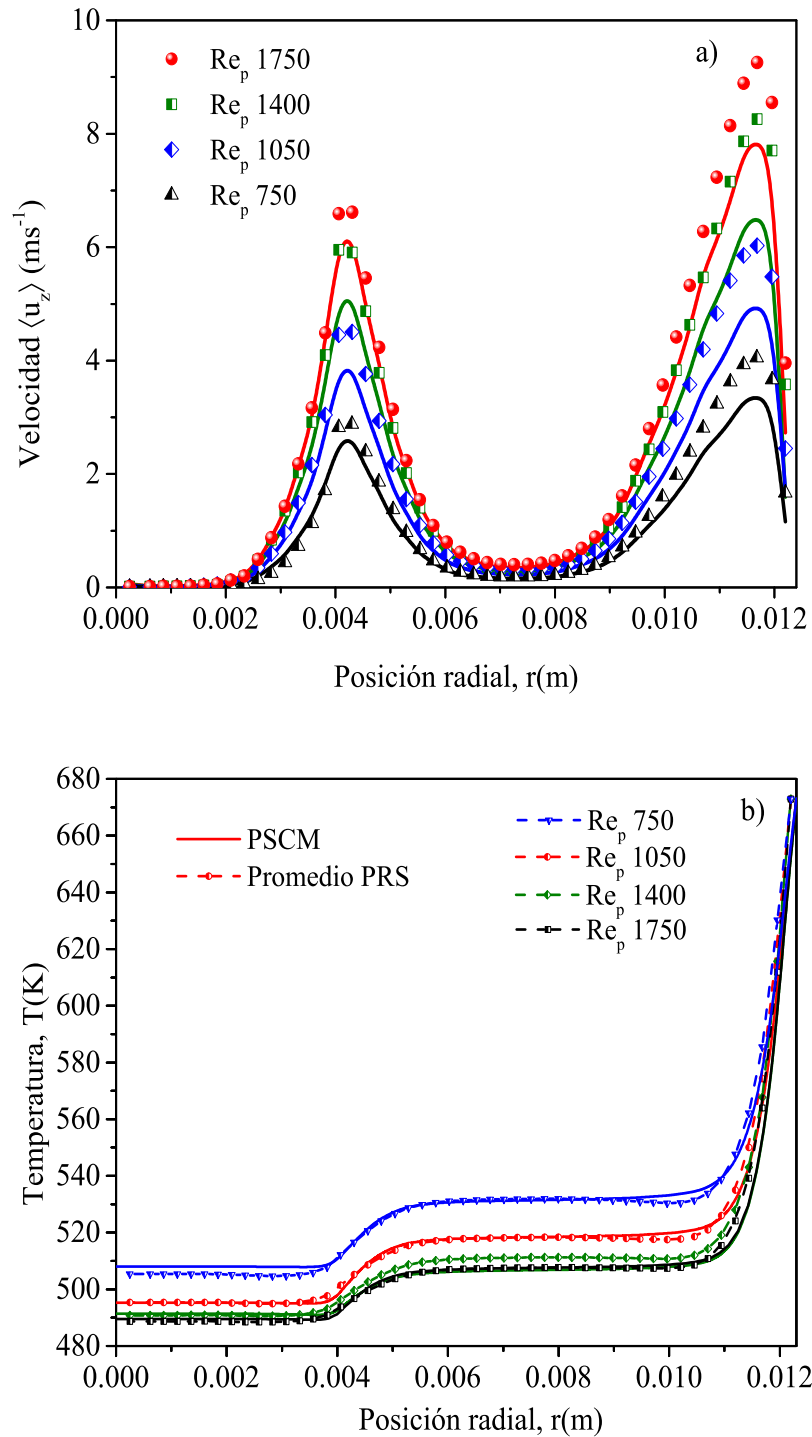


Figura 6.9: a) Perfiles de velocidad promedio incluyendo o despreciando el efecto de la compresibilidad bajo condiciones no isotérmicas a diferente Re_p (750-1750). Simbolos representan flujo compresible y las líneas continuas representan flujo incompresible. (b) Perfiles de temperatura obtenidos del modelo pseudo continuo (PSCM-PRS) y promedio de simulaciones de partícula resuelta (promedio PRS) a Re_p (750-1750).

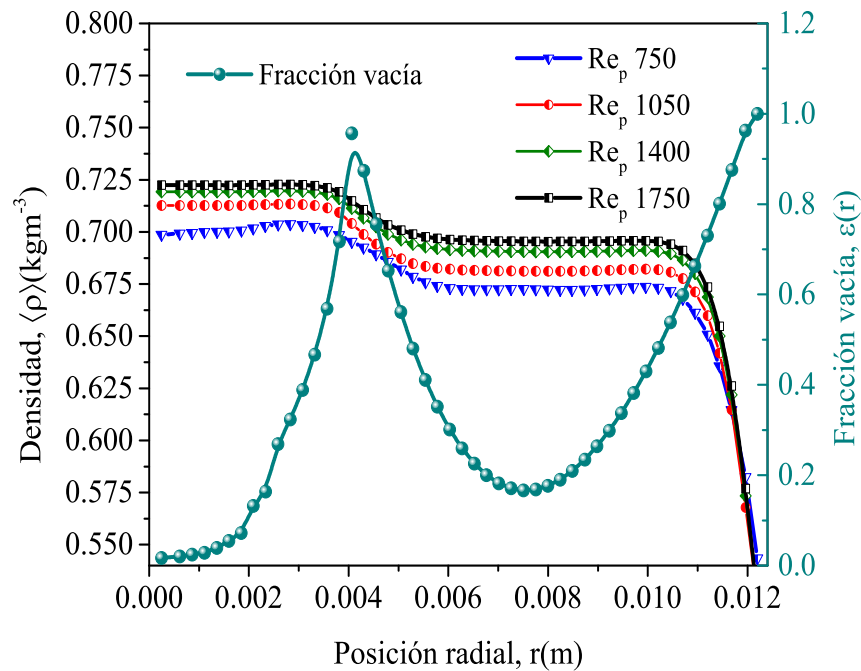


Figura 6.10: Perfiles de fracción vacía y densidad obtenidos a Re_p (750-1750).

6.3.2.3 Trabajo de compresión

Si bien, en las últimas décadas, la literatura ha evaluado la dinámica de fluidos en lechos empacados con bajas relaciones d_t/d_p por medio de enfoques PRS o PCS, su estudio solo ha considerado condiciones de flujo incompresible isotérmico o no isotérmico. Sin embargo, en un escenario realista, las variaciones locales de presión y temperatura en un lecho empacado, impactan en la densidad de la fase fluida como se observa en algunas contribuciones (Sözen y Vafai, 1991; Foumeny y Ma, 1994). La Figura 6.9 muestra los perfiles de velocidad y temperatura obtenidos en el lecho considerando o no las condiciones de compresibilidad en el flujo a Re_p que van desde 750-1750. Con el objetivo de mostrar el impacto de la tasa de flujo volumétrico en el trabajo de compresión, la Figura 6.10 muestra el perfil de densidad en Re_p de 750 a 1750. Como se puede observar, la compresibilidad del fluido impacta en las velocidades locales, dependiendo de la magnitud de la presión local, Re_p , no isothermalidad y fracción vacía local. Incluso si el número de Mach es pequeño ($Ma < 0.03$), la compresibilidad del fluido influye en

las pérdidas por fricción locales debidas a las resistencias de inercia, afectando la magnitud de las velocidades locales, esencialmente en las zonas de alta fracción vacía, incluida la zona cercana a la pared del tubo. En comparación con los resultados obtenidos en condiciones de flujo isotérmico incompresible, el trabajo de compresión no isotérmico conduce a valores mayores de la velocidad local, siendo más visible a Re_p altos, como se discutió anteriormente.

El trabajo de compresión bajo condiciones no isotérmicas provoca un perfil de densidad que es función tanto de la temperatura local como del arreglo geométrico del empaque. El perfil de densidad no es uniforme en la dirección radial del tubo, como se observa en la Figura 6.10 debido principalmente a las variaciones de la temperatura y de la fracción vacía. La magnitud de la densidad local minimiza el impacto de las resistencias sólido-fluido, siendo más significativo en aquellas zonas de alta fracción vacía. La fracción vacía local y el Re_p influyen en las presiones locales, las temperaturas locales y las densidades locales, es decir, cuanto mayor sea el Re_p o la fracción vacía local, menor será la densidad del fluido. Cabe mencionar que durante las simulaciones se consideran dos casos en cuanto a la viscosidad del fluido, en uno de ellos esta propiedad termodinámica se mantiene constante a lo largo de todo el lecho, y en el otro caso esta varía en función de la temperatura del lecho, sin embargo, las presiones y velocidades locales son idénticas en ambas situaciones, como también se observa en la contribución de Foumeny y Ma (1994). Estos resultados, junto con los obtenidos para lechos empacados con alta relación $d_t/d_p (> 20)$ (Foumeny y Ma, 1994; Jakobsen *et al.*, 2002), sugieren la necesidad de considerar el trabajo de compresión en la caracterización de la dinámica de fluidos en un lecho empacado considerando baja relación d_t/d_p .

Para cuantificar el trabajo de compresión, se determina la divergencia del campo de velocidad ($\nabla \cdot \mathbf{u}$). La Figura 6.11 muestra una vista 3D de la divergencia del campo de velocidad ($\nabla \cdot \mathbf{u}$) a Re_p en el intervalo 750-1750. La divergencia de este campo vectorial está intrínsecamente conectada a las propiedades del fluido y cambios en el volumen del fluido. La expansión del fluido se asocia con una divergencia de la velocidad positiva, mientras que la contracción del fluido se relaciona con una divergencia de la velocidad negativa. Entonces, la compresión y expansión del fluido

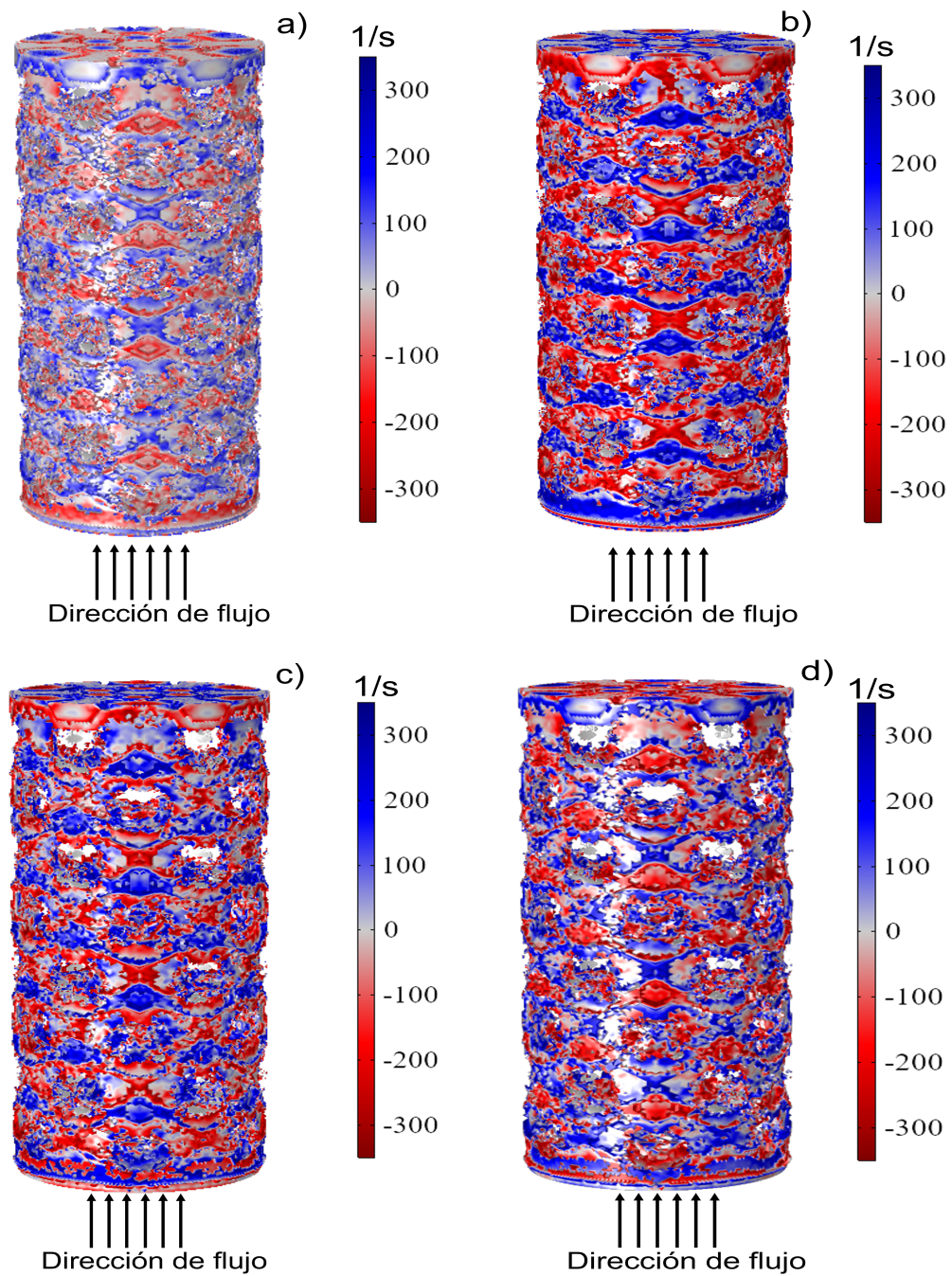


Figura 6.11: Divergencia de la velocidad a : a) $Re_p = 750$, b) $Re_p = 1050$, c) $Re_p = 1400$ y d) $Re_p = 1750$.

ocurren en el empaque debido a los efectos locales ocasionados por las fuerzas superficiales y volumétricas, los cuales afectan las propiedades del fluido, como la densidad. Del análisis de la divergencia de la velocidad, el fluido presenta un comportamiento compresible diferente a todos los Re_p estudiados.

6.4. Conclusiones preliminares

En este capítulo propone un enfoque de modelado pseudo-continuo para describir el flujo compresible de un fluido Newtoniano en un reactor de lecho empacado a escala industrial que presenta una relación d_t/d_p de alrededor de 3 a números de Reynolds de partícula en el intervalo 750-1750. De manera novedosa, el desarrollo del modelo pseudo-continuo utiliza información local obtenida de las PRS. Debido a que las PRS predicen con éxito la fracción vacía y la caída de presión, la información local se considera confiable para determinar los descriptores hidrodinámicos requeridos por el modelo pseudo-continuo. Los perfiles de velocidad obtenidos del modelo pseudo-continuo son idénticos a los obtenidos por las PRS y el modelo convencional de Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer. Además, todos estos enfoques conducen a perfiles de velocidad similares a los aceptados para el reactor de lecho empacado en estudio (Giese *et al.*, 1998; Béttega *et al.*, 2007, 2011), validando su confiabilidad. Por lo tanto, la información sólido-fluido obtenida de las PRS se utiliza para el desarrollo de una correlación modificada, que incluye el efecto de la baja relación d_t/d_p durante la cuantificación de las pérdidas por fricción debido a las resistencias viscosa e inercial. Finalmente, los resultados obtenidos al evaluar el efecto del trabajo de compresión no isotérmico en la dinámica de fluidos indican la necesidad de considerarlo durante el modelado del reactor de lecho empacado que presenta baja relación d_t/d_p . El trabajo de compresión depende de la información local, incluida la fracción vacía y la temperatura. Dado que el enfoque hidrodinámico propuesto en este trabajo se basa en la confiabilidad actual de las técnicas de simulación local y del promedio volumétrico, su aplicabilidad puede extenderse con confianza a otros lechos empacados con d_t/d_p mayores o menores. Desde este punto de vista, el principal desafío para su aplicación a la descripción de la hidrodinámica en lechos empacados con diferentes d_t/d_p sería la identificación de una celda unitaria representativa que permita la caracterización confiable de descriptores hidrodinámicos en tiempos de cómputo razonables.

VII

Transferencia de calor en ausencia de reacción

7.1	Introducción	89
7.2	Metodología	93
7.2.1	Descriptores de transporte de calor	93
7.2.2	Experimentos computacionales usando PRS	94
7.2.2.1	Fluido estático	95
7.2.2.2	Fluido en movimiento	96
7.3	Resultados y discusión	98
7.3.1	Simulaciones de partícula resuelta	98
7.3.1.1	Predicción del Nusselt	98
7.3.1.2	Predicciones locales	99
7.3.2	Simulaciones pseudo-continuas	104
7.3.2.1	Descriptores de la transferencia de calor	104
7.3.2.2	Evaluación del modelo PCS-PRS frente a mediciones de temperaturas	113
7.4	Conclusiones preliminares	117

7.1. Introducción

Una adecuada caracterización de la transferencia de calor es esencial para predecir los perfiles de temperatura y los puntos calientes que pueden aparecer en un WCPBR (Schlünder, 1968; Papageorgiou y Froment, 1995; Castillo-Araiza *et al.*, 2007). A lo largo de los años, se han desarrollado diferentes tipos de estudios sobre transferencia de calor para describir los perfiles de temperatura axial y radial, y analizar la distorsión resultante como consecuencia de la dinámica de fluidos en un WCPBR (Stanek y Szekely, 1973; Papageorgiou y Froment, 1995). Dentro de estos estudios, se ha puesto especial interés en las metodologías para determinar los coeficientes de transporte de calor, entre ellos la conductividad térmica efectiva (Schlünder, 1968; Cheng y Vortmeyer, 1988), los coeficientes de transferencia de calor interfaciales fluido-catalizador y fluido-pared del tubo (Vortmeyer y Haidegger, 1991; Wehinger *et al.*, 2015; Gupta *et al.*, 1974), ya que estos coeficientes influyen en la predicción de la magnitud y ubicación de los puntos calientes (Paterson y Carberry, 1983). No obstante, hasta la fecha no se tiene una metodología totalmente aceptada para caracterizar estos descriptores de transporte.

La determinación de $k_{eff,r}$ y h_w se ha llevado a cabo mediante un análisis de regresión. Se diseñan experimentos en ausencia de reacción, y se propone un modelo pseudo-continuo para ajustar las observaciones correspondientes. No obstante, $k_{eff,r}$ y h_w presentan una alta correlación estadística, lo que conduce a incertidumbres en su valor (Lerou y Froment, 1977; Li y Finlayson, 1977). Por esta razón, algunas metodologías prefieren evitar el uso de h_w y, en su lugar, utilizar únicamente una conductividad térmica efectiva, bajo la restricción de que se conoce la temperatura de la pared y que en la zona cercana a la pared se describe adecuadamente el impacto de la hidrodinámica en la transferencia de calor (Tsotsas y Schlünder, 1990; Castillo-Araiza *et al.*, 2007). Debido a lo anterior, las correlaciones para determinar h_w y $k_{eff,r}$ como función del flujo, el Re_p , y las relaciones d_t/d_p , presentan incertidumbres cuando son desarrolladas para un lecho empacado con baja d_t/d_p (Paterson y Carberry, 1983).

En las últimas dos décadas, la literatura sobre transferencia de calor en lechos empacados ha

reportado el uso de simulaciones a nivel local para determinar los coeficientes de transporte de calor (Derkx y Dixon, 1996; Dixon, 2012; Dixon *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2016; Das *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2019), ya sea simulaciones a nivel de DEM (Moscardini *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019) o DEM-PRS (Nijemeisland y Dixon, 2001; Wang *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2016). Durante las simulaciones DEM-PRS la geometría del lecho es construida de manera sintética, la geometría resultante se utiliza para simular la hidrodinámica y su impacto en la transferencia de calor simultáneamente. Logtenberg *et al.* (1999b) determinaron la conductividad térmica efectiva de un lecho empacado a partir de un análisis de regresión donde un modelo pseudo-continuo de transferencia de calor se utiliza para ajustar los perfiles de temperatura obtenidos de las DEM-PRS considerando un lecho compuesto de 8-10 partículas. Siguiendo la metodología de Logtenberg *et al.* (1999b), Moghaddam *et al.* (2021) realizaron la estimación de los descriptores de transporte de calor en lechos empacados considerando empaques esféricos, cilíndricos y anillos rasching. Para la estimación, se propone el uso de un modelo 2D de transferencia de calor que considera flujo pistón y donde los descriptores de transporte de calor se estiman por un método de regresión no lineal. Los ajustes presentan desviaciones de la temperatura de alrededor de 50 grados. Aunque este enfoque de modelado ha funcionado para describir observaciones experimentales, la determinación de los descriptores de transporte de calor aún tiene limitaciones por las suposiciones en el modelo pseudo-continuo propuesto para llevar a cabo el análisis de regresión. Para evitar esto, Mendes *et al.* (2013) utilizan la información de las PRS para determinar la conductividad térmica efectiva a partir de las ecuaciones constitutivas y los gradientes de temperatura promedio localizados en superficies específicas dentro del lecho empacado. Algunos otros trabajos han seguido esta metodología para determinar los descriptores de transferencia de calor (Wang *et al.*, 2019; Kovalev y Gusarov, 2017; Krishnan *et al.*, 2006a), no obstante, sólo se reporta un único valor de la k_{eff} sin considerar de manera explícita el efecto de la estructura y la hidrodinámica en su determinación. Trabajos sobre PCS (Papageorgiou y Froment, 1995; Lerou y Froment, 1977), han mostrado que los cambios estructurales en la dirección radial que se tiene en un WCPBR con $d_t/d_p < 8$ se deben incorporar en los coeficientes de transporte dependientes para mejorar la capacidad de descripción de los modelos.

Aunque las PRS han permitido obtener descriptores de transporte de calor sin la necesidad de utilizar dispositivos invasivos que distorsionan las mediciones de temperatura, éstas requieren de geometrías del lecho lo más realistas posibles con el fin de obtener simulaciones confiables. Sin embargo, esto puede llevar a geometrías complicadas en las que se tiene un gran número de puntos de contactos, que deben ser tratados cuidadosamente para evitar la creación de mallas muy sesgadas en las regiones de contacto y, en consecuencia, problemas de convergencia de las simulaciones. Una evaluación detallada de los enfoques de tratamiento de puntos de contacto fue realizada por Dixon *et al.* (2013) quienes revisaron métodos globales que incluyen la concepción de brecha, superposición y la incorporación de puentes cilíndricos que conectan las partículas. Sus resultados indican que el método de tratamiento de los contactos entre partículas influye drásticamente en la predicción de los perfiles de temperatura, recomendando el uso de puentes entre partículas y partícula-pared.

Un punto importante en el modelado de un WCPBR donde tienen lugar reacciones altamente exotérmicas, es la caracterización de la transferencia de calor interfacial, esencialmente cuando las velocidades de reacción de la superficie catalítica son altas, y la partícula se debe enfriar con el fluido que la rodea. Para esto, es necesario determinar coeficientes de transporte de calor interfacial confiables que caractericen las limitaciones al transporte presente en las interfases sólido-fluido. Para ello, diferentes metodologías han sido presentadas en la literatura. Gillespie *et al.* (1968) proponen la determinación a partir de experimentos de los coeficientes de transporte de calor interfacial (h_G). Sus experimentos consideran una esfera de latón (calentada desde el centro por resistencia eléctrica) inmersa en una corriente de aire. Durante el experimento se realizaron mediciones de temperaturas de la superficie de la esfera y del aire que fluye a través de ésta, así también se determinó el flujo de calor. Sus resultados muestran la presencia de resistencias al transporte de calor interfacial en las zonas posteriores de las partículas en la dirección normal al flujo de alimentación. Este efecto se relacionó con la presencia de una capa límite con mayor espesor en esta zona, donde se tiene flujo estancado debido al diseño del experimento. Aunado, a lo anterior, algunas perturbaciones al experimento se debieron a la presencia de los termopares. Por otro lado, para evitar las perturbaciones en las mediciones

por el uso de métodos invasivos, el h_G se ha determinado usando las PRS. En su mayoría este coeficiente se determina como un único valor y no considera de manera explícita el efecto de la variación estructural del lecho en su magnitud (Romkes *et al.*, 2003; Yuan *et al.*, 2019), aún cuando se sabe que el h_G depende directamente de los perfiles locales de velocidad presentes en el lecho. Teruel y Díaz (2013) demostró su dependencia con la posición. Sin embargo, en este trabajo se consideró un caso bidimensional con una estructura simple y Re_p bajos.

Dada la compleja red de intersticios presente en un WCPBR, la determinación de los descriptores de transporte de calor se considera una tarea difícil, pero esencial para su modelado. En este capítulo se presenta una propuesta multiescala para la determinación de descriptores de transporte de calor que consiste en el uso de información proveniente de las PRS. Los detalles de esta propuesta son presentados a continuación.

7.2. Metodología

Se presenta la metodología para la caracterización del transporte radial y axial de calor en un reactor de lecho empacado a escala industrial donde se estudia un único tubo. Detalles del sistema experimental y procedimientos pueden encontrarse en Che-Galicia *et al.* (2020) y Lopez-Isunza (1983). En lo que sigue se presenta la metodología utilizada para realizar las PRS, y determinar los descriptores de transporte de calor considerando de manera explícita el efecto de la micro estructura del lecho. El procedimiento se valida utilizando estos descriptores en un modelo pseudo-continuo para describir los perfiles de temperatura obtenidos a partir de las PRS. Los descriptores que se determinan son las conductividades térmicas efectivas ($k_{\text{eff},r}$ y $k_{\text{eff},z}$) y el coeficiente de transporte de calor interpartícula (h_G).

7.2.1 Descriptores de transporte de calor

La determinación de las conductividades térmicas efectivas axial y radial, utilizando el promedio superficial de la información local obtenida de las PRS, se basa en la siguiente expresión:

$$k_{\text{eff},x_i}(r_j) = \frac{\sum_{\mathcal{C}} \iint_{\mathcal{A}(\mathbf{x})_j} \left(k_{\mathcal{C}} \frac{\partial T_{\mathcal{C}}}{\partial x_i} \right) dA(\mathbf{x})_j}{\sum_{\mathcal{C}} \iint_{\mathcal{A}(\mathbf{x})_j} \left(\frac{\partial T_{\mathcal{C}}}{\partial x_i} \right) dA(\mathbf{x})_j} \quad (7.2.1)$$

donde x_i representa las coordenadas axisimétricas ($x_1 = r, x_2 = z$) y $\mathcal{C} = s, f$ representa las fases sólido y fluido. Note que para el cálculo de la conductividad térmica radial se requiere de un cambio de las coordenadas para transferir la información de las PRS a las PCS.

A diferencia de los trabajos reportados en la literatura donde la determinación de las conductividades térmicas efectivas se realiza a través de la homogeneización de la información local que se obtiene de las PRS para determinar un valor único de los descriptores (Wang *et al.*, 2019; Krishnan *et al.*, 2006b; Tsory *et al.*, 2013), en esta investigación, debido a la baja relación d_t/d_p , se determinan los descriptores de transporte de calor como función de la estructura, en particular de la posición

radial. Para esto, se calcula k_{eff,x_i} en diferentes cortes distribuidos a lo largo del radio del tubo, identificados por el subíndice j . En la Ec. (7.2.1), el numerador representa el flujo de calor promedio que se transfiere en la dirección x_i a través de las láminas de corte localizadas en r_j , que contienen fase sólida, fluido o ambas. Por su parte, el denominador representa el promedio del gradiente de temperatura presente en la j -ésima lámina.

Debido a los cambios en la estructura radial de los reactores de lecho empacado que presentan baja relación d_t/d_p y la alta dependencia del coeficiente h_G respecto a la hidrodinámica, es necesaria la determinación del coeficiente h_G como función de la posición radial. Para ello, se determina el perfil radial del coeficiente de transferencia de calor interfacial a partir del flujo de calor presente en la interfaz sólido-fluido a lo largo de la posición radial del reactor

$$h_G(r_j) = \frac{\iint_{\mathcal{A}(\mathbf{x})_{s \rightarrow f, j}} \mathbf{n}_{s \rightarrow f} \cdot (-k_s \nabla T_s) dA(\mathbf{x})_j}{A(\mathbf{x})_{s \rightarrow f, j} (\langle T_f \rangle_j - \langle T_{sf} \rangle_j)} \quad (7.2.2)$$

aquí, $\langle T_f \rangle$ y $\langle T_{sf} \rangle$ representan las temperaturas promedio en el fluido y en la interfaz sólido-fluido, respectivamente. $A(\mathbf{x})_{s \rightarrow f, j}$ es la sección transversal de las partículas en la envoltura formada por las láminas r_j y r_{j-1} que están en contacto con el fluido. Durante la operación del lecho empacado, la generación de calor, como resultado de la reacción exotérmica, se transfiere desde las partículas al fluido. Por lo tanto, en la determinación del coeficiente h_G , el vector normal $\mathbf{n}_{s \rightarrow f}$ apunta desde el sólido hacia el fluido. Como comentario final, es importante señalar que hasta este punto los descriptores de transferencia de calor se han determinado directamente a partir de información local, sin la necesidad de utilizar parámetros estimados, lo que minimiza las incertidumbres y elimina las correlaciones estadísticas entre los parámetros de transporte de calor (Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Romero-Limones *et al.*, 2023).

7.2.2 Experimentos computacionales usando PRS

Con el objetivo de comprender las contribuciones estáticas y dinámicas que conforman la conductividad térmica efectiva, se proponen dos clases de experimentos computacionales usando la celda unitaria. Por un lado, se realizarán simulaciones para caracterizar la contribución estática,

en las que se considerará al fluido como estático. Por otro lado, para caracterizar la contribución dinámica, se considerará que el fluido está en movimiento, lo que dará lugar a mecanismos de transporte compuestos.

7.2.2.1 Fluido estático

Un mecanismo básico que debe modelarse en la transferencia de calor dentro de un lecho empacado es la conducción térmica bajo condiciones donde el fluido se considera sin movimiento en el lecho. Considerar el fluido sin movimiento permite obtener coeficientes efectivos que consideren mecanismos puramente conductivos: conducción a través del sólido, a través del fluido y conducción sólido-sólido por la presencia de los contactos que se encuentran distribuidos en todas direcciones. Por lo que se busca que todos estos mecanismos sean capturados en las conductividades térmicas efectivas axial y radial, razón por la que se deben separar las contribuciones en cada una de las direcciones. Para esto se llevan a cabo experimentos computacionales independientes que permiten analizar la transferencia de calor axial y radial en condiciones de fluido estático.

El primer experimento busca caracterizar la transferencia de calor axial y consiste en imponer diferencias de temperatura entre la entrada y la salida de la celda unitaria. Para evitar pérdidas de energía radial, la pared del lecho se considera adiabática y por lo tanto, el transporte conductivo únicamente se llevará a cabo en la dirección axial.

El segundo experimento tiene como objetivo caracterizar el transporte de calor radial de calor a partir de generar diferencias de temperatura entre la pared y el centro del lecho empacado. Para evitar pérdidas de energía, la entrada y salida del lecho se consideran como adiabáticas, lo que favorece el transporte radial de calor y aísla la presencia de transporte de calor en otras direcciones. En estos experimentos los balances de energía en la fase sólida y la fluida únicamente consideran la conducción de calor. Las ecuaciones gobernantes que describen el transporte de

energía en la fase sólida y la fluida están dadas por

$$0 = \nabla \cdot (k_f \nabla T_f) \quad (7.2.3)$$

$$0 = \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) \quad (7.2.4)$$

donde T_f y T_s son la temperatura del fluido y del sólido y k_f y k_s son la conductividad térmica del fluido y sólido, respectivamente. Las siguientes condiciones de frontera son impuestas. i) Para el caso de conducción axial, la temperatura a la entrada de lecho es impuesta a $T_{in} = 380^\circ C$ y la temperatura de la salida a $T_{out} = 400^\circ C$. En la pared del tubo se impone la condición de no flujo de calor tanto para el fluido ($\mathbf{n} \cdot (k_f \nabla T_f) = 0$) como para el sólido ($\mathbf{n} \cdot (k_s \nabla T_s) = 0$). ii) En el caso de conducción radial, la temperatura de la pared se mantuvo fija a $T = T_{wall} = 400^\circ C$ mientras que en el centro del lecho la temperatura se fijó a $T_c = 380^\circ C$, la entrada y salida del lecho se mantuvieron adiabáticas ($\mathbf{n} \cdot (k_f \nabla T_f) = 0$). Para crear la conexión entre el sólido y el fluido se imponen dos condiciones de frontera adicionales en la interfase sólido-fluido, la continuidad del flujo de calor ($-\mathbf{n}_{f \rightarrow s} \cdot (k_f \nabla T_f) = \mathbf{n}_{s \rightarrow f} \cdot (k_s \nabla T_s)$) y la continuidad de la temperatura ($T_f = T_s$).

7.2.2.2 Fluido en movimiento

El transporte de calor se ve influenciado por los diferentes mecanismos de transporte que motivan el movimiento del fluido, el transporte de calor por convección natural y forzada así como mecanismos de dispersión producto del retromezclado del fluido. Aunque cada una de estas contribuciones no se pueden separar, al menos no en este trabajo, su contribución global puede ser capturada en las conductividades térmicas efectivas axial y radial. Entonces, con el fin de determinar el efecto de la hidrodinámica sobre el transporte de calor en lechos empacados, se llevan a cabo experimentos computacionales que consisten en resolver la dinámica del fluido y el transporte de calor conjugado simultáneamente. Para ello se consideran tres condiciones de flujo ($Re_p = 750, 1050$ y 1400) para los que se cuentan con mediciones de temperatura axiales y radiales tomadas en un reactor de lecho empacado a escala industrial (Lopez-Isunza, 1983). Las Ecs. (6.2.1) a (6.2.6) son resueltas considerando condiciones de frontera para el transporte de calor como sigue: primero en la pared del tubo la temperatura es impuesta a $T_{wall} = 400^\circ C$ mientras que en la entrada del lecho la temperatura es $T_{in} = 380^\circ C$, produciendo una diferencia de temperatura de 20 grados celcius. Esta diferencia de temperatura generada

entre la entrada y la salida son adecuadas para caracterizar la transferencia de calor, pues esta diferencia de temperatura es similar a la encontrada en el sistema experimental cuando se consideran muestras del mismo tamaño que la celda unitaria. Finalmente, para crear la conexión entre el sólido y el fluido se imponen dos condiciones de frontera adicionales en la interfase sólido-fluido, la continuidad del flux de calor ($-\mathbf{n}_{f \rightarrow s} \cdot (k_f \nabla T_f) = \mathbf{n}_{s \rightarrow f} \cdot (k_s \nabla T_s)$) y continuidad de la temperatura ($T_f = T_s$).

7.3. Resultados y discusión

7.3.1 Simulaciones de partícula resuelta

7.3.1.1 Predicción del Nusselt

Las PRS para describir la transferencia de calor en el lecho empacado se evalúan de manera preliminar al predecir el número de Nusselt ($Nu = h_G d_p / k_f$). Este número adimensional se selecciona ya que su definición incluye el impacto de la dinámica de fluidos sobre el transporte de calor interfacial (Augier *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2019a), y es una primera aproximación para evaluar la confianza de las PRS. La Figura 7.1 muestra el número de Nusselt para Re_p en el rango 750-1400 obtenido a través de la determinación de h_G siguiendo la Ec. (7.2.2). El Nu obtenido a partir de las PRS (Nu -PRS) se compara con valores de este número adimensional que provienen de correlaciones reportadas en la literatura (Gupta *et al.*, 1974; Wakao *et al.*, 1979; Gunn, 1978). El Nu determinado a partir de PRS varía entre 28 a 36 para un Re_p entre 750 y 1400, respectivamente. Su incremento con el Re_p captura el impacto de la dinámica de fluidos en la velocidad de transferencia de calor interfacial. De acuerdo con la teoría de capa límite, este incremento en el Nu es el resultado de la reducción del espesor de la capa límite sobre la superficie de las partículas. Por su parte, las correlaciones muestran valores del Nu entre 25 y 60 para Re_p de 750 y 1400, respectivamente. Particularmente, la correlación de Gunn (1978) predice valores de Nu entre 39 y 60 para Re_p entre 750 y 1400, respectivamente. Mientras que la correlación propuesta por Wakao *et al.* (1979) predice valores de Nu entre 25 y 35 para Re_p entre 750 y 1400, respectivamente. La comparación de valores del Nu entre las PRS y la correlación de Wakao *et al.* (1979) es muy similar. Al considerar la incertidumbre de las correlaciones asociadas con el sistema de estudio, la experimentación, el modelado y el análisis de regresión, se identifica que las PRS predicen de manera confiable la transferencia de calor en la interfase sólido-fluido, validando de manera indirecta la conformación de la estructura y la metodología para considerar el contacto entre partículas en el lecho empacado.

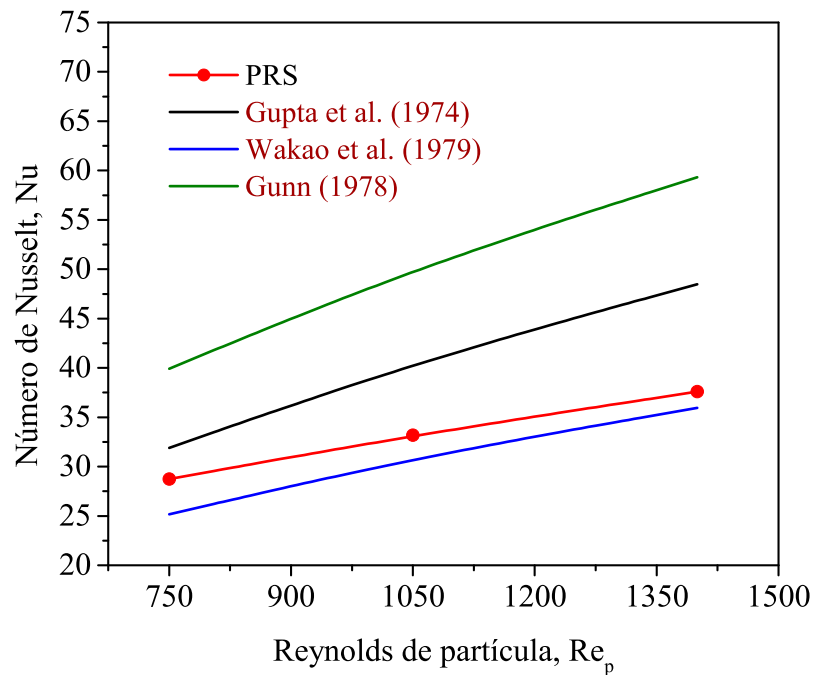


Figura 7.1: Comparación del número de Nusselt (Nu) obtenido de las PRS y a partir de las correlaciones aceptadas en literatura (Gupta et al., 1974; Wakao et al., 1979; Gunn, 1978) a diferentes Re_p en el rango 750-1400.

7.3.1.2 Predicciones locales

La Figura 7.2a muestra un corte del campo de temperatura obtenido en $\phi = d_p$. En este corte se identifican gradientes radiales de temperatura que van desde $2 - 20\text{ }^\circ\text{C}$ dependiendo de la posición axial. Los mayores gradientes de temperatura se identifican a la entrada del lecho y el menor gradiente se observa a la salida de éste. Mientras que los gradientes de temperatura axiales se encuentran en el rango $5 - 20\text{ }^\circ\text{C}$ dependiendo de la posición radial, teniendo los mayores gradientes en la región cercana a la pared y los mínimos en la parte central del lecho. Por otro lado, en la Figura 7.2b,c,d se muestra un acercamiento en la zona marcada en el recuadro punteado para el campo de temperatura, velocidad radial y velocidad axial, respectivamente. En la Figura 7.2c se observa que la componente radial de la velocidad varía desde -12 a 12 ms^{-1} , alcanzando valores negativos cuando el fluido se mueve de la pared al centro del lecho,

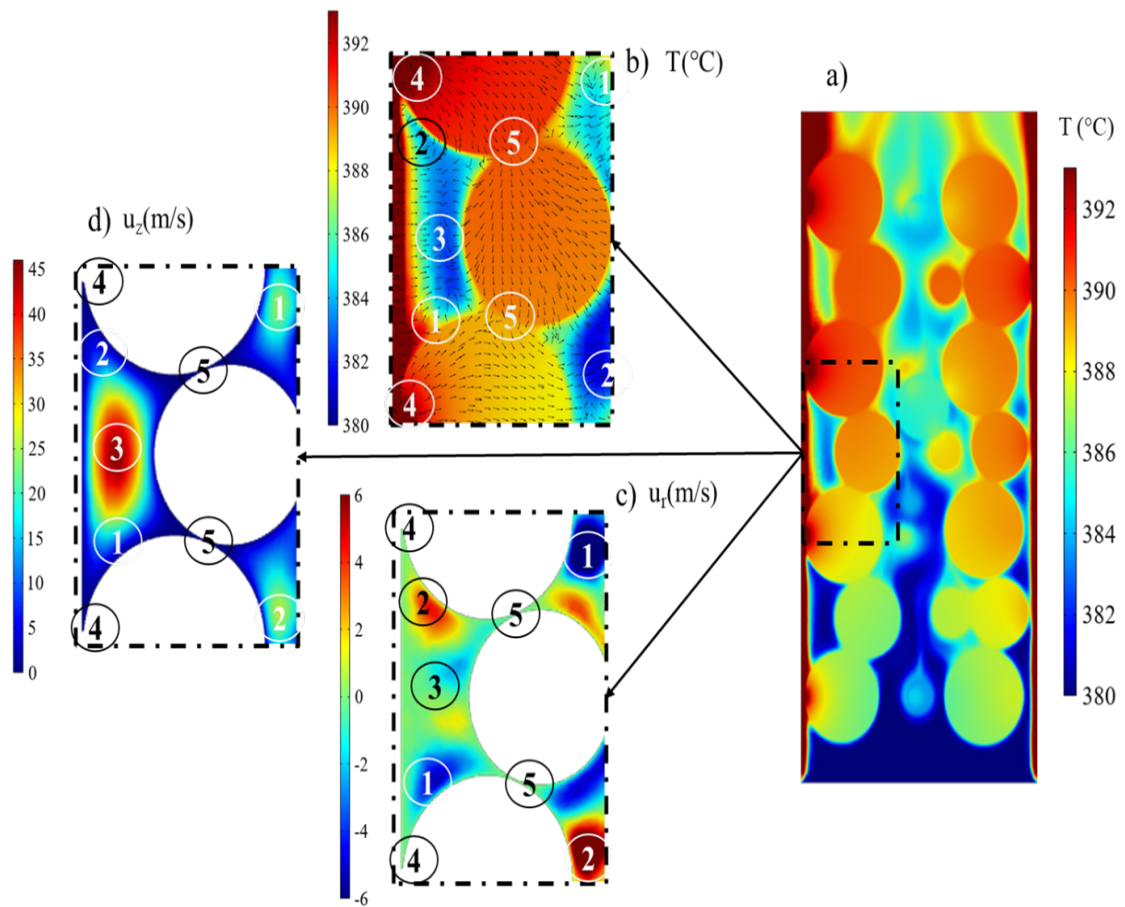


Figura 7.2: Efecto de las componentes de la velocidad en la transferencia de calor: a) corte del contorno de temperatura a $\phi = d_p$ que muestra una región de acercamiento representada por el cuadro punteado; b) acercamiento a la temperatura y al flux de calor conductivo; c) acercamiento a la componente radial de la velocidad y d) acercamiento a la componente axial de la velocidad.

mientras que los valores positivos se identifican cuando el fluido se mueve del centro a la pared del lecho. Mientras que en la Figura 7.2d se observa que la componente axial de la velocidad se encuentra en el rango $-0.1-45 \text{ ms}^{-1}$, tomando valores negativos cuando el flujo del fluido va de la salida hacia la entrada del lecho. La presencia de velocidades axiales y radiales con magnitudes positivas y negativas se relacionan con mecanismos de retromezclado del fluido ocasionado por la presencia del empaque.

Analizando las temperaturas locales desde la pared hasta el núcleo del lecho, se pueden observar gradientes de temperatura que se relacionan con diferentes resistencias a la transferencia de calor. Estos gradientes de temperatura son el resultado de la interacción de los mecanismos estáticos y dinámicos de transferencia de calor presentes a lo largo del lecho. Algunos mecanismos son resaltados en las zonas marcadas con números en la Figura 7.2b. Por ejemplo, las contribuciones dinámicas se observan en las zonas 1 – 3 mientras que las zonas 4 y 5 se asocian a contribuciones estáticas. Las zonas 1 y 2 muestran la presencia de efectos de retromezclado, mientras que la zona 3 se relaciona con la transferencia de calor por convección forzada, como resultado de la presencia de intersticios de mayor tamaño. Como se identifica en la zona 3, cuanto mayor es la fracción vacía, menor es la temperatura local. Esto último se debe a la contribución de la transferencia de calor por convección. Además, en las zonas 1 y 2 se observan dos fenómenos opuestos, primero en la zona 1 el aumento de la temperatura local se presenta en la dirección de la pared hacia el centro del lecho, mientras que en la zona 2 se presenta un descenso de la temperatura o enfriamiento del lecho. Este comportamiento en el campo de temperatura es el efecto del movimiento del fluido en diferentes direcciones. Al observar la componente radial de la velocidad en la Figura 7.2c, en la zona 1 se encuentra que la velocidad presenta valores negativos de alta magnitud que favorecen el arrastre del fluido que presenta mayor temperatura desde la pared hacia el centro del lecho. Por su parte en la zona 2 la componente de velocidad radial muestra valores positivos indicando que el fluido se mueve en dirección del centro a la pared del lecho, entonces el fluido que se encuentra en esta zona, y que muestra menor temperatura, se desplaza hacia la pared, enfriando esta zona. La zona 4 muestra la conducción de calor entre la pared y las partículas, donde la energía es distribuida en todas las direcciones a

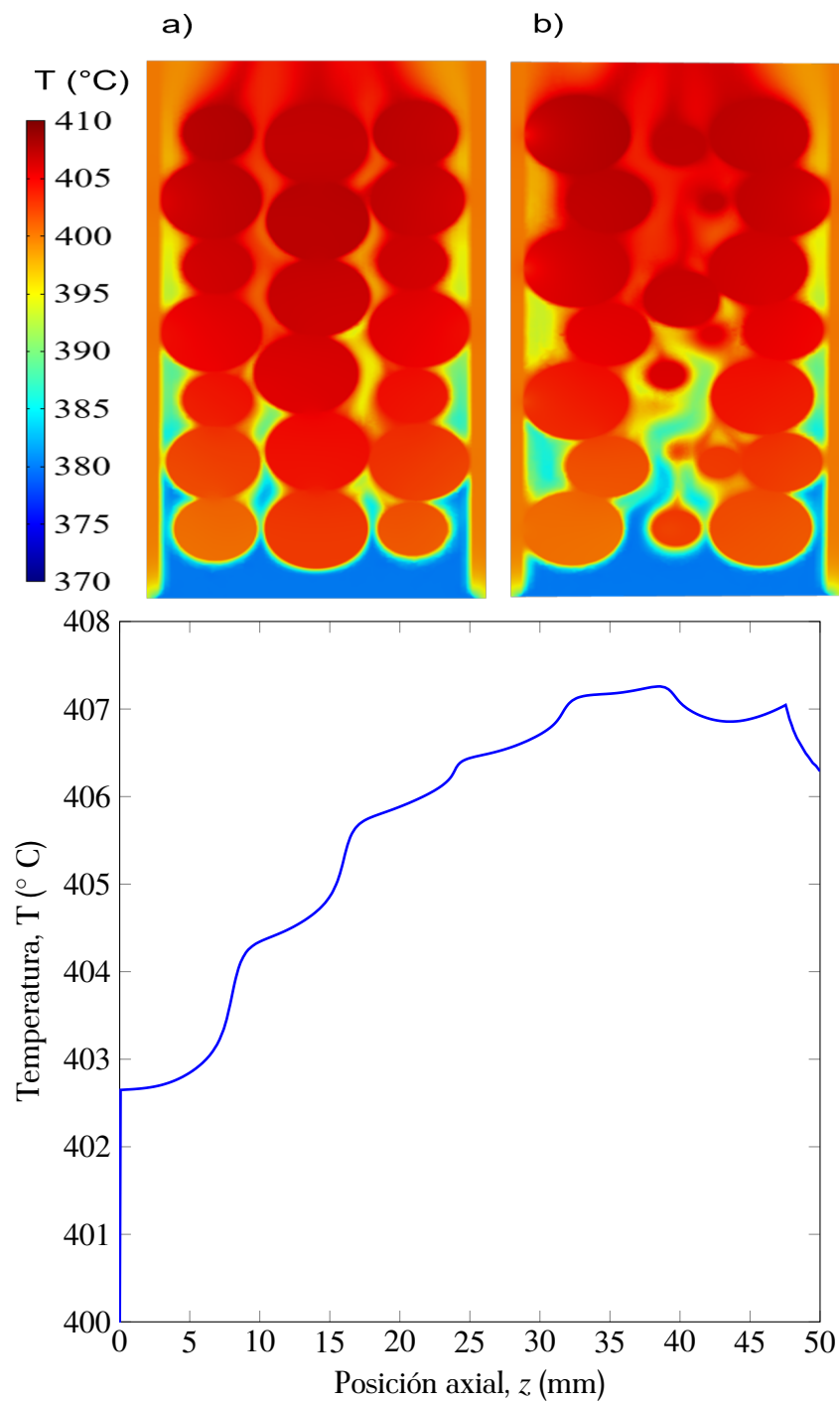


Figura 7.3: Contorno de temperatura obtenido al considerar gradientes de temperatura similares a los que se pudiesen tener en la operación de un WCPBR cuando la DHO-E tiene lugar: a) $\phi = 0$, b) $\phi = d_p$ y c) perfil unidimensional obtenido en el centro del lecho.

través de las partículas hasta el fluido. Finalmente en la zona 5 se muestra la transferencia de calor entre partícula y fluido estancado. En esta zona se puede notar que el flux de calor ocurre en la dirección descendente, indicando conducción desde las zonas con alta temperatura a zonas con baja temperatura. Por lo tanto, la conducción de calor axial descendente y lateral se realiza preferentemente entre partículas en contacto mientras que el transporte de calor convectivo promueve el transporte en todas las direcciones producto de la heterogeneidad del lecho.

Por otro lado, durante la operación de un WCPBR en presencia de la reacción catalítica de DHO-E, las partículas incrementan su temperatura como resultado de la generación de calor por las reacciones exotérmicas. Este incremento en la temperatura puede llevar a la presencia de zonas dentro del lecho con temperaturas más altas que las del fluido de enfriamiento, provocando cambios axiales y radiales en la dirección del flux de calor. Para mostrar cómo es la transferencia de calor bajo este escenario, se llevan a cabo unas PRS en la que se considera que en la superficie de las partículas se genera calor debido a la reacción catalítica de DHO-E. En la Figura 7.3 se muestra el campo de temperatura en el WCPBR cuando se toma en cuenta el calor generado en la superficie de las partículas debido a la reacción de DHO-E. En la Figura 7.3a,b se presentan el corte en $\phi = 0$ y $\phi = d_p$, respectivamente. Se observan diferencias de temperatura entre el sólido y el fluido que van desde $2 - 20$ °C, dependiendo de la posición axial y radial en el lecho. También se observan cambios bruscos en el campo de la temperatura, principalmente en las zonas con alta fracción vacía, por ejemplo, en la Figura 7.3a se muestra que la temperatura de las partículas que están alrededor del centro del lecho alcanzan temperaturas más altas que aquéllas que están cerca de la pared del lecho. Se pueden observar descensos abruptos de la temperatura en la zona de contacto entre la partícula central y las partículas que se encuentran en la periferia. También se observa un salto en la temperatura cerca de la pared del lecho. Estas zonas presentan máximos valores de fracción vacía y de velocidad (ver Figura 6.6). No obstante, debido a los esfuerzos de corte que genera la pared del tubo sobre el fluido, y la baja conductividad del fluido, se generan resistencias significativas a la transferencia radial de calor. Esta resistencia a la transferencia de calor cerca de la pared depende de la velocidad del fluido en estas zonas, incluyendo la magnitud de la velocidad axial, radial y angular. Cerca de la pared del lecho, se

tiene un fenómeno de flujo cruzado que favorece bajo algunas situaciones la homogenización de la temperatura y minimiza las resistencias a la transferencia de calor. La literatura ha reportado la presencia de resistencias térmicas en la zona cercana a la pared (Derkx y Dixon, 1997; Vortmeyer y Haidegger, 1991; Lerou y Froment, 1977), la cual se puede relacionar con mecanismos de transporte de calor en la pared interna y externa del lecho. Trabajos basados en las PRS reportan que la presencia de zonas de alta fracción vacía favorecen las velocidades de transferencia de calor tanto por convección como radial en el lecho (Dixon *et al.*, 2012; Moghaddam *et al.*, 2021). Esto demuestra la necesidad de considerar el impacto de las variaciones radiales de la estructura del lecho empacado sobre las resistencias a la transferencia de calor.

7.3.2 Simulaciones pseudo-continuas

7.3.2.1 Descriptores de la transferencia de calor

La Figura 7.4a muestra la conductividad térmica efectiva axial determinada de las PRS como función de la posición radial considerando fluido estático y flujo dinámico para Re_p entre 750 y 1400. El perfil de $k_{\text{eff},z}$ muestra valores en el rango $0.1 - 2.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dependiendo de la posición radial y Re_p . De manera topológica, el perfil radial de $k_{\text{eff},z}$ para el fluido estático muestra dos máximos. El primer máximo está localizado cerca del centro del reactor ($r \approx 0.1$), mientras que el segundo máximo se localiza alrededor de la posición $r = 0.8 \text{ cm}$. Al comparar con el perfil de fracción del sólido, los máximos de la conductividad efectiva corresponden con las máximas fracciones de sólido. El perfil de $k_{\text{eff},z}$ sigue la tendencia de la fracción de sólido, de modo que cuanto mayor es la fracción de sólido, mayor es la conductividad, y viceversa. Esto muestra el impacto que tiene la fase sólida en los mecanismos de transferencia de calor axial. Por otro lado, el impacto de la dinámica de fluidos en la transferencia de calor muestra que, aumentos de la velocidad del fluido producen un incremento en la magnitud de la $k_{\text{eff},z}$ como se muestra en los perfiles de $k_{\text{eff},z}$ a $Re_p = 750 - 1400$. Este efecto de la hidrodinámica sobre la $k_{\text{eff},z}$ ha sido reportado en otras investigaciones (Che-Galicia *et al.*, 2020; Moghaddam *et al.*, 2021). Los principales efectos de la hidrodinámica sobre $k_{\text{eff},z}$ se observan en las regiones de alta fracción vacía. En estas zonas los efectos de flujo cruzado favorecen el transporte de energía,

como se discutió en la Figura 7.2. Los menores cambios de $k_{\text{eff},z}$ se observan en las zonas de baja fracción vacía.

La Figura 7.4b muestra una comparación entre la conductividad térmica efectiva axial obtenida de las PRS, correlaciones y trabajos reportados en la literatura (Zehner y Schlünder, 1970; Castillo-Araiza *et al.*, 2007; Yagi *et al.*, 1960; Dixon y Cresswell, 1986). Para las PRS, el valor promedio de la contribución estática tiene un valor de $k_z^0 = 0.82$, mientras que las contribuciones dinámicas, k_z^d (determinada a partir de $k_{\text{eff},z} = k_z^0 + k_z^d$) son de 0.36, 0.48 y 0.65 para Re_p de 750, 1050 y 1400, respectivamente. Estos valores muestran una tendencia de incremento respecto al Re_p . Comparando los valores obtenidos de las PRS con correlaciones reportadas en literatura, a condiciones de fluido estático, los valores de PRS y Zehner y Schlünder (1970) están en el mismo orden de magnitud. Sin embargo, se tiene una desviación de alrededor del 54 % entre estos valores. Esta desviación podría deberse a que la correlación de Zehner y Schlünder (1970) fue derivada para lechos empacados con $d_t/d_p > 8$. Por otra parte, bajo condiciones de flujo, la conductividad térmica axial incrementa de manera proporcional con el incremento del número de Reynolds. Para comparar los valores $k_{\text{eff},z}$ obtenidos de las PRS frente a las correlaciones reportadas en literatura, en la Figura 7.4b se presentan los valores obtenidos usando las correlaciones de Yagi *et al.* (1960), Dixon y Cresswell (1986) y Castillo-Araiza *et al.* (2007). La conductividad de PRS y las correlaciones muestran una tendencia similar, donde la conductividad incrementa conforme aumenta el Re_p . Sin embargo, las diferencias en magnitudes son considerables al utilizar las correlaciones de Yagi *et al.* (1960) y Dixon y Cresswell (1986). Estas diferencias podrían deberse a que las correlaciones han sido derivadas para describir el transporte de calor en lechos empacados con $d_t/d_p > 8$, donde la hidrodinámica se ha despreciado considerando sólo flujo pistón. De hecho, esto podría ser el origen de la suposición de no considerar la dispersión de calor, la cual se utiliza comúnmente en literatura para describir los perfiles de temperatura en lechos empacados a escala industrial, pues se afirma que su contribución no es significativa (Behnam *et al.*, 2013; Cheng y Vortmeyer, 1988). Sin embargo, algunos otros trabajos consideran que el incluir $k_{\text{eff},z}$ en el modelo de transferencia de calor permite describir de mejor manera la transferencia de calor. Lo anterior es relevante al considerar que $k_{\text{eff},z}$ se ha obtenido en sistemas

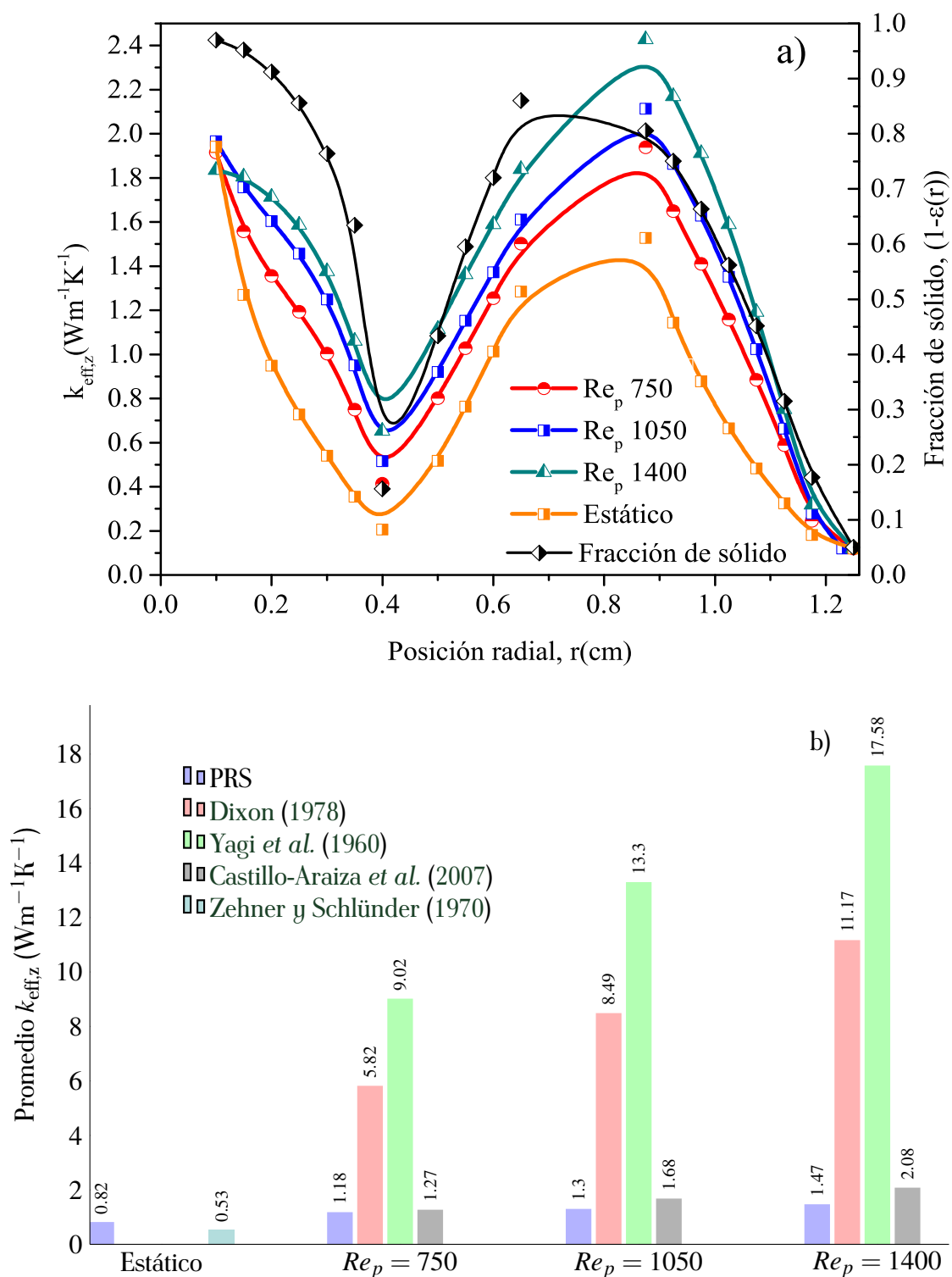


Figura 7.4: Conductividad térmica efectiva axial a) Perfiles radiales obtenidas de las PRS a Re_p en el rango 750-1400 y b) comparación con correlaciones y trabajos reportados en la literatura (Dixon y Cresswell, 1986; Yagi et al., 1960; Castillo-Araiza et al., 2007)

con $d_t/d_p < 8$ (Castillo-Araiza *et al.*, 2007). También se ha mostrado que la consideración de $k_{\text{eff},z}$ en el modelado de un WCPBR de baja relación d_t/d_p favorece la descripción de la magnitud y la localización de puntos calientes en el reactor (Odendaal *et al.*, 1987). La correlación propuesta por Castillo-Araiza *et al.* (2007) muestra valores similares a los obtenidos en las PRS. Cabe mencionar, que a diferencia de las otras correlaciones, esta última se obtuvo a través de un análisis regresión no lineal donde se diseñaron experimentos específicos en un lecho con d_t/d_p igual a la que se evalúa en esta investigación.

Los resultados para la componente radial de la conductividad térmica efectiva se muestran en la Figura 7.5. En la Figura 7.5a se presenta el perfil radial de $k_{\text{eff},r}$ como función del Re_p . La $k_{\text{eff},r}$ tiene variaciones a lo largo del eje radial que van desde $0.1 - 8 \text{ W(mK)}^{-1}$. Note que para fluido estático, la conductividad muestra cambios suaves en su tendencia, mientras que para un fluido en movimiento, la conductividad muestra distorsión en su perfil incrementando su valor en la zona cercana a la pared. Tres zonas de máximos se pueden identificar a lo largo del radio, la primera en el centro del lecho empacado ($r = 0 \text{ cm}$), la segunda en el intervalo $r = 0.7 - 0.9 \text{ cm}$, y la tercera entre $r = 1.05 - 1.15 \text{ cm}$. Las primeras dos zonas coinciden con la localización de los máximos en la fracción de sólidos, mientras que la tercer zona se encuentra en la región de máxima velocidad axial (ver Figura 6.9). Esto muestra el efecto de la contribución dinámica sobre la conductividad radial. Opuesto a lo observado en $k_{\text{eff},z}$, la dinámica de fluidos influye de manera diferente sobre la conducción radial de calor. En el centro del lecho ($r < 1 \text{ cm}$), a medida que aumenta el Re_p , la $k_{\text{eff},r}$ disminuye ligeramente su valor en comparación con el valor de la k_r^0 determinada bajo condiciones de un fluido estático; mientras que cerca de la pared ($r > 1 \text{ cm}$), aunque la $k_{\text{eff},r}$ disminuye a lo largo del eje radial, en comparación con aquellas zonas de baja fracción de sólidos, la dinámica de fluidos favorece ligeramente el mecanismo de transferencia de calor radial. Cabe señalar que en la pared, la $k_{\text{eff},r}$ alcanza valores cercanos a la conductividad del fluido, mostrando el efecto de la condición de no deslizamiento en la pared sobre la dinámica de fluidos y, por lo tanto, sobre la transferencia de calor, como se identifica en varias investigaciones (Winterberg *et al.*, 2000; Bey y Eigenberger, 2001).

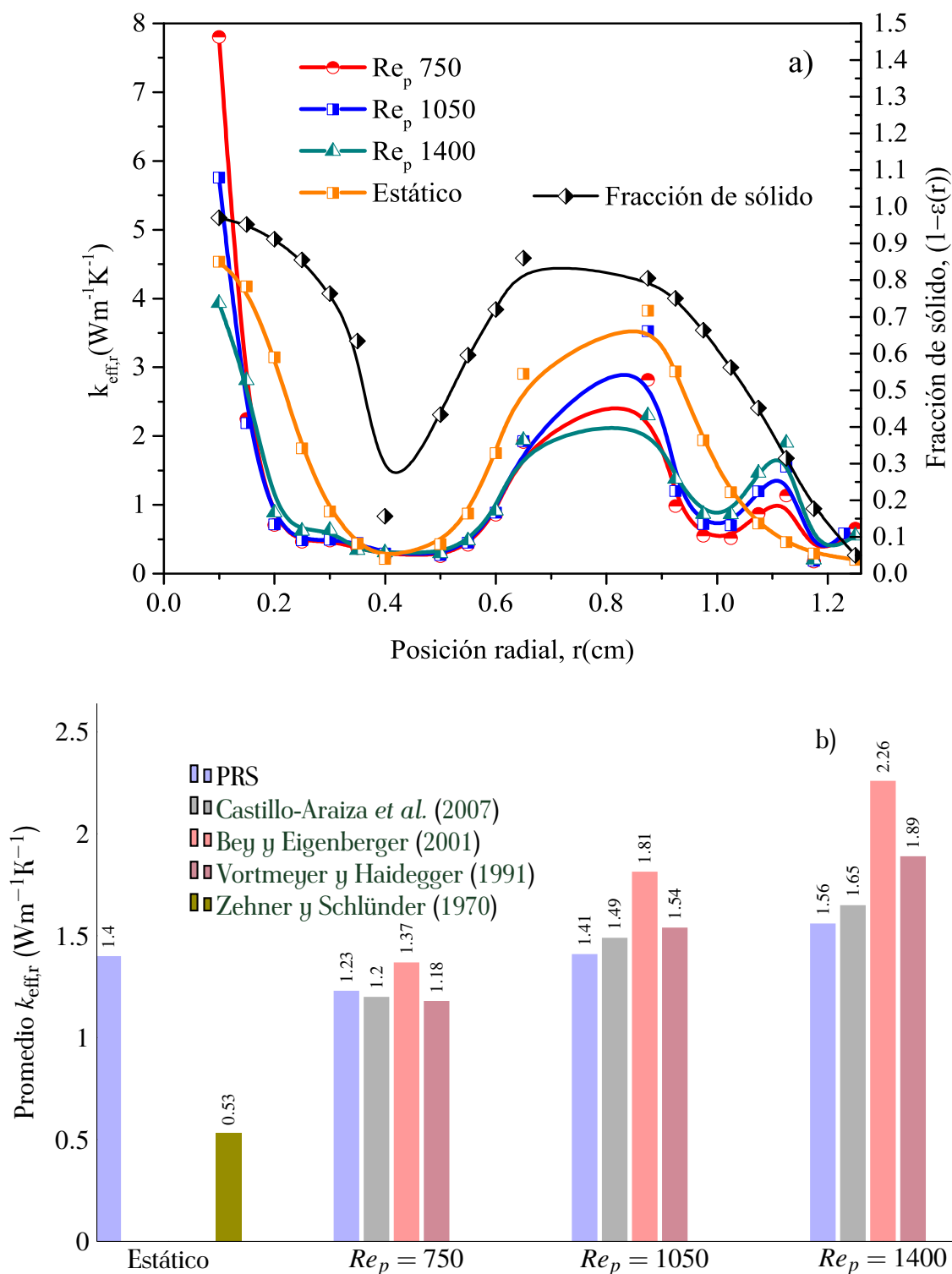


Figura 7.5: Conductividad térmica efectiva radial. a) Perfiles radiales obtenidas de las PRS a Re_p en el rango 750 – 1400 y b) comparación de las PRS frente a correlaciones reportadas en la literatura (Castillo-Araiza et al., 2007; Lopez-Isunza, 1983; Vortmeyer y Haidegger, 1991)

La Figura 7.5b muestra la comparación de la conductividad térmica efectiva radial obtenida de las PRS y a partir de la literatura. Primero, el promedio de $k_{\text{eff},r}$ proveniente de las PRS considerando fluido estático se compara con resultados obtenidos con la correlación de Zehner y Schlünder (1970). El valor que se obtiene con la correlación es 2.4 veces mayor que el valor determinado a partir de las PRS. Esta diferencia podría estar relacionada con las incertidumbres asociadas con la correlación, la cual fue originalmente formulada conceptualizando una celda que considera un solo punto de contacto. A diferencia de lo supuesto por Zehner y Schlünder (1970), el lecho empacado presenta múltiples contactos en las direcciones radiales, axiales y angulares, lo que representa una desviación considerable en el modelo de celda supuesto por Zehner y Schlünder (1970). Por otra parte, comparando el promedio de $k_{\text{eff},r}$ en condiciones de flujo, los valores obtenidos por las PRS se encuentran cercanos a los reportados en la literatura, principalmente, los resultados obtenidos por Castillo-Araiza *et al.* (2007). Se obtienen diferencias menores al 5 %. Por otro lado, al comparar los valores obtenidos a partir de las PRS con aquellos determinados con otras correlaciones, se obtuvieron desviaciones alrededor del 30% para la correlación de Bey y Eigenberger (2001) y de alrededor de 17 % para la correlación de Vortmeyer y Haidegger (1991). Aunque los valores obtenidos para $k_{\text{eff},r}$ con la correlación de Bey y Eigenberger (2001) y Vortmeyer y Haidegger (1991) se encuentran cercanos a los obtenidos por las PRS a bajos Re_p . Finalmente, la Figura 7.6 muestra los perfiles radiales del coeficiente de transporte de calor interfacial (h_G) para Re_p de 750, 1050 y 1400, obtenidos mediante las PRS. h_G muestra cambios considerables en sus valores, alcanzando valores máximos y mínimos distribuidos a lo largo del radio del lecho. Los perfiles muestran valores mínimos en las regiones: cercana al centro (r entre 0 – 0.2 cm), en la región de la periferia (r entre 0.6 – 0.9 cm) y en la región cerca de la pared en $r = 1.2$ cm. Mientras que los valores máximos se encuentran alrededor de $r = 0.4$ cm y $r = 1.1$ cm. Estos valores máximos y mínimos de h_G coinciden con los máximos y mínimos de la fracción vacía. En otras palabras, el perfil de h_G sigue la tendencia del perfil de velocidad (ver Figura 6.9).

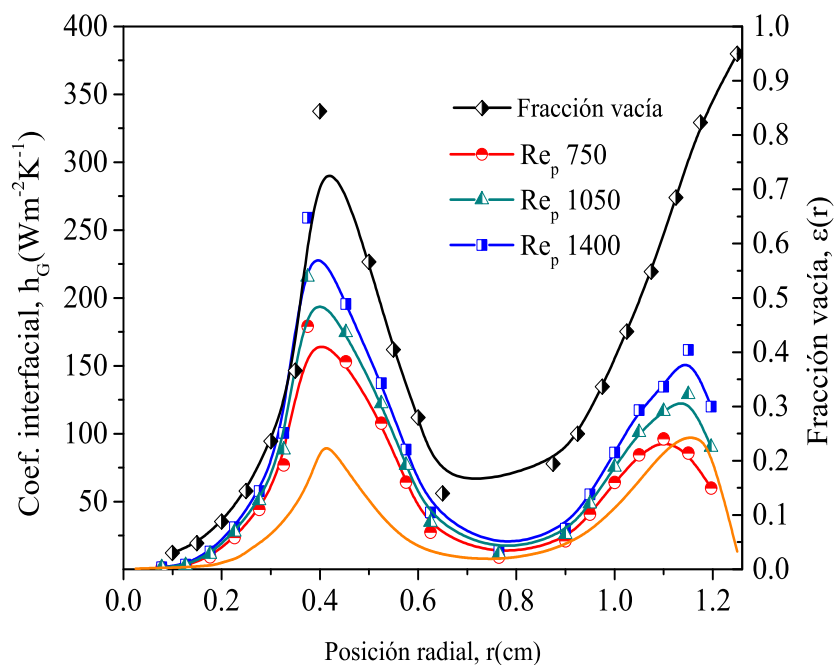


Figura 7.6: Perfiles radiales del coeficiente de transporte de calor interfacial obtenidos de PRS a Re_p en el rango de 750 a 1400.

Por otro lado, h_G muestra cambios proporcionales a los incrementos en el Re_p , identificando como la dinámica de fluidos impacta sobre el transporte interfacial de calor. Estos efectos son más visibles en las regiones de alta fracción vacía donde la velocidad es mayor y por lo tanto la capa límite hidrodinámica se ve reducida. Esta reducción en la capa límite favorece el transporte de calor entre el sólido y el fluido. De acuerdo con los valores encontrados para h_G , existe una resistencia significativa al transporte de calor interfacial en las zonas de baja fracción vacía. La presencia de zonas con valores alrededor de 10 de h_G impactarán en la operación de un WCPBR, ya que se generarán incrementos en la temperatura de las partículas de catalizador como resultado de la baja disipación del calor que es generado por la reacción. (Castillo-Araiza, 2021).

Las Figuras 7.7a,b muestran la comparación de los perfiles del coeficiente de transporte de calor interfacial provenientes de las PRS (h_G -PRS) y de correlaciones establecidas por Wakao *et al.* (1979) y Gupta *et al.* (1974) para Re_p de 750 y 1400, respectivamente. Las correlaciones muestran

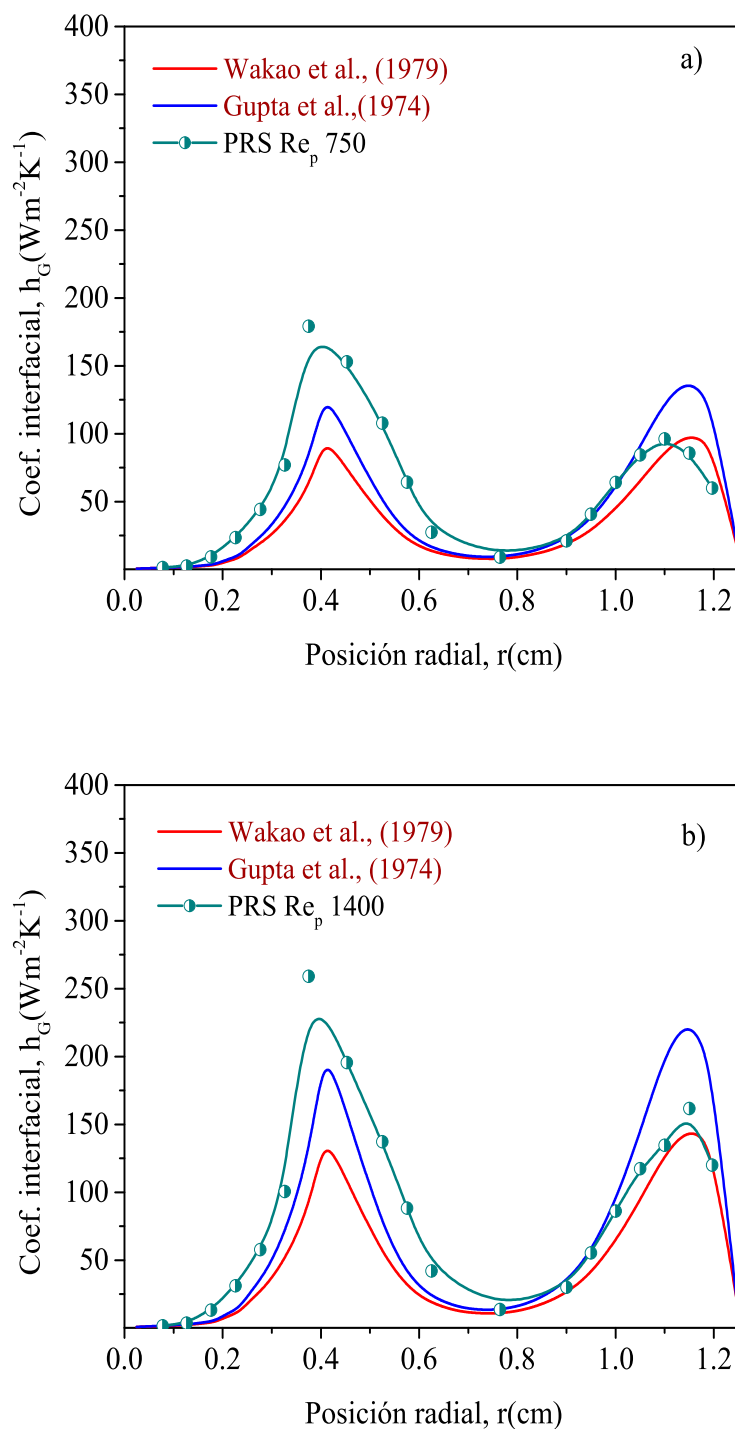


Figura 7.7: Perfiles radiales del coeficiente de transporte de calor interfacial obtenidos a partir de las PRS y las correlaciones de Wakao et al. (1979) y Gupta et al. (1974) considerando. a) $Re_p = 750$ y b) $Re_p = 1400$.

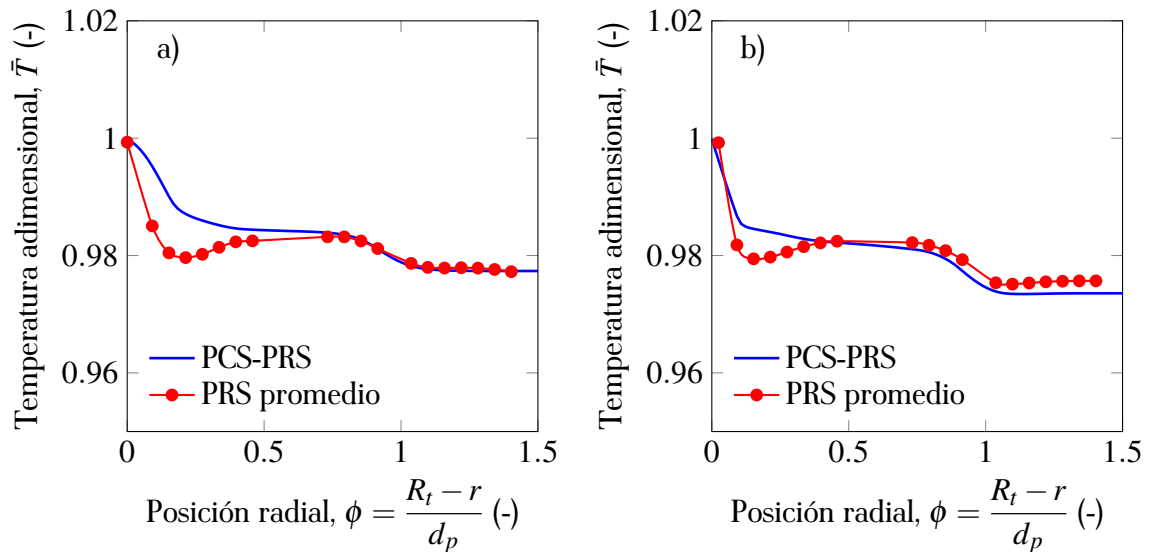


Figura 7.8: Comparación de los perfiles de la temperatura adimensional ($\bar{T} = T/T_{wall}$) obtenida en la celda unitaria considerando el promedio de PRS (PRS promedio) y el modelo pseudo continuo basado en información local (PCS-PRS) a diferentes Re_p ; a) $Re_p = 750$ y b) $Re_p = 1400$.

una tendencia similar al h_G -PRS. Sin embargo, se observan algunas desviaciones entre h_G -PRS y las correlaciones, las cuales son mas visibles en $r = 0.4$ y $r = 1.1$ cm. Por un lado, la correlación de Wakao *et al.* (1979) muestra desviaciones entre 47 – 50% para $Re_p = 750 – 1400$ en $r = 0.4$ cm, respectivamente. Mientras que en $r = 1.1$ cm las desviaciones son despreciables para el rango de Re_p estudiado en esta investigación. Por el otro lado, comparando la correlación de Gupta *et al.* (1974) frente al h_G -PRS se observan desviaciones entre 34 y 25% para Re_p entre 750 y 1400 en $r = 0.4$ cm, mientras que en $r = 1.1$ cm las desviaciones son de alrededor de 31 y 26% para Re_p entre 750 y 1400, respectivamente. La presencia de estas desviaciones en las zonas de alta fracción vacía, se relaciona nuevamente con el origen de las correlaciones, ya que ambas fueron desarrolladas para una fracción vacía que oscila alrededor de 0.25 y 0.8.

Hasta este punto la validación de la conductividad térmica efectiva se ha realizado a través de la comparación con correlaciones y valores de la literatura. A continuación, los valores de la conductividad térmica efectiva son puestos a prueba al utilizarse en el modelo pseudo-continuo para describir los perfiles de temperatura radial obtenidos a partir de las PRS. La Figura 7.8

compara los perfiles radiales de temperatura promediados en la celda unitaria con las predicciones del modelo pseudo-continuo (PCS-PRS). En la Figura 7.8a se presenta la comparación para un $Re_p = 750$, mientras que en Figura 7.8b para un $Re_p = 1400$. La desviación entre la temperatura del PRS promedio y el modelo PCS-PRS no supera los 4 grados de diferencia entre ambos enfoques.

Para ambos Re_p los perfiles de temperatura muestran cambios bruscos en la zona cercana a la pared ($\phi = 0 - 0.25$), misma región donde los valores de la fracción vacía son altos. Este descenso abrupto de la temperatura es seguido de incrementos en la región de mayor fracción de sólidos ($\phi = 0.3 - 0.85$) y posteriormente decrece cuando se aproxima a la región del segundo máximo en la fracción vacía. Como se observa en la Figura 7.8a, las regiones de alta fracción vacía generan resistencias al transporte de calor que se reflejan en una baja conducción de calor en la región cercana a la pared y en el centro del lecho. Este comportamiento de la temperatura ha sido observado en otros trabajos para lechos empacados con d_t/d_p similares al estudiado en este trabajo (Moghaddam *et al.*, 2021).

7.3.2.2 Evaluación del modelo PCS-PRS frente a mediciones de temperaturas

En este apartado se evalúa la capacidad de predicción del modelo PCS-PRS al describir mediciones experimentales de temperatura dentro del reactor a escala industrial operado en ausencia de reacción. Las observaciones se tomaron de Lopez-Isunza (1983) donde se llevaron a cabo experimentos en un único tubo empacado con catalizador, donde se hacen pasar flujos de aire en el intervalo $Re_p = 750 - 1400$ y condiciones no adiabáticas, como se describió en la metodología. La Figura 7.9a muestra las mediciones de temperatura tomadas a lo largo de la coordenada axial del reactor operado a $Re_p = 1400$. El perfil axial de temperatura muestra una pendiente prolongada en los primeros 30 cm de longitud, región donde se presentan los mayores cambios de temperatura. Posterior a esta longitud, la temperatura se mantiene invariable e igual a la temperatura del baño de sales fundidas. En la Figura 7.9b se muestran las mediciones de temperatura en la coordenada radial considerando tres posiciones axiales localizadas a $z = 10, 20$ y 30 cm desde la entrada del reactor. Las mediciones de temperatura en $z = 10$ cm

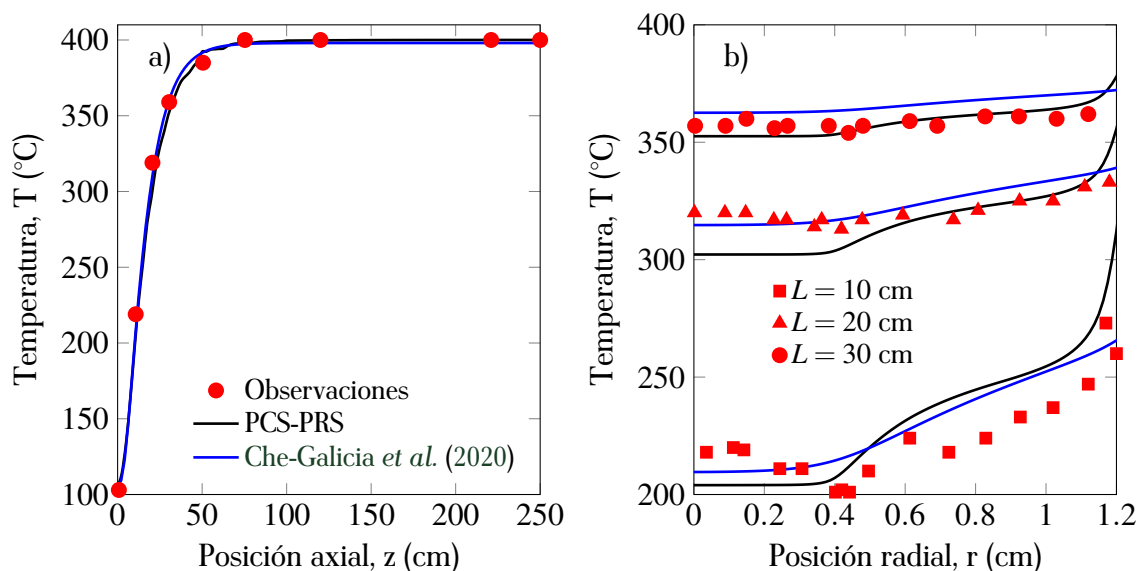


Figura 7.9: Predicciones de las observaciones de temperatura (Lopez-Isunza, 1983) por el modelo pseudo-continuo basado en PRS (PCSM-PRS) y el propuesto por Che-Galicia et al. (2020) a Re_p 1400: a) Perfil axial ($r = 0$ cm) y b) perfil radial en posiciones axiales, $z = 10$ cm, $z = 20$ cm y $z = 30$ cm.

muestran cambios importantes en la distribución radial de la temperatura. Primero, se observa una diferencia de temperatura radial de 75°C entre el centro y la pared. La distribución de temperaturas es completamente no lineal, con cambios abruptos en la región cercana a la pared y en $r = 0.4$ cm. Estas variaciones de la temperatura son el resultado de la presencia de zonas de alta fracción vacía, donde el transporte convectivo es dominante. Algunos otros cambios en la temperatura son observados en $r = 0.6$ y $r = 0 - 0.2$. Aún con esto, los perfiles radiales de temperatura brindan información valiosa sobre los mecanismos de transferencia de calor radial presentes en el lecho. Comportamientos similares se pueden observar a Re_p de 1050 y 750 mostrados en la Figura 7.10.

Como se observa en las Figuras 7.9 y 7.10. El PCSM-PRS describe correctamente las observaciones de temperatura en ambas direcciones. El PCSM-PRS predice la tendencia de las observaciones de la temperatura radial, incluso describe el cambio en la zona ubicada en $r = 0.4$ cm. Se identifican algunas desviaciones entre las predicciones del PCSM-PRS y las observaciones en el

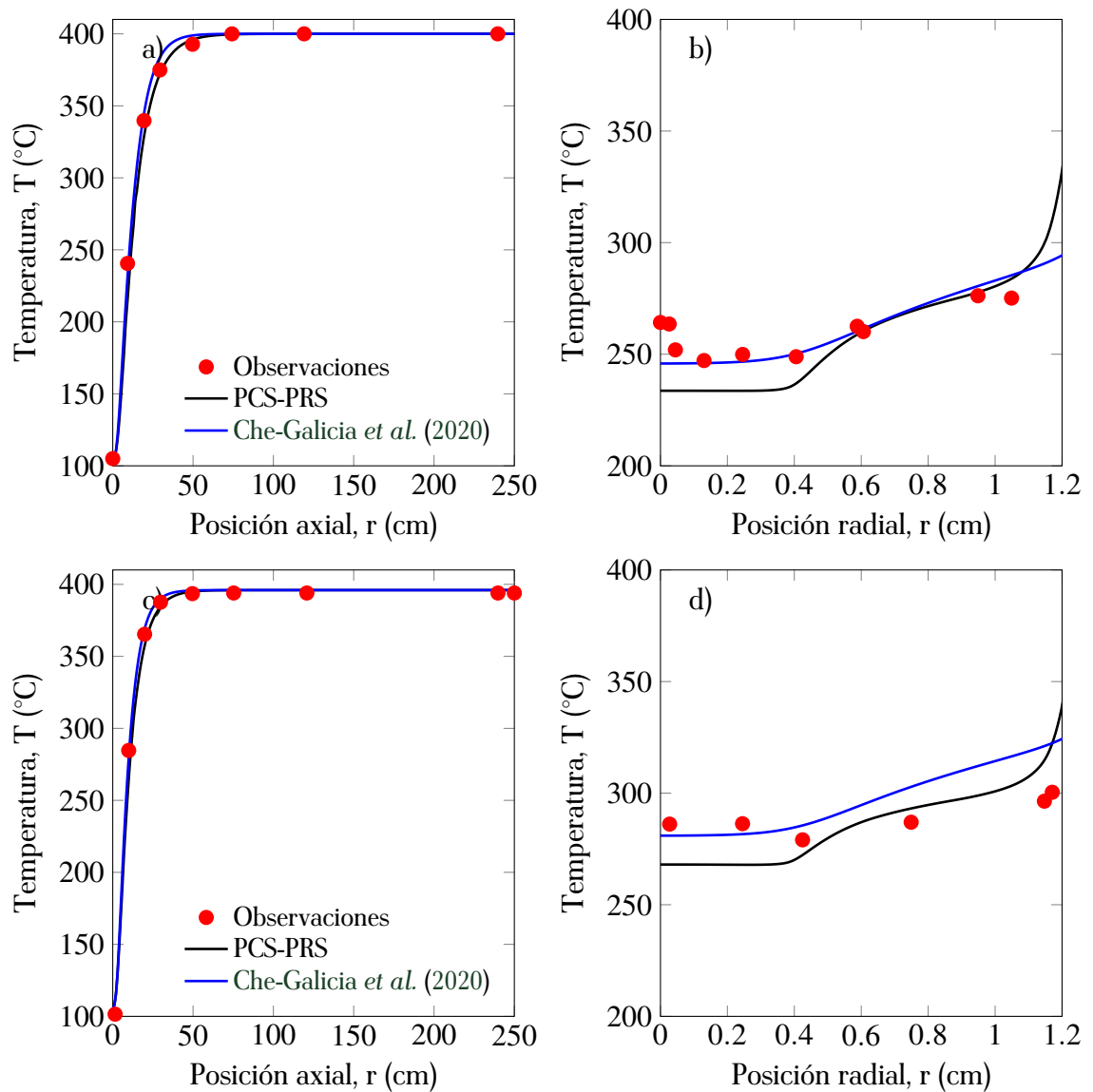


Figura 7.10: Predicciones de las observaciones de temperatura usando el modelo pseudo-continuo basado en PRS (PCS-PRS) y el propuesto por Che-Galicia et al. (2020) para $Re_p = 1050$ (a y b) y $Re_p = 750$ (c y d): a) y c) perfil axial ($r = 0$ cm) y b) y d) perfil radial en $z = 10$ cm.

centro del lecho, estas desviaciones son consistentes para todos los Re_p (como se observa en la Figura 7.10). Estas desviaciones se atribuyen a incertidumbres asociadas a la complejidad experimental del sistema, las incertidumbres en la reproducción artificial del arreglo de partículas y la generación de los puntos de contacto. Por otra parte, las predicciones del PSCM-PRS también se comparan con las obtenidas con el modelo pseudo-continuo desarrollado por Che-Galicia *et al.* (2020). Si bien ambos modelos pseudo-continuos describen las tendencias observadas a los distintos Re_p , el PSCM-PRS captura el efecto de la estructura del lecho en las predicciones de temperatura, lo cual se asocia a que este modelo considera las variaciones radiales de los descriptores de la estructura y del transporte de calor. Cabe mencionar que en el PSCM-PRS solo hace uso de las conductividades térmicas efectivas axial y radial para describir los perfiles de temperatura, mientras que en el modelo desarrollado por Che-Galicia *et al.* (2020) también requiere del coeficiente de transferencia de calor en la pared (h_w). La metodología propuesta para determinar los descriptores de transporte de calor mediante PRS elimina el problema histórico de transferencia de calor en lechos empacados, evitando el uso de h_w y por ende eliminando la incertidumbre que se tiene en su determinación por los métodos convencionales basados en un análisis de regresión (Che-Galicia *et al.*, 2020; Yagi y Kunii, 1957; Gunn, 1978; Lerou y Froment, 1977). La propuesta de esta investigación no sólo describe datos experimentales, sino permite tener un mayor entendimiento sobre el efecto de la estructura del lecho en los distintos mecanismos de transporte que tienen lugar en un WCPBR.

7.4. Conclusiones preliminares

En este capítulo se presentó una propuesta novedosa para la caracterización de los mecanismos de transporte de calor y la determinación de los descriptores correspondientes en un lecho empacado con baja d_t/d_p . Los descriptores de la transferencia de calor se obtuvieron a partir de expresiones basadas en cantidades promedio de la información proveniente de PRS. La metodología permite caracterizar los mecanismos conductivos de transporte estáticos y dinámicos que contribuyen a la transferencia de calor en el lecho.

Los descriptores de transferencia de calor se obtuvieron como coeficientes dependientes de la posición radial capturando el efecto de la estructura y la hidrodinámica en su magnitud. En particular, se determinaron las conductividades térmicas efectivas axial y radial, así como el coeficiente de transporte de calor interfacial. Todos los descriptores de transporte se determinaron a diferentes flujos, Re_p : 750, 1050 y 1400. Los descriptores de transporte de calor determinados a partir de PRS se encuentran cercanos a los obtenidos de enfoques comúnmente usados en la literatura para lechos empacados (Zehner y Schlünder, 1970; Vortmeyer y Adam, 1984; Wakao *et al.*, 1979; Gunn, 1978; Yagi y Kunii, 1957; Dixon, 1978; Castillo-Araiza *et al.*, 2007).

Por otro lado, el modelo PCS-PRS para la transferencia de calor desarrollado en este capítulo permitió predecir perfiles axiales y radiales de temperatura en ausencia de reacción sin el uso de coeficientes determinados a partir de estimaciones. Las predicciones del modelo PCS-PRS muestran buena reproducción de los perfiles experimentales de temperatura. Estos resultados demuestran que es posible el desarrollo de modelos pseudo-continuos basados en información de PRS que describan, de manera confiable, la transferencia de calor en lechos empacados.

VIII

Modelado del reactor industrial

8.1	Introducción	119
8.2	Metodología	122
8.2.1	Reactor de lecho empacado a escala industrial	122
8.2.2	Restricciones en el modelado	129
8.3	Resultados y discusión	132
8.3.1	Simulación del WCPBR con temperatura en la pared constante . .	132
8.3.2	Simulación del reactor multitubular a escala industrial	141
8.4	Conclusiones preliminares	147

8.1. Introducción

El WCPBR con baja d_t/d_p es un sistema complicado de operar y controlar bajo condiciones óptimas, ya que este tipo de sistema es sensible a perturbaciones en las condiciones de operación. Esta sensibilidad del reactor puede llevar a la operación insegura del reactor donde el catalizador puede sufrir daños físicos y/o químicos o incluso el mismo reactor puede resultar dañado.

El modelado y la simulación es una herramienta importante en el diseño, optimización y control de un WCPBR, pues permite identificar ventanas de diseño que consideren una operación segura y eficiente en términos de actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.

Particularmente, para la reacción de DHO-E, se tienen retos importantes con respecto al diseño del reactor catalítico, en términos de encontrar las condiciones de operación que maximicen la selectividad a etileno y minimicen la producción de óxidos de carbono, bajo condiciones térmicas favorables. Aunado a esto, se debe tener presente que la DHO-E se lleva a cabo en presencia de un hidrocarburo (C_2H_6) y un agente oxidante (O_2), por lo que la reacción de DHO-E tiene restricciones de seguridad debido a problemas de flamabilidad (Al-Sherehy *et al.*, 1998; Palucis *et al.*, 2007). Esta restricción limita la operación del reactor bajo condiciones de operación y alimentación específicas. De esta forma, el diseño conceptual del reactor presenta varios retos, uno de ellos es el desarrollo de un modelo del reactor confiable que permita simular el comportamiento de la reacción en un amplio rango de condiciones de operación. Hasta donde se tiene conocimiento, actualmente no se tiene un modelo generalizado para modelar esta clase de reactor.

El modelado de un WCPBR donde toma lugar la reacción de DHO-E se ha llevado a cabo en varios trabajos de investigación. Aunque los primeros estudios teóricos de la DHO-E se publicaron en los 80s, pocos trabajos han abordado su simulación a nivel del reactor a escala industrial. Al-Sherehy *et al.* (1998) estudiaron el efecto de la distribución controlada de oxígeno a lo largo de un reactor de lecho fijo con una longitud de 20 m y una relación de $d_t/d_p = 4$ con la finalidad de evitar la presencia de puntos calientes e incrementar la conversión de etano

y selectividad a etileno. Si bien los resultados son atractivos, el modelo pseudo-homogéneo utilizado por los autores no considera ningún término de transporte de masa o calor radial, a pesar de las condiciones de operación y la relación de d_t/d_p utilizadas. El término de reacción en el modelo del reactor consideró una ecuación cinética simplificada para un catalizador a base de MoVNb, la cual fue desarrollada en un intervalo de temperaturas de 275 a 325 °C. Por otro lado, López *et al.* (2008) extendieron el estudio anterior al modelar un reactor de lecho empacado multitubular compuesto de 10,000 tubos con una longitud de 2 m y manejando la misma relación de d_t/d_p . Este estudio se centró en evaluar el efecto de la variación de diferentes condiciones de operación como son la presión de alimentación, las condiciones del medio de enfriamiento, la geometría del catalizador y la inyección de oxígeno en un sistema de reactores en serie, obteniendo resultados prometedores. Sin embargo, el modelo fue pseudo-homogéneo y no considera ningún fenómeno de dispersión de masa o calor en ninguna dirección.

En resumen, los trabajos reportados en la literatura en su mayoría han considerado la concepción de flujo pistón y han despreciado los efectos de la dispersión axial y radial de masa y calor, ya que consideran que el uso de tubos de bajo diámetro y alta longitud evitan la aparición de perfiles radiales de temperatura y minimizan el impacto de la dispersión axial en la transferencia de calor en el reactor. Sin embargo, como lo reportan otros autores que han trabajado por varios años en el modelado del WCPBR con baja relación d_t/d_p (Vortmeyer y Haidegger, 1991; Castillo-Araiza y Lopez-Isunza, 2008; Aparicio-Mauricio *et al.*, 2017; Bey y Eigenberger, 1997; Cheng y Vortmeyer, 1988; Dixon, 2012; Dixon y Medeiros, 2017), esta clase de sistemas bajo ciertas condiciones de operación presentan perfiles radiales de fracción vacía y velocidad, que impactan significativamente en los diversos mecanismos de transporte tanto de calor como de masa y de reacción. Estos autores concluyen que los mecanismos dispersivos de transporte radial y axial relacionados con la hidrodinámica y transporte de calor esencialmente no se pueden despreciar en el modelado del WCPBR, pues su omisión podría llevar a errores considerables en la predicción de su comportamiento. Esto es aún más importante cuando el propósito de la simulación es el diseño u optimización del reactor a escala industrial (Delmas y Froment, 1988). La optimización de un WCPBR es una tarea compleja debido principalmente a (i) las fuertes

interacciones entre la transferencia de masa, calor, hidrodinámica y la cinética de la reacción; (ii) la presencia de reacciones secundarias que son altamente exotérmicas; (iii) la incertidumbre en los parámetros de transporte y reacción que caracterizan los mecanismos correspondientes; y (iv) el gran número de ecuaciones involucradas en el modelo y su no linealidad debida al termino cinético. Por esto, la optimización de un WCPBR se ha limitado a modelos pseudo-homogéneos o pseudo-heterogéneos unidimensionales (Darvishi *et al.*, 2018; Fazlinezhad *et al.*, 2022; Rafiee, 2020; Kaskes *et al.*, 2016), y solo un número reducido de investigaciones han utilizado modelos 2D (Lei *et al.*, 2013). Actualmente, con el creciente avance tecnológico y los avances en los métodos numéricos, la solución de los modelos en 2D resulta ser una tarea relativamente sencilla (en términos de tiempo de cómputo) y permite llevar a cabo tareas de optimización usando modelos con menos incertidumbres y mayor grado de detalle, no obstante, la confianza en estos modelos descansa en la determinación de los parámetros de transporte y reacción.

En este capítulo se presenta el modelado, simulación y optimización de WCPBR para la reacción de DHO-E sobre un catalizador a base de V. Para esto se considera el enfoque multiescala que se ha seguido en esta investigación, donde los descriptores de estructura y de transporte se determinan a partir de PRS, se validan con experimentos diseñados para esto, y se transfieren al modelo pseudo-continuo propuesto en este trabajo para el WCPBR. Como se mencionó en la metodología general, dos casos son estudiados en este capítulo. Por un lado, la simulación de un único tubo y por el otro el modelado de un reactor multitubular industrial considerando 10,000 tubos.

8.2. Metodología

8.2.1 Reactor de lecho empacado a escala industrial

En el primer caso de estudio, se considera el análisis de los mecanismos de transporte y reacción en un único tubo empacado con un catalizador a base de MoVTaNbO depositado externamente sobre un soporte de TiO₂. El WCPBR y las partículas catalíticas tienen las dimensiones y características que se presentan en la Tabla 8.1. El WCPBR se modela utilizando un modelo heterogéneo bidimensional dado por las siguientes ecuaciones:

Conservación de masa total

$$\frac{\partial (\varepsilon(r)\rho_f\bar{u}_r)}{\partial r} + \varepsilon(r)\rho_f\frac{\bar{u}_r}{r} + \varepsilon(r)\frac{\partial (\rho_f\bar{u}_z)}{\partial z} = 0 \quad (8.2.1a)$$

Hidrodinámica: componente z de la velocidad

$$\begin{aligned} \frac{1}{r}\frac{\partial r\rho_f\varepsilon(r)\bar{u}_r\bar{u}_z}{\partial r} + \varepsilon(r)\frac{\partial \rho_f\bar{u}_z\bar{u}_z}{\partial z} = \\ -\varepsilon(r)\frac{\partial \bar{p}}{\partial z} + \nabla \cdot (\varepsilon(r)\mu_f\nabla\bar{\mathbf{u}}) + \Phi_z - F_z(r) + \varepsilon(r)\rho_f g_z \end{aligned} \quad (8.2.1b)$$

Componente r de la velocidad

$$\begin{aligned} \frac{1}{r}\frac{\partial r\rho_f\varepsilon(r)\bar{u}_r\bar{u}_r}{\partial r} + \varepsilon(r)\frac{\partial \rho_f\bar{u}_r\bar{u}_z}{\partial z} = \\ -\frac{\partial \varepsilon(r)\bar{p}}{\partial r} + \nabla \cdot (\varepsilon(r)\mu_f\nabla\bar{\mathbf{u}}) + \Phi_r - F_r(r) + \varepsilon(r)\rho_f g_r \end{aligned} \quad (8.2.1c)$$

con los términos viscosos para flujo compresible Φ_z y Φ_r definidos como

$$\Phi_z = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} \left(r\varepsilon(r)\mu_f\frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right) - \frac{1}{3} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(r)\mu_f\frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right) - \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(r)\mu_f\frac{\partial r\bar{u}_r}{\partial r} \right) \right] \quad (8.2.1d)$$

$$\Phi_r = \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(r)\mu_f\frac{\partial \bar{u}_r}{\partial r} \right) + \frac{2}{3r}\frac{\partial}{\partial r} \left[r\varepsilon(r)\mu_f \left(\frac{3}{2}\frac{\partial \bar{u}_r}{\partial r} - \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right) - \varepsilon(r)\mu_f\frac{\partial (r\bar{u}_r)}{\partial r} \right] \quad (8.2.1e)$$

Transferencia de calor a través del gas

$$\begin{aligned} \varepsilon(r)\rho_f C_{p_f} \left(\bar{u}_z\frac{\partial \bar{T}^f}{\partial z} + \bar{u}_r\frac{\partial \bar{T}^f}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{\text{eff},z}(r)\frac{\partial \bar{T}^f}{\partial z} \right) + \\ \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} \left(rk_{\text{eff},r}(r)\frac{\partial \bar{T}^f}{\partial r} \right) + (1 - \varepsilon(r))h_G(r)a_s(\bar{T}^s - \bar{T}^f) \end{aligned} \quad (8.2.1f)$$

Transferencia de calor a través del sólido

$$0 = (1 - \varepsilon(r)) h_G(r) a_s (\bar{T}^f - \bar{T}^s) + \rho_s \sum_i (-\Delta H_i^{rxn}) r_i \quad (8.2.1g)$$

Transferencia de masa a través del fluido

$$\varepsilon(r) \left(\bar{u}_z \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} + \bar{u}_r \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z^e \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left(r D_r^e \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon(r)) k_G(r) a_s (\bar{c}_i^s - \bar{c}_i^f) \quad (8.2.1h)$$

Transferencia de masa a través del sólido

$$0 = (1 - \varepsilon(r)) k_G(r) a_s (\bar{c}_i^f - \bar{c}_i^s) + \rho_s \sum_n v_{n,i} r_n \quad (8.2.1i)$$

Lado de la coraza

$$F_{m,c} C_{p,c} \frac{dT_c}{dz} = N_t U A_o (T_{|r=R_t}^f - T_c) \quad (8.2.1j)$$

donde los coeficientes $F_z(r)$, $k_{eff,z}(r)$, $k_{eff,r}(r)$ y $h_G(r)$ se han determinado de información proveniente de las PRS. La confianza de los descriptores del transporte de calor e hidrodinámicos permiten utilizarlos en la predicción del comportamiento del WCPBR, donde es importante comentar que se cuenta con un modelo cinético, el cual es confiable para el catalizador de estudio Che-Galicia *et al.* (2014, 2015). Las condiciones de frontera del modelo son las siguientes:

$$z = 0 \quad \bar{u}_z = u_{z,in} \quad r = 0 \quad \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial r} = 0 \quad (8.2.2)$$

$$z = 0 \quad \bar{u}_r = 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial r} = 0 \quad (8.2.3)$$

$$z = 0 \quad u_{z,in} \rho_f C_{p_f} T_{in} = \varepsilon(r) \bar{u}_z \rho_f C_{p_f} T - k_{eff,z}(r) \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial z} \quad (8.2.4)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial r} = 0 \quad (8.2.5)$$

$$z = 0 \quad u_{z,in} c_{i,in}^f = \varepsilon(r) \bar{u}_z \bar{c}_i^f - D_z^e \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} \quad (8.2.6)$$

$$z = L \quad \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} = 0 \quad r = R_t \quad \bar{u}_z = 0 \quad (8.2.7)$$

$$z = L \quad \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial z} = 0 \quad r = R_t \quad \bar{u}_r = 0 \quad (8.2.8)$$

$$z = L \quad \frac{\partial \bar{T}^f}{\partial z} = 0 \quad r = R_t \quad \bar{T}^f = T_w \quad (8.2.9)$$

$$z = L \quad \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial z} = 0 \quad r = R_t \quad \frac{\partial \bar{c}_i^f}{\partial r} = 0 \quad (8.2.10)$$

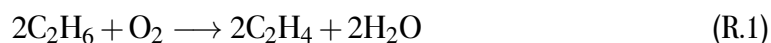
Una parte fundamental en el modelado de los WCPBR es el desarrollo de modelos cinéticos confiables que sean capaces de describir el comportamiento cinético de la reacción en un amplio rango de condiciones de operación. En el «Laboratorio de Ingeniería de Reactores Químicos y Biológicos» se han propuesto metodologías que permiten el desarrollo de modelos cinéticos confiables. Siguiendo estas metodologías se han desarrollado modelos para la reacción de DHO-E considerando catalizadores a base de V (Che-Galicia *et al.*, 2014, 2015) y a base de Ni (Che-Galicia *et al.*, 2018; Moreno-Barrueta *et al.*, 2021; Alvarado-Camacho *et al.*, 2022) donde se han propuesto mecanismos de reacción siguiendo los formalismos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), Mars-van Krevelen (MvK), Eley-Rideal (ER) o combinaciones de estos. En estos modelos los descriptores cinéticos satisfacen condiciones termodinámicas y estadísticas e incluso se usan definiciones de termodinámica estadística para su determinación (Alvarado-Camacho *et al.*, 2022; Durán-Pérez, 2023).

Longitud del reactor	L	2.5 m_r
Diámetro de partícula	d_p	8.2 mm_s
Diámetro de tubo	d_t	2.5 cm_R
Densidad del lecho	ρ_b	$75 \text{ kg}_{\text{cat}}\text{m}_r^{-3}$
Presión de salida	P_{out}	1 atm
Temperatura del baño	T_{wall}	$440 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura de entrada	T_{in}	$200 \text{ }^\circ\text{C}$
Frac. de etano en alimentación	$y_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$9\% \text{ mol}$
Frac. de oxígeno en alimentación	y_{O_2}	$7\% \text{ mol}$
Flujo volumétrico	Q	$4 \text{ Nm}_r^3\text{h}^{-1}$
Coef. de dispersión de masa radial	D_r^e	$32 \text{ m}_r^2\text{h}^{-1}$
Coef. de dispersión de masa axial	D_z^e	$53 \text{ m}_r^2\text{h}^{-1}$
Coef. de transferencia de masa interfacial	k_G	$536 \text{ m}_f^3\text{m}_s^{-2}\text{h}^{-1}$

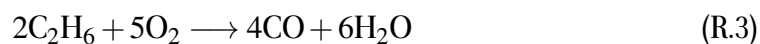
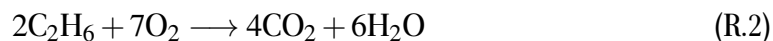
Tabla 8.1: Parámetros y características del WCPBR a escala industrial.

Para el caso de la reacción de DHO-E sobre el catalizador de MoVTenbO considera reacciones paralelas y consecutivas en las cuales solo se incluyen reacciones globales con especies detectadas en el cromatógrafo de gases (etano, etileno, monóxido de carbono y dióxido de carbono), y que cierran los balances de carbono en un $\pm 97\%$. De esta forma la red de reacciones globales está dada por:

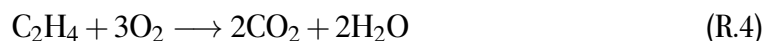
- El etileno se produce por medio de la reacción de la deshidrogenación oxidativa de etano



- El etano también puede oxidarse



- Así mismo, el etileno puede ser oxidado



A partir del esquema de reacción R.1-R.5 y considerando aspectos particulares de la formulación del catalizador de MoVTeNbO reportado por Che-Galicia *et al.* (2014), se ha propuesto un mecanismo de reacción que toma en cuenta la alta tendencia a la absorción del agua sobre los sitios activos, el efecto de la presión parcial de etano y oxígeno a la entrada sobre la conversión y selectividad, y el efecto del agua sobre las tasas de reacción. Esto queda resumido en los pasos de reacción propuestos en Che-Galicia *et al.* (2015) que consideran lo siguiente: (i) las características de los sitios activos obedecen la teoría del campo medio y la ley de acción de masas cinética, donde solo se considera un tipo de sitio activo (●) sobre la superficie del catalizador, (ii) el oxígeno y el agua son los únicos compuestos adsorbidos, (iii) la adsorción de oxígeno se lleva a cabo de manera disociativa (paso A) mientras que la adsorción del agua es de tipo asociativa (paso B), (iv) los pasos de reacción superficial (pasos 1-5) son considerados como los más lentos y toman lugar sobre un número finito de sitios activos, (v) los pasos de adsorción y desorción se encuentran en cuasi equilibrio. En la Tabla 8.2 se presenta el mecanismo de reacción desarrollado a partir de las suposiciones planteadas anteriormente. Los pasos A y B representan la adsorción de oxígeno y agua. Estos pasos son considerados como reversibles, además de estar en equilibrio. Note que este mecanismo considera la adsorción de oxígeno molecular (paso A) como una etapa esencial para que tomen lugar las reacciones superficiales descritas en los pasos 1-5 pues; por ejemplo, de acuerdo con los números de Horiuti (σ_n), el paso A debe ocurrir 18 veces para que se complete un solo ciclo catalítico, correspondiente a las reacciones R.1-R.5.

Las expresiones de velocidad de reacción que describen cada uno de los pasos de adsorción están dados como

$$r_A = \overrightarrow{k_{O_2}} p_{O_2} \Theta_{\bullet}^2 N_s - \overleftarrow{k_{O_2}} \Theta_{O}^2 N_s \quad (8.2.11)$$

$$r_B = \overrightarrow{k_{H_2O}} \Theta_{H_2O} N_s - \overleftarrow{k_{H_2O}} p_{H_2O} \Theta_{\bullet} N_s \quad (8.2.12)$$

mientras que las reacciones 1-5 pertenecen a las reacciones superficiales de oxidación de etano

y etileno en la fase gas a través de oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador.

$$r_1 = k_1 p_{C_2H_6} \Theta_O \quad (8.2.13)$$

$$r_2 = k_2 p_{C_2H_6} \Theta_O^{m_2} \quad (8.2.14)$$

$$r_3 = k_3 p_{C_2H_6} \Theta_O^{m_3} \quad (8.2.15)$$

$$r_4 = k_4 p_{C_2H_4} \Theta_O^{m_4} \quad (8.2.16)$$

$$r_5 = k_5 p_{C_2H_4} \Theta_O^{m_5} \quad (8.2.17)$$

Paso	Reacción elemental	σ_I	σ_{II}	σ_{III}	σ_{IV}	σ_V
A	$O_2 + 2\bullet \rightleftharpoons 2O\bullet$	1	7	5	3	2
1	$C_2H_6 + O\bullet \longrightarrow C_2H_4 + H_2O\bullet$	2	0	0	0	0
2	$C_2H_6 + 7O\bullet \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O\bullet + 4\bullet$	0	2	0	0	0
3	$C_2H_6 + 5O\bullet \longrightarrow 2CO\bullet + 3H_2O\bullet + 2\bullet$	0	0	2	0	0
4	$C_2H_4 + 6O\bullet \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O\bullet + 4\bullet$	0	0	0	1	0
5	$C_2H_4 + 4O\bullet \longrightarrow 2CO + 2H_2O\bullet + 2\bullet$	0	0	0	0	1
B	$H_2O\bullet \rightleftharpoons H_2O + \bullet$	2	6	6	2	2

Tabla 8.2: Pasos elementales de reacción resumidos para el esquema de reacción mostrado en Ecs. (R.1-R.5).

donde p_i representa la presión parcial de la especie i , \vec{k}_n y \overleftarrow{k}_n representan las constantes de las tasas de adsorción y desorción, respectivamente. Mientras que k_n representan las constantes de las tasas de reacción superficial. El calculo de r_n también involucra la fracción de sitios ocupados por el oxígeno, denotado por Θ_O , elevado a un orden de reacción m_n . Dado que los pasos A y B se encuentran en pseudo-equilibrio, la fracción de sitios ocupados puede ser expresado en términos de la constante de equilibrio de adsorción, la presión parcial y la fracción de sitios libres de la forma

$$\Theta_O = (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2} \Theta_{\bullet} \quad (8.2.18)$$

$$\Theta_{H_2O} = K_{H_2O} p_{H_2O} \Theta_{\bullet} \quad (8.2.19)$$

dado que la fracción de sitios ocupados en la superficie catalítica se conserva durante el tiempo, el balance global de fracción de sitios corresponde a

$$\Theta_{\bullet} + \Theta_{H_2O} + \Theta_O = 1 \quad (8.2.20)$$

de esto se puede obtener que la fracción de sitios activos libres es

$$\Theta_{\bullet} = \frac{1}{1 + (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (8.2.21)$$

La tasa neta de reacción del componente i está dada por la combinación de las velocidades específicas de reacción como

$$R_i = \sum_{n=1}^5 v_{i,n} r_n \quad (8.2.22)$$

donde $v_{i,n}$ es el coeficiente estequiométrico del componente i en la n -ésima reacción. Las constantes de velocidad de reacción y de equilibrio están dadas por

$$k_n = \exp \left[A'_n - \frac{E_{A,n}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right] \quad (8.2.23)$$

$$K_i = \exp \left[\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right] \quad (8.2.24)$$

donde A'_n y $E_{A,n}$, son el logaritmo natural del factor pre-exponencial y la energía de activación para las n -ésimas reacciones. Mientras que ΔS_n^0 y ΔH_n^0 son la entropía y entropía estándar de adsorción del i -ésimo componente, R es la constante universal de los gases y T_{avg} es la temperatura promedio de reacción.

Los parámetros cinéticos fueron determinados a través de la minimización del residual de la suma ponderada del error al cuadrado establecida como

$$RSS(\hat{\mathbf{p}}) = \sum_{j=1}^{N_{Resp}} W_j \sum_{i=1}^{N_{Obs}} \left(X_{i,j}^{Obs.} - X_{i,j}^{Pred.} \right)^2 \xrightarrow{\hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_n} \min \quad (8.2.25)$$

donde $\hat{\mathbf{p}}$ es el vector de parámetros óptimos, N_{Obs} es el número de observaciones experimentales independientes y N_{Resp} es el número de respuestas o variables observadas. $X_{i,j}^{Obs.}$ y $X_{i,j}^{Pred.}$ se

refieren a las j -ésima respuesta experimental y predicción del modelo para la i -ésima observación. Y por último W_j es el factor de peso asignado a la j -ésima respuesta. La minimización de la función objetivo descrita en la Ec. (8.2.25) se lleva a cabo a través del uso del método de Levenberg-Marquardt (ver Apéndice A). La evaluación estadística de los resultados se realiza a través de tres indicadores: la importancia estadística de los parámetros, la importancia global de la regresión y la correlación entre los parámetros. La evaluación de la importancia estadística de cada uno de los parámetros se evalúa usando pruebas-t. Mientras que la importancia global de la regresión se evalúa por la prueba-F. La correlación estadística entre pares de parámetros fue evaluada a través del cálculo de los coeficientes de correlación lineal binario. Además de estas pruebas estadísticas, los parámetros son sometidos a criterios termodinámicos que dan certeza física de los parámetros. Para los parámetros de la ecuación de van't Hoff (entalpía estándar de adsorción y entropía estándar de adsorción), los valores estimados se evalúan frente a los criterios de Boudart y Djéga-Mariadassou (2014). Primero, dado que la adsorción es un proceso exotérmico, la entalpía de adsorción tiene que satisfacer la desigualdad $-\Delta H_i^0 > 0$. Además, la entropía estándar de adsorción debe ser mayor que cero y menor que la entropía estándar de la especie en la fase gaseosa, $0 < -\Delta S_i^0 < S_{i,g}^0$. Los parámetros cinéticos encontrados por Che-Galicia *et al.* (2015) están dados en la Tabla 8.3.

8.2.2 Restricciones en el modelado

Para mantener el buen funcionamiento del WCPBR se deben cubrir ciertos criterios de diseño que permitan la operación segura del reactor. Por un lado, la temperatura de la mezcla gaseosa dentro del reactor no debe rebasar la temperatura de auto ignición. Para la reacción de DHO-E, esta temperatura no debe rebasar los 1000 K. Por otro lado, la relación etano/oxígeno debe mantenerse por debajo de la zona de flamabilidad. En la Figura 8.1 se muestra el diagrama de flamabilidad como función de la composición de la mezcla a 25 °C. La zona de flamabilidad en el triángulo es de interés debido a que todas las composiciones dentro de esta región son potencialmente flamables en presencia de una fuente de ignición. Todas las concentraciones fuera de esa zona (marcadas como zona segura) se consideran deseables para la operación del reactor. La línea azul muestra la concentración mínima de oxígeno que puede utilizarse en la

operación del reactor. A partir de esto, en el modelado que se realiza en esta sección, se considera que la fracción de alimentación de oxígeno y etano debe ser tomada como una restricción en la optimización.

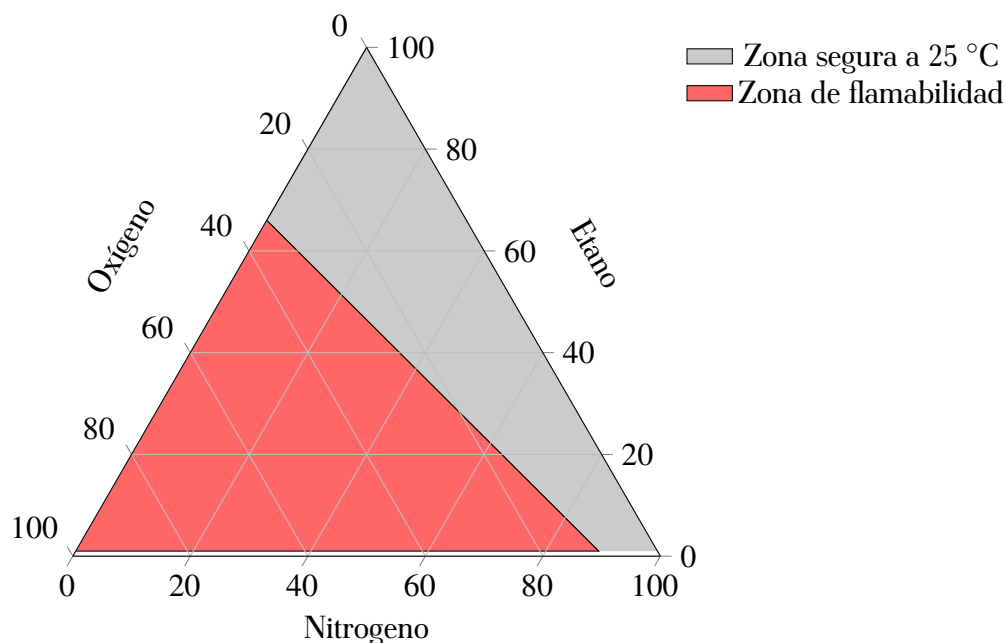


Figura 8.1: Diagrama de inflamabilidad para la mezcla etano-oxígeno-nitrógeno a 1 atm y 25 °C tomado de Palucis *et al.* (2007)

Otra restricción que debe ser considerada en el modelado es la caída de presión y su impacto en el diseño de bombas y operación segura del reactor. Para prevenir esto, la caída de presión no debe ser mayor que 0.3 atm/m (López *et al.*, 2008). Finalmente, ya que el catalizador puede presentar inestabilidades debidas a la pérdida de telurio en el catalizador de MoVTaNb a temperaturas por arriba de 500 °C, la optimización considerará este aspecto catalítico (Valente *et al.*, 2014).

Parámetro	Valor estimado	Limite inferior	Limite superior	t-value
$A'_1, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}\text{h})^{-1}$	5.5E+00	5.49E+00	5.52E+00	7.59E+00
$A'_2, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}\text{h})^{-1}$	5.86E-01	6.84E-01	6.88E-01	6.79E+02
$A'_3, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}\text{h})^{-1}$	1.58E+00	5.57E+00	5.58E+00	6.61E+02
$A'_4, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}\text{h})^{-1}$	2.6E+00	2.59E+00	2.61E+00	4.80E+02
$A'_5, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}}\text{h})^{-1}$	7.87E-01	7.84E-01	7.90E-01	5.14E+02
$E_{A,1}, \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	9.05E+01	9.02E+01	9.07E+01	7.90E+02
$E_{A,2}, \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	1.65E+02	1.64E+02	1.66E+02	5.43E+02
$E_{A,3}, \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	1.50E+02	1.49E+02	1.51E+02	7.91E+02
$E_{A,4}, \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	1.39E+02	1.38E+02	1.40E+02	5.31E+02
$E_{A,5}, \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	1.32E+02	1.31E+02	1.33E+02	4.96E+02
$-\Delta S_{O_2}^0, \text{J}(\text{mol K})^{-1}$	2.15E+02	2.14E+02	2.16E+02	8.33E+02
$-\Delta S_{H_2O}^0, \text{J}(\text{mol K})^{-1}$	4.20E+01	4.19E+01	4.21E+01	6.75E+02
$-\Delta H_{O_2}^0, \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	4.56E+01	4.55E+01	4.57E+01	8.56E+02
$-\Delta H_{H_2O}^0, \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	1.28E+02	1.28E+02	1.28E+02	7.48E+02
m_2	9.22E-01	9.19E-01	9.24E-01	7.37E+02
m_3	9.06E-01	9.03E-01	9.08E-01	7.23E+02
m_4	1.23E+00	1.22E+00	1.23E+00	5.79E+02
m_5	9.05E-01	9.02E-01	9.08E-01	6.37E+02

Tabla 8.3: Valores de los parámetros cinéticos y su correspondiente intervalo de confianza al 95% de probabilidad.

8.3. Resultados y discusión

En esta sección se visualizan diferentes aspectos del modelo desarrollado a lo largo de esta tesis. Por un lado, el modelo PCS-PRS (producto de este trabajo) es comparado con modelos reportados en literatura con el objetivo de mostrar las diferencias y/o similitudes de sus predicciones. Segundo, el PCS-PRS es utilizado para llevar a cabo el análisis paramétrico (u optimización a lazo abierto) para identificar las variables que modifican el comportamiento del WCPBR en mayor proporción.

8.3.1 Simulación del WCPBR con temperatura en la pared constante

Para la simulación del WCPBR se consideran las condiciones de operación y dimensiones reportadas en la Tabla 8.1. Se estudia el comportamiento de este reactor bajo tres condiciones de flujo, Re_p : 750, 1050 y 1400. En cada simulación la alimentación al reactor se mantuvo en la relación $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$. En la Figura 8.1 se comparan los perfiles axiales de temperatura, tomados en el centro del reactor, que se predicen a partir del modelo que se construye a partir del PRS, y que se nombra en esta sección como PCS-PRS, y dos modelos reportados en literatura: i) el modelo reportado por Che-Galicia *et al.* (2020) (PCS-CG) que estima algunos de los descriptores de transporte a partir de un análisis de regresión y ii) el modelo basado en el uso de correlaciones de la literatura para determinar los parámetros de transporte (PCS-ZSW). Estas correlaciones son tomadas de Zehner y Schlünder (1970), Winterberg *et al.* (2000) y Ergun (1952) como fue descrito en la Sección 2.2.1.

Analizando los perfiles de temperatura del modelo PCS-PRS a diferentes condiciones de flujo. En la Figura 8.1 se observa un rápido ascenso de la temperatura en los primeros 60 cm del reactor para $Re_p = 750, 1050$, mientras que para flujo a $Re_p = 1400$ el incremento en la temperatura es menor, prolongando la aparición del punto máximo de la temperatura hasta los 90 cm. Los perfiles de temperatura en el reactor cambian de 200 °C hasta valores máximos de alrededor de

470, 462 y 452 °C para $Re_p = 750, 1050$ y 1400, respectivamente. Estos incrementos establecen cambios de hasta 30 grados respecto a la temperatura del medio de enfriamiento. De acuerdo con lo encontrado, la aparición del punto caliente se ve desplazado en dirección positiva al eje z como respuesta al incremento de la contribución convectiva del transporte de calor.

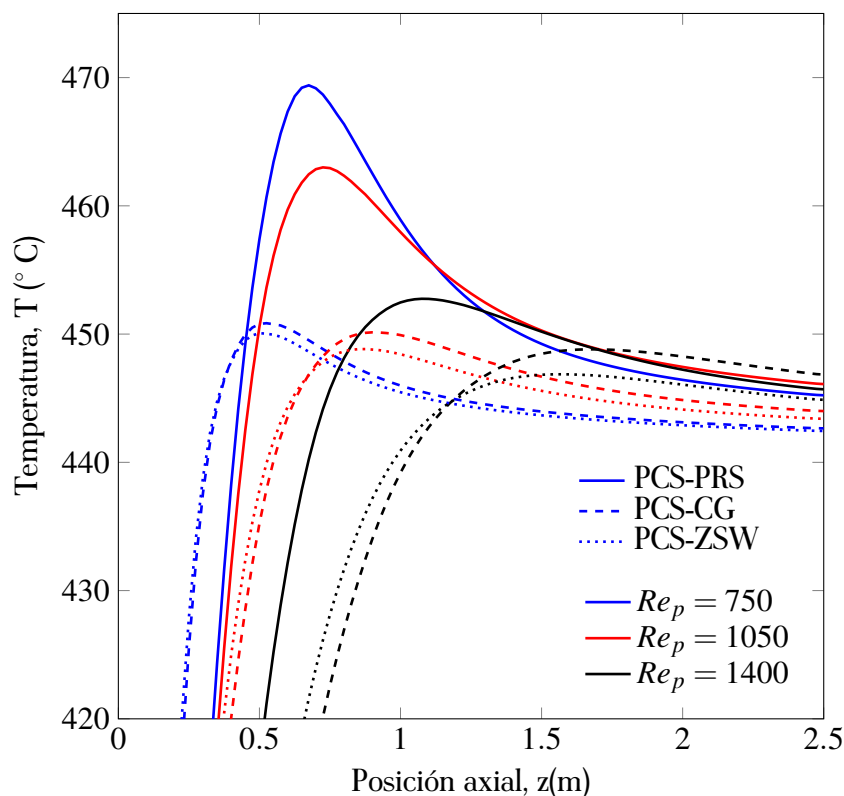


Figura 8.1: Comparación de las predicciones de los perfiles axiales de temperatura en el reactor obtenidos por modelos pseudo-continuos usando las correlaciones de Zehner y Schlünder (1970) y Winterberg et al. (2000) (PCS-ZSW), coeficientes estimados de Che-Galicia et al. (2020) (PCS-CG) y el modelo basado en PRS (PCS-PRS)

Comparando las predicciones del modelo PCS-PRS frente a lo obtenido usando el modelo PCS-CG se observan desviaciones en la magnitud y la localización del punto caliente. Estas desviaciones en la magnitud van de 5 a 20 °C y de 20 a 50 cm en su localización. Resultados similares se encuentran cuando se compara con el modelo PCS-ZSW. En este caso la tendencia y la magnitud de los resultados son similares a los obtenidos por el modelo PCS-CG. Estas diferencias

son el resultado de las desviaciones en los valores de los descriptores, lo cual se asocia con la metodología para su obtención.

La Figura 8.2 presenta los perfiles axiales en el centro del reactor de la conversión y la selectividad para flujos en un intervalo de Re_p entre 750 – 1400, considerando los modelos PSC-PRS y PCS-CG. La Figura 8.2a muestra la predicción de la conversión de etano. A lo largo del reactor, el perfil de conversión presenta tres zonas, que pueden identificarse a partir de los cambios de pendiente. La primer zona se identifica en el intervalo de $z = 0 - 0.25$ m, la segunda zona en el intervalo $z = 0.25 - 0.75$ m y la tercer zona en el intervalo $z = 0.75 - 2.5$ m. La primer zona muestra una pendiente asociada con la concentración de los reactantes y las condiciones energéticas de reacción. La segunda zona muestra una pendiente positiva pronunciada, indicando una zona de cambios prolongados en las concentraciones de etano. En esta zona el etano reacciona con el oxígeno ya que se alcanza la temperatura de activación de las reacciones. Las altas tasas de reacción y la alta exotermicidad de las reacciones promueven la generación de calor en esta zona provocando incrementos en la temperatura del reactor (ver Figura 8.1). Estas reacciones se ven minimizadas por la disminución del etano y el oxígeno, lo que da lugar al descenso de la temperatura del reactor producto del intercambio de calor entre la pared y el medio enfriante, como puede observarse en la zona 3.

Los valores de la conversión a la salida del reactor ($X_{C_2H_6}(0, L)$) son de 0.39, 0.28 y 0.27 para un Re_p de 750, 1050 y 1400, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, la conversión se mejora con la disminución del Re_p , i.e., con el aumento del tiempo de residencia en el reactor. Sin embargo, el aumento del tiempo de residencia (que favorece el contacto entre reactivos y catalizador) también promueve el aumento en la temperatura del catalizador, generando puntos calientes Figura 8.1). Por otro lado, la Figura 8.2b muestra el perfil axial del rendimiento hacia la formación de etileno. Éste, al igual que la conversión de etano, presenta tres zonas a lo largo del reactor, que se localizan en las mismas posiciones que la conversión de etano. Los valores del rendimiento a la salida son 34 %, 24 % y 23.4% para $Re_p = 750, 1050, 1400$, respectivamente.

Al comparar los resultados obtenidos con los modelos PCS-PRS y PCS-CG se pueden observar

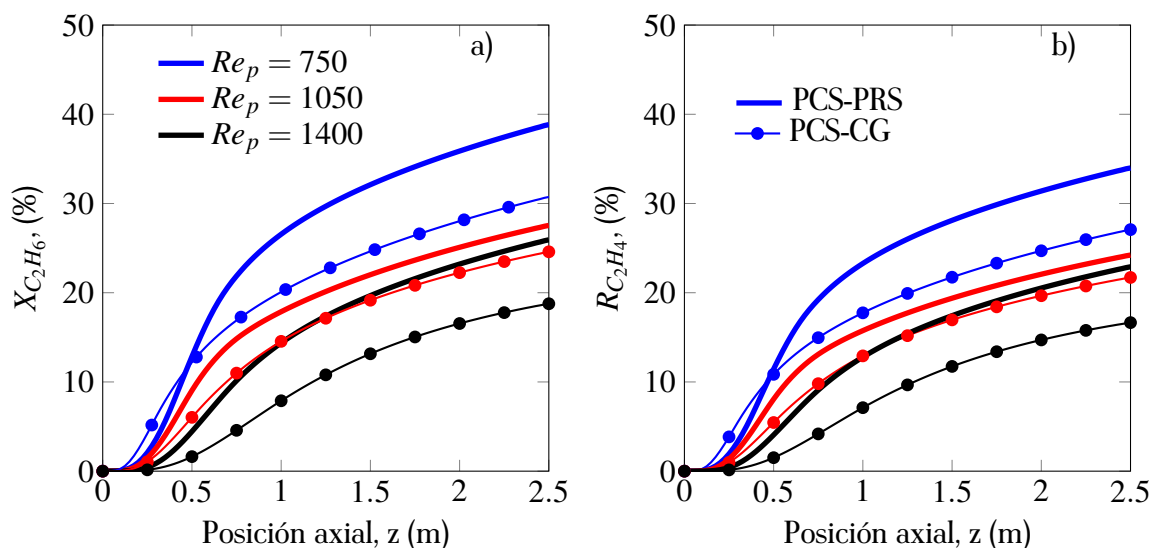


Figura 8.2: Predicción de los perfiles axiales a Reynolds de partícula, $Re_p = 750$, $Re_p = 1050$ y $Re_p = 1400$, para a) conversión de etano y b) rendimiento a etileno.

desviaciones en la predicción de la conversión y rendimiento. Por un lado, para la conversión de etano las desviaciones son de alrededor de 5-21%, observándose las mayores desviaciones para un Re_p de 750 y las menores para un Re_p de 1050. Estas diferencias entre los modelos pseudo-continuos son consecuencia de las predicciones en los perfiles de temperatura, los cuales impactan la conversión y el rendimiento a la salida del reactor.

En la Figura 8.3 se presenta la sensibilidad del reactor a cambios del $\pm 20\%$ en los parámetros del modelo PCS-PRS. La Figura 8.3a muestra el efecto al variar el coeficiente de transporte de calor interfacial (h_G), la conductividad térmica efectiva axial ($k_{e,z}$) y la fracción vacía (ϵ) sobre el comportamiento de la temperatura. Mientras que en la Figura 8.3b se muestran el efecto de estos parámetros sobre el rendimiento de etileno. Por un lado, los cambios en el coeficiente de transporte de calor interfacial (h_G) modifican los perfiles de temperatura en el sólido. Estos cambios generan que las resistencias al transporte de calor se reduzcan ($+20\%$ h_G) o se incrementen (-20% h_G) conduciendo al enfriamiento o calentamiento de la partícula catalítica de alrededor de 3 grados, respectivamente. Sin embargo, estos cambios no representan efectos significativos en el rendimiento a etileno.

Los cambios en la $k_{e,z}$ modifican la magnitud y la posición de los puntos calientes generados a estas condiciones. La magnitud del punto caliente presenta diferencias de alrededor de 2 grados, mientras que se genera un desplazamiento de aproximadamente 40 cm en la localización del punto caliente. Este comportamiento también ha sido observado para lechos empacados similares (Castillo-Araiza, 2021; Carberry y White, 1969). Asimismo, los cambios en la magnitud y localización de los puntos calientes se modifican por el efecto de este descriptor de transporte, y por ende se afecta al rendimiento a etileno en la zona alrededor del punto caliente. Por brevedad no se incluyen los resultados para $\pm 20\%$ en $k_{e,r}$, pero se puede discutir que el comportamiento del reactor no presenta cambios de más del 2% en sus perfiles de concentración y temperatura. Es importante resaltar que la fracción vacía es un descriptor de estructura que afecta significativamente el desempeño del reactor. El rendimiento a etileno se modifica en un 20% al variar este descriptor. Para finalizar, el modelo PCS-PRS muestra certidumbre en el intervalo del error experimental en la descripción de los perfiles de temperatura y rendimiento. La Figura 8.4 muestra los campos espaciales 2D de temperatura a un Re_p de 750. En la Figura 8.4a se muestra el campo de temperatura en la fase sólida para las coordenadas r y z . Primero, se observa un incremento lineal de la temperatura del sólido en los primeros 50 cm de longitud del reactor. En esta primera sección del reactor la temperatura en el sólido asciende de 200-430 °C. Posterior a esta longitud ($z = 0.5 - 1.4$ m), la temperatura incrementa considerablemente hasta alcanzar valores alrededor de 470 °C. En esta sección del reactor, se tienen gradientes de temperatura a lo largo del radio del reactor. Se observan oscilaciones en la temperatura radial en el intervalo de 470 – 450°C.

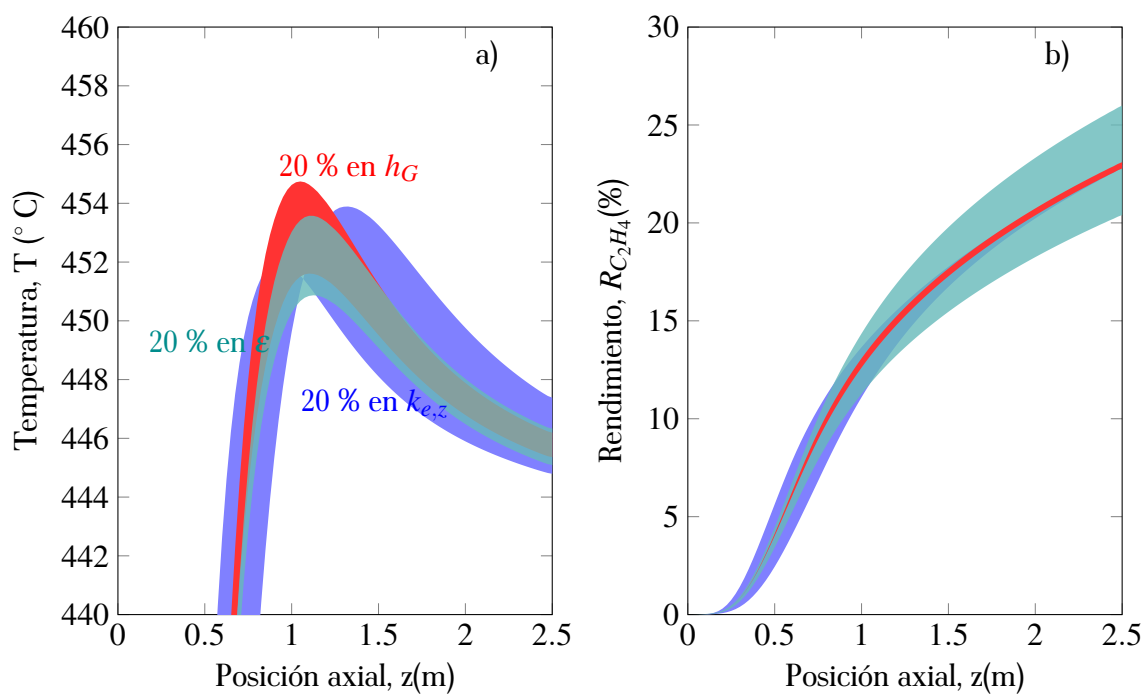


Figura 8.3: Sensibilidad del reactor a variación del 20% en los parámetros de transporte y estructurales para. a) Temperatura y b) rendimiento a etileno.

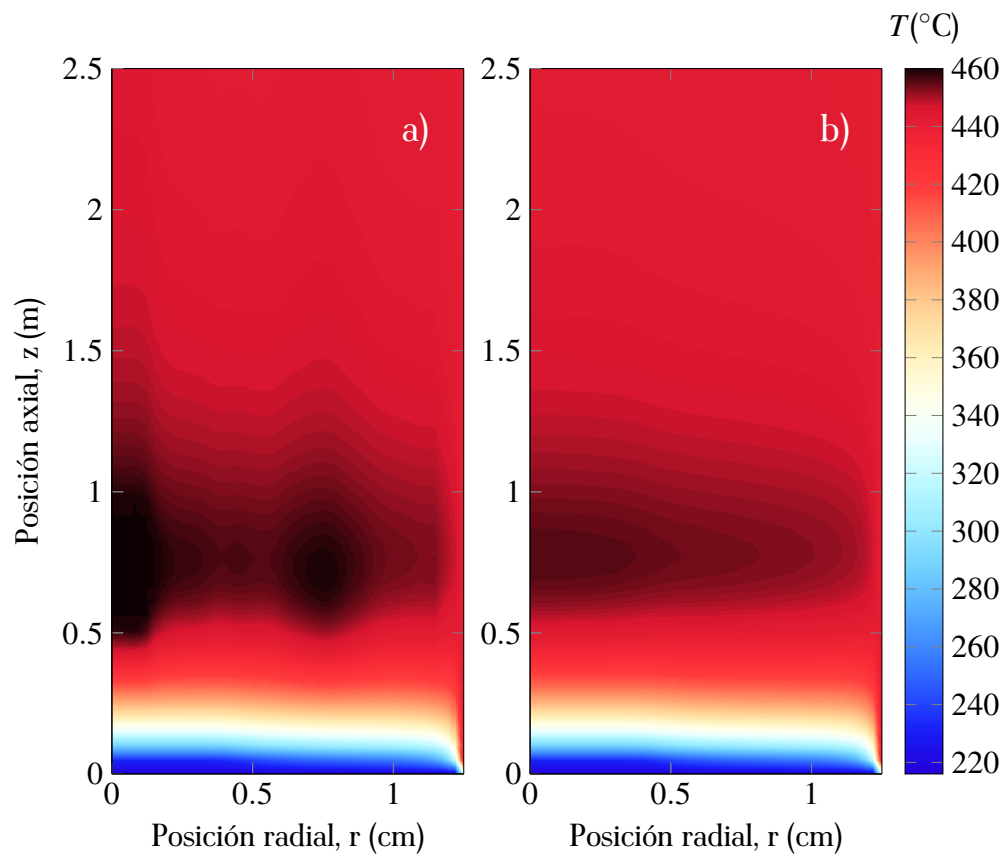


Figura 8.4: Campos de temperatura en el reactor a $Re_p = 750$ para la fase: a) sólida y b) fluida

En esta parte del reactor, el campo de temperatura presenta dos puntos máximos, el primero localizado en $r = 0$ y el segundo en $r = 0.8$ cm. También se pueden observar dos puntos mínimos, que se encuentran en $r = 0.4$ cm y $r = 1.25$ cm. Estos puntos máximos y mínimos en la temperatura radial del reactor se encuentran ubicados en las posiciones correspondientes a los máximos y mínimos de fracción de sólidos (ver Figura 5.3), respectivamente. El comportamiento de la temperatura en el reactor surge como un efecto combinado entre la baja conductividad radial que se presenta en las regiones de alta fracción vacía y las altas tasas de reacción que se presentan en las zonas de alta fracción de sólidos que a su vez promueven el aumento de la temperatura en el sólido. Además, de acuerdo con los perfiles de velocidad (Figura 6.9) y del coeficiente de transporte interfacial (Figura 7.6), se tiene resistencia al transporte de calor desde el sólido al fluido, lo que limita la disipación de energía generada por la reacción hacia el fluido circundante. Todo en consecuencia conduce al aumento de la energía en el centro del reactor y a la presencia de regiones de enfriamiento del reactor por mecanismos de transporte convectivo presentes en las zonas de alta fracción vacía, zonas donde se encuentran las mayores velocidades del fluido. Después de la zona de alta generación de energía en la superficie del catalizador, la temperatura del sólido disminuye hasta alcanzar valores de aproximadamente 445 °C a la salida del reactor.

Por otro lado, la temperatura del fluido se presenta en la Figura 8.4b. Se observa la presencia de variaciones axiales de la temperatura en el fluido, mostrando la presencia de una zona de alta temperatura localizada en el intervalo $z = 0.5 - 1.4$ m. En esta zona la magnitud de la temperatura en el fluido está aproximadamente 5 grados por debajo de la temperatura en el sólido, elucidando de manera indirecta el efecto de la resistencia al transporte de calor en la interfase partícula-fluido. La fase fluida no muestra oscilaciones radiales importantes en la zona del punto caliente. Sin embargo, existen diferencias de 13 grados entre el centro y la pared del WCPBR. De hecho, la temperatura del fluido disminuye hasta en 6 grados en la región cercana a la pared producto del transporte convectivo de calor en esta zona.

La Figura 8.5a-c muestran los campos de conversión de etano y rendimientos en la formación de agua y etileno, respectivamente, para un flujo asociado con un $Re_p = 750$. Se observa un

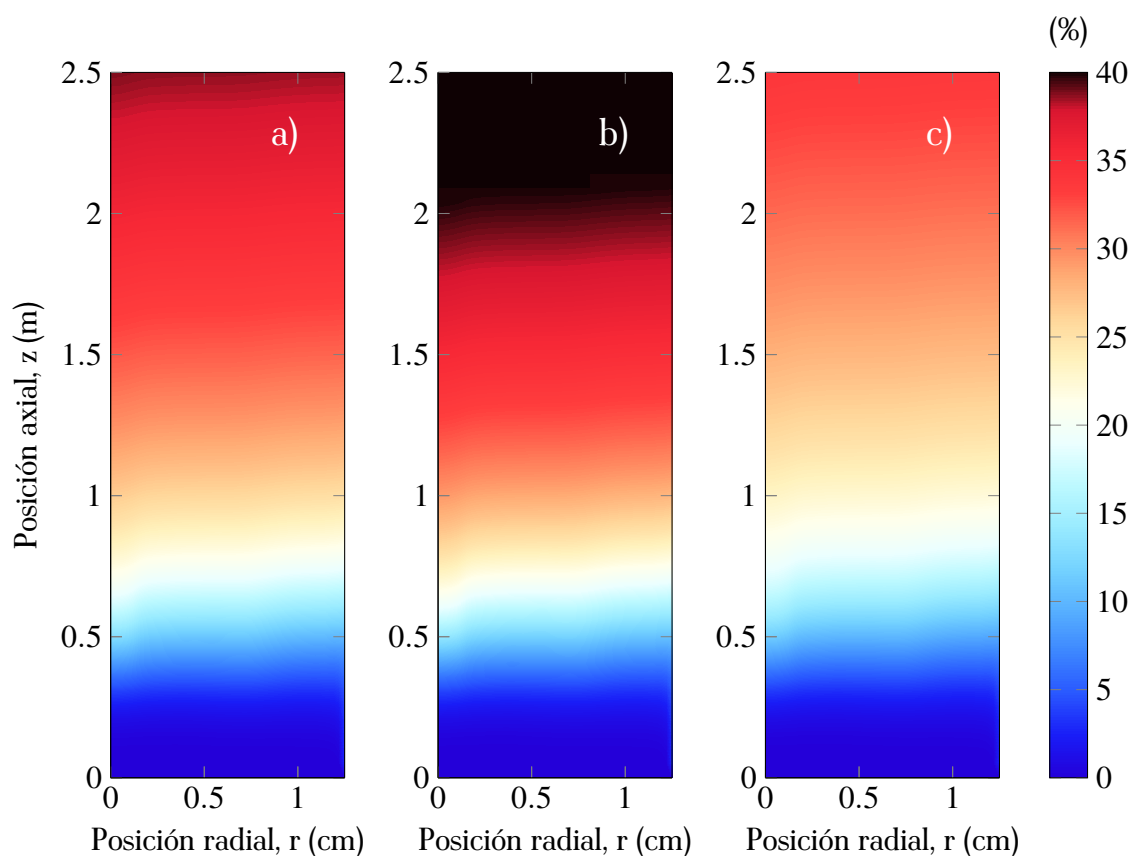


Figura 8.5: Perfiles espaciales a $Re_p = 750$ de: a) conversión de etano ($X_{C_2H_6}$), b) rendimiento al agua (R_{H_2O}) y c) rendimiento al etileno ($R_{C_2H_4}$)

comportamiento con gradientes radiales despreciables para todas estas variables, mostrando oscilaciones tenues que no sobrepasan cambios de 0.001 unidades en sus valores. Las variaciones más importantes ocurren en la dirección axial, donde la conversión pasa de $X_{C_2H_6} = 0$ en la entrada a $X_{C_2H_6} = 39\%$ en la salida del reactor. Los mayores cambios de conversión suceden en los primeros 50-90 cm del reactor, zona donde se encuentra localizado el punto caliente. Respecto al rendimiento de agua y etileno, se observa una tendencia similar a la observada para la conversión de etano. Las principales variaciones surgen en la dirección axial mostrando cambios importantes en las mismas posiciones que la conversión. Note que las reacciones favorecen la formación de agua, alcanzando mayores rendimientos a la salida en comparación con el etileno. Esto se debe en gran medida a la estequiometría de la reacción global.

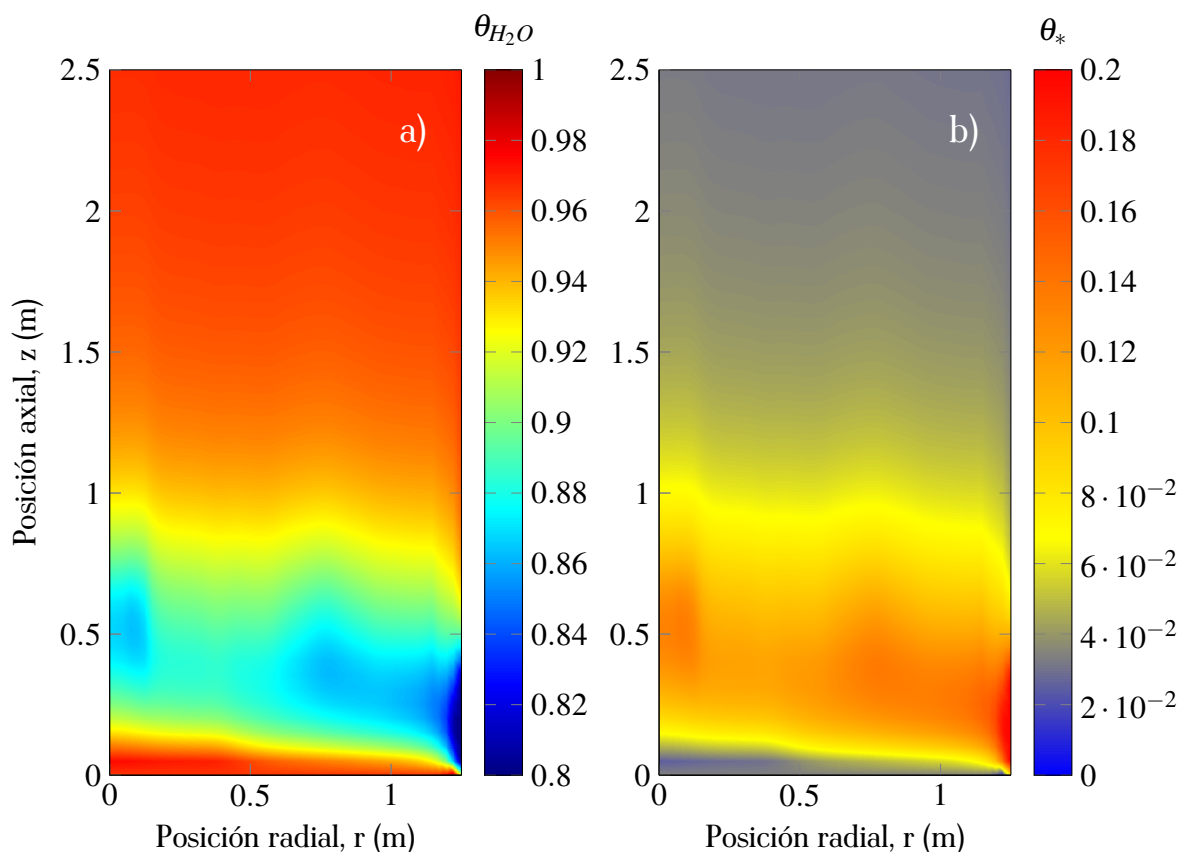


Figura 8.6: Perfiles espaciales a $Re_p = 750$ de: a) sitios ocupados por agua (θ_{H_2O}) y b) sitios disponibles (θ_*)

En la Figura 8.6 se muestran los campos 2D de las fracciones de sitios ocupados por agua y aquellos sitios disponibles. Los sitios θ_{H_2O} presentan distribuciones significativas en las coordenadas r y z . Primero en la región cercana a la entrada del reactor se observan que el agua ocupa una cantidad importante de sitios catalíticos, alcanzando valores cercanos a $\theta_{H_2O} = 0.97$. Posterior a esta zona ($z = 0.2 - 1$ m) los sitios ocupados por agua disminuyen a $\theta_{H_2O} = 0.92 - 0.8$, mientras que logran alcanzar nuevamente valores altos en $z = 1 - 2.5$ m. De acuerdo con lo observado experimentalmente por Che-Galicia *et al.* (2014), el agua es el compuesto que se adsorbe con más fuerza en la superficie del catalizador a base del MoVTenbO que otras especies. Esto conduce a efectos negativos sobre las velocidades de reacción debido a los altos niveles de concentración del agua en el reactor y a su afinidad hacia los sitios activos, que produce inhibición en la reacción de DHO-E. Además, la baja fracción de sitios ocupados

por el oxígeno (que no se presenta por brevedad, pero que alcanza valores de, $\theta_{O_2} \approx 1 \times 10^{-5}$) elucida la actividad de esta especie en la superficie y justifica la alta selectividad que puede tener el catalizador a base de MoVTenbO para producir etileno.

8.3.2 Simulación del reactor multitubular a escala industrial

Un número reducido de investigaciones han sido orientadas a poner a prueba el desempeño de los catalizadores bajo situaciones de diseño que consideren la producción a nivel industrial en reactores multitubulares (López *et al.*, 2008; Fattahi *et al.*, 2013). En estas simulaciones los reactores multitubulares consideran hasta 30000 tubos de diámetro pequeño (2–3 cm) y longitudes de hasta 10 m de longitud, inmersos en una coraza que los rodea (con diámetro de 2–4 m) y por la cual circula un fluido de enfriamiento (principalmente sales fundidas de NaNO_3 , KNO_3 y NaNO_2 o mezclas entre estas) (Baptista y Castro, 1993; Froment, 1974). Bajo esta configuración, estos reactores permiten mantener producciones continuas elevadas que alcanzan alrededor de 5000-500000 toneladas anuales.

Dada la exotermicidad de la DHO-E, la transferencia de calor entre el fluido de enfriamiento y el fluido dentro de cada tubo, juega un papel clave en el desempeño del reactor, pues durante la reacción, el fluido de enfriamiento modifica su temperatura, cambiando así el desempeño del reactor. Por esta razón resulta importante considerar el efecto de la temperatura del fluido de enfriamiento en el desempeño del reactor. En particular, el reactor multitubular puede verse como un intercambiador de tubos y coraza donde el número de tubos, su disposición, arreglo geométrico, separación entre tubos (pitch), número de baffles, entre otras características, pueden modificar el intercambio de energía (Zhu *et al.*, 2020) y así mismo el desempeño del reactor.

En esta sección se considera el modelado de un reactor multitubular que consiste en 10000 tubos de 2.50 cm de diámetro interno inmersos en una coraza de 2.1 m de diámetro. Cada tubo mide 10 m de longitud y se encuentra empacado con el catalizador a base de vanadio. El haz de tubo tiene un arreglo triangular y por la coraza fluye sal fundida de KNO_3 . Los parámetros de diseño relacionados con la coraza son determinados usando las correlaciones de Kern (1950).

Para el análisis del reactor multitubular se realiza una optimización de lazo abierto. Para ello se considera la manipulación de tres variables claves en el desempeño del reactor: 1) flujo de alimentación del reactor; 2) flujo másico de las sales fundidas en el sistema de enfriamiento; y 3) temperatura a la entrada del reactor.

La Figura 8.7 muestra el efecto del flujo másico del fluido de enfriamiento y de la velocidad superficial de alimentación al reactor en el comportamiento del reactor. En la Figura 8.7a se muestra la temperatura máxima encontrada en el reactor bajo las condiciones establecidas. Dadas las condiciones de operación, la T_{\max} alcanza valores en el intervalo 468–558 °C. De acuerdo con la restricción en la temperatura que puede afectar la estabilidad del catalizador de MoVTaNbO, la Figura 8.7a muestra la región factible con un límite máximo de temperatura en $T_{\max} = 500$ °C. De acuerdo con esto, la operación del reactor debe considerar flujos másicos de sales fundidas por arriba de 0.8 kgs⁻¹ para evitar, por un lado temperaturas por arriba de 500 °C y al mismo tiempo evitar puntos calientes de hasta 100 °C. Cabe mencionar que para flujos de sal fundida menores a 0.8 kg/s, la temperatura máxima del reactor alcanza valores por arriba de 500 °C. Al considerar esta restricción, la Figura 8.7b muestra la producción de etileno anual donde se pueden alcanzar hasta 75000 Ton/año. Por otro lado, la Figura 8.7c muestra la selectividad y rendimiento hacia etileno y la conversión de etano a las diferentes condiciones de operación. Los resultados muestran que la selectividad se mantiene casi constante en todas las condiciones de operación propuestas, es decir, a las condiciones de operación analizadas, la selectividad hacia etileno permanece oscilando alrededor de 0.95. Mientras que la conversión y el rendimiento muestra valores máximos, en los límites de las restricciones. La conversión alcanza valores por arriba de 85 % a flujos de 0.8 kgs⁻¹ de sales fundidas y alimentación de 6.75 ms⁻¹ al reactor. El rendimiento muestra un descenso con el incremento de la temperatura. A una temperatura mayor a 500 °C, el rendimiento a etileno disminuye, mientras que la conversión puede incrementar o mantenerse en los mismos valores. En situaciones de alta temperatura, las reacciones no selectivas se ven favorecidas (Che-Galicia *et al.*, 2020).

En la Figura 8.8 se presenta el análisis del comportamiento del WCPBR a cambios en la temperatura y velocidad de entrada al reactor. La temperatura máxima en el interior de

los tubos del reactor, el flujo anual de etileno, la selectividad y rendimiento a etileno, y la conversión son seleccionadas como variables de respuesta del comportamiento del WCPBR. Para las simulaciones, se consideran las condiciones nominales de temperatura y flujo másico en la camisa de enfriamiento ($T_{c,in} = 450^{\circ}\text{C}$, $F_c = 3 \text{ kgs}^{-1}$). La temperatura de entrada al reactor es manipulada en un rango de $200 - 450^{\circ}\text{C}$, mientras que la velocidad de entrada se establece en un rango de $2.25 - 6.25 \text{ ms}^{-1}$. En la Figura 8.8a se muestra la temperatura máxima que se puede encontrar en el interior de los tubos del WCPBR, donde se observan valores dentro de los límites permisibles para el buen funcionamiento del catalizador. La temperatura máxima en el reactor muestra valores en el rango de $450 - 490^{\circ}\text{C}$, alcanzando los valores máximos cuando el reactor se alimenta a altos flujos y una temperatura de entrada de 450°C . El campo de temperatura muestra máximos y mínimos dependiendo de las condiciones de alimentación. Dos mínimos son identificados, el primero denotado como (1) localizado en $(T_{in}, u_{in}) = 200, 6.75$, y el segundo denotado por (2) se localiza en $(T_{in}, u_{in}) = 400, 6.75$. Por otra parte, los máximos son identificados por (3) y (4) localizados en $(T_{in}, u_{in}) = 200, 4.75$ y $(T_{in}, u_{in}) = 450, 6.75$, respectivamente.

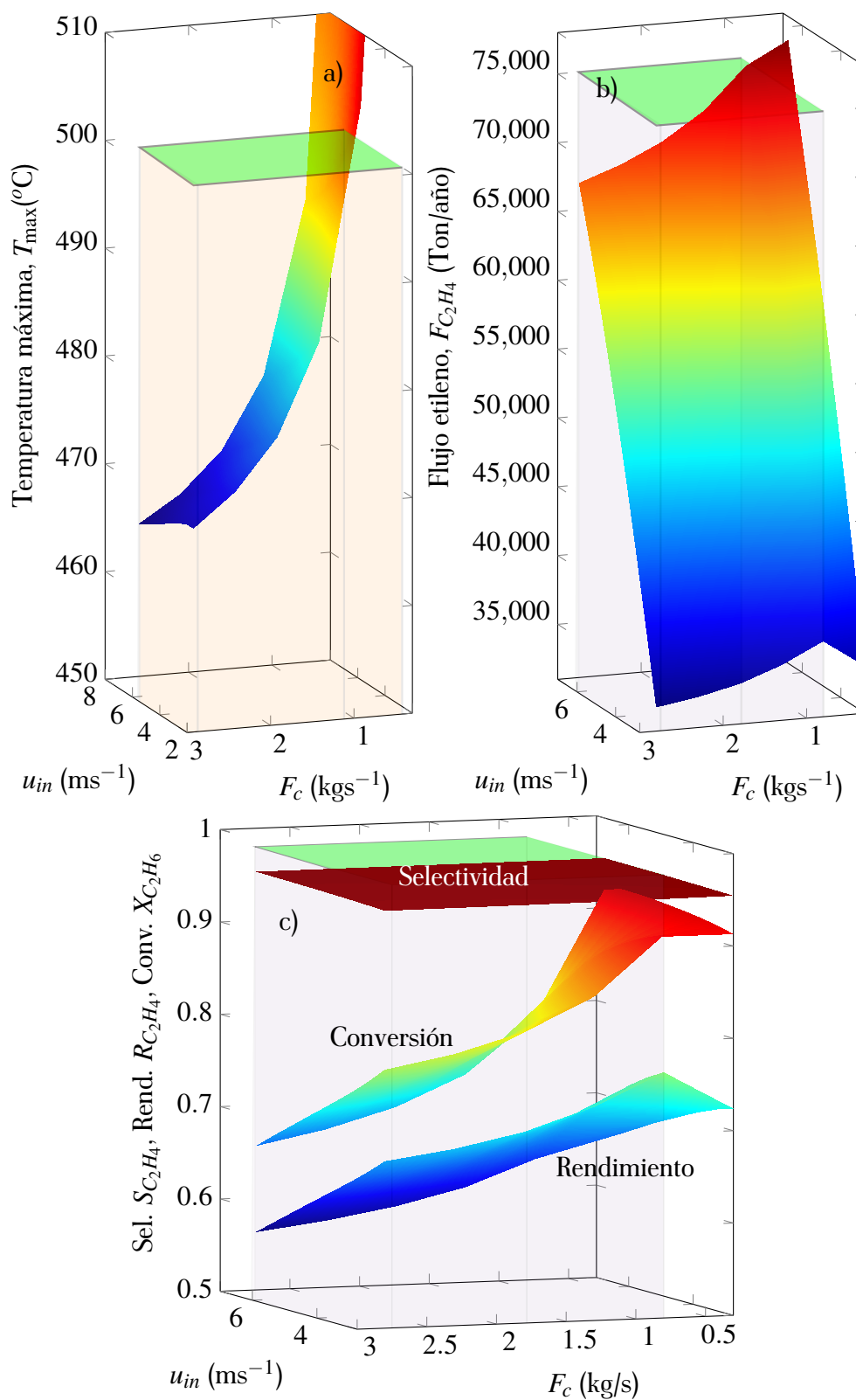


Figura 8.7: Efecto del flujo másico del enfriante (F_c) y la velocidad de entrada (u_{in}) sobre a) temperatura máxima en el WCPBR, b) Producción anual de etileno y c) rendimiento y selectividad de etileno y conversión de etano.

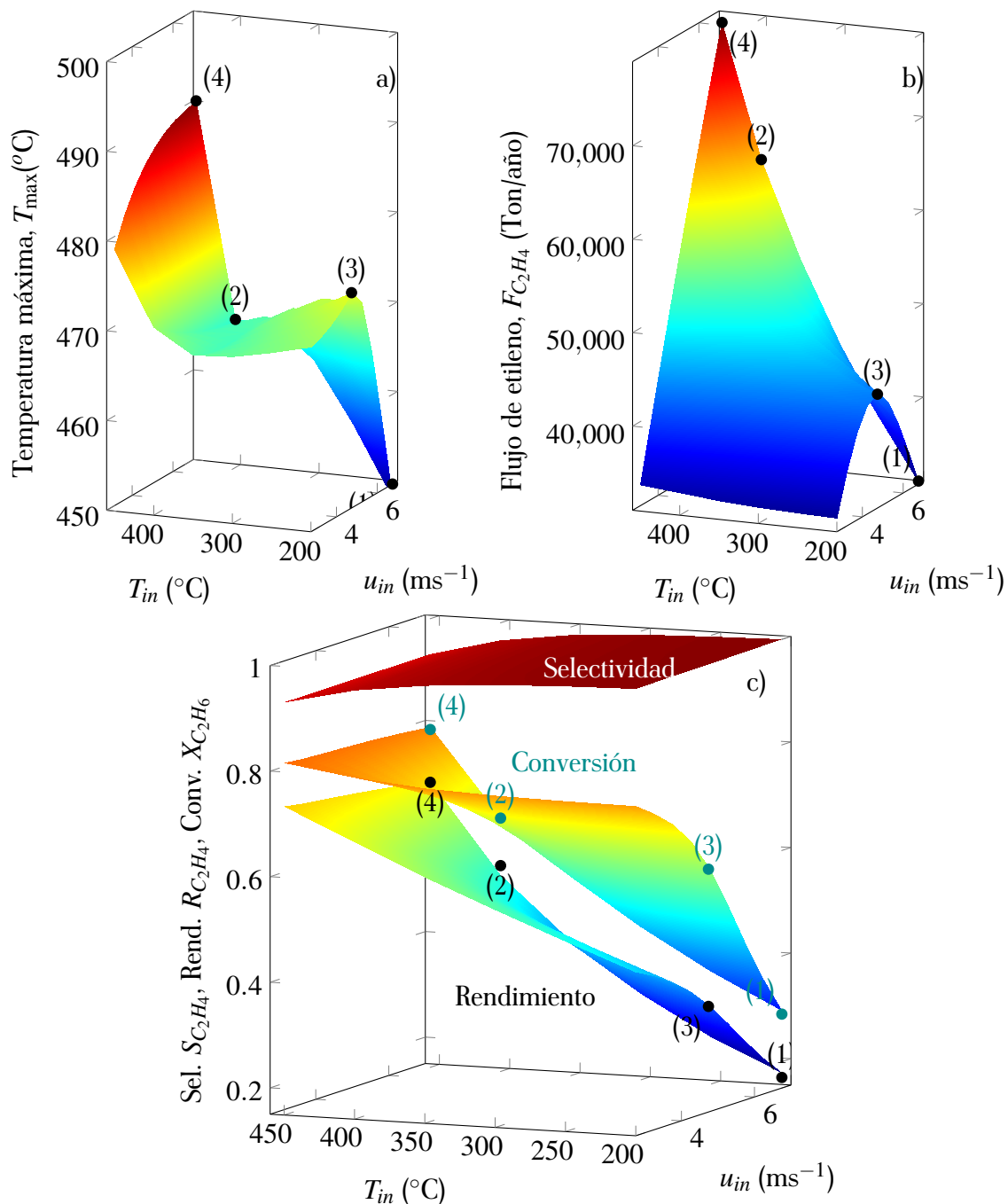


Figura 8.8: Efecto de la temperatura (T_{in}) y velocidad de entrada (u_{in}) sobre a) la temperatura máxima en el WCPBR, b) la producción anual de etileno y c) el rendimiento y selectividad de etileno, y conversión de etano.

El punto (4) muestra la temperatura más alta dentro de los tubos durante la operación del WCPBR. Este mismo punto se relaciona con la producción anual máxima de etileno, la cual ronda de

78200 Ton/año (ver Figura 8.8b). En la Figura 8.8c se muestra el campo de la selectividad y rendimiento hacia etileno. En el rango de operación evaluado, la selectividad se encuentra alrededor de $S_{C_2H_4} = 0.932 - 0.99$, mostrando los menores valores cuando se alimenta el reactor a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$. De hecho, los menores valores son encontrados en el punto (4) donde la temperatura es máxima. Por su parte el rendimiento hacia etileno ($R_{C_2H_4}$) presenta los mayores valores a la temperatura de entrada $T_{in} = 450$, para todas las condiciones velocidad u_{in} . A estas condiciones, el rendimiento alcanza valores entre 0.69 y 0.73, donde el mayor rendimiento se encuentra cuando el WCPBR es alimentado a $u_{in} = 2.75\text{ ms}^{-1}$. Por otra parte, el rendimiento presenta un valor mínimo en (1) donde se tiene la temperatura mínima en el interior de los tubos del reactor.

La conversión de etano ($X_{C_2H_6}$), presentada en la Figura 8.8c, muestra zonas de máximos a condiciones de temperatura de entrada alrededor de $450\text{ }^\circ\text{C}$ y velocidades de entrada alrededor de 2.75 ms^{-1} , donde se observan valores de $X_{C_2H_6}$ entre $0.77 - 0.81$. En estas condiciones, la producción anual de etileno se mantiene por debajo de 34000 Ton/año. Mientras que se observan valores similares de conversión, $X_{C_2H_6} = 0.79 - 0.81$, para $T_{in} = 450$ y $u_{in} = 2.75 - 6.75$. En estas condiciones de operación la producción de etileno alcanza valores entre 34000 y 78100 Ton/año.

8.4. Conclusiones preliminares

El modelo PCS-PRS considero ecuaciones cinéticas intrínsecas y descriptores de transporte que fueron determinados mediante un enfoque multiescala a partir del análisis de PRS. Los resultados del modelo PCS-PRS fueron comparados frente a modelos pseudo-continuos reportados en literatura. Los resultados obtenidos con modelos convencionales muestran predicciones en la magnitud y localización de los puntos calientes con desviaciones de hasta 20 °C en su magnitud y de hasta 80 cm en su localización, cuando sus resultados se comparan con aquéllos del PCS-PRS. Además el PCS-PRS muestra la predicción de dos puntos calientes en el reactor en la dirección radial, localizados en posiciones correspondientes a fracciones altas de sólido, mientras que los modelos convencionales solo predicen uno, localizado en el centro del reactor.

Por otro lado, el modelo PCS-PRS fue utilizado para simular un único tubo empacado con catalizador y un reactor multitubular con 10000 tubos de 10 m de longitud inmersos en una camisa de enfriamiento. En este último escenario se consideró el diseño de la camisa de enfriamiento. En el reactor multitubular se llevó a cabo la optimización del reactor multitubular. Se realizó la optimización a lazo abierto para identificar las regiones de mayor producción de etileno. Los resultados de la optimización fueron delimitados en la región de soluciones factibles asociadas con el adecuado funcionamiento del catalizador en el reactor. Los resultados encontrados indican que es posible producir 78200 Ton/año a condiciones de $(T_{in}, u_{in}) = 450^{\circ}C, 6.75 \text{ ms}^{-1}$, manteniendo el flujo de sales fundidas por arriba de 2 kgs^{-1} .

IX

Conclusiones generales

En este estudio se presentó un enfoque de modelado multiescala y optimización para el reactor de lecho empacado operado de manera no isotérmica y no adiabática que presenta baja relación d_t/d_p donde toma lugar la reacción exotérmica de deshidrogenación oxidativa de etano sobre un catalizador a base de MoVTeNbO. El estudio consistió en el desarrollo de simulaciones a nivel de PRS, las cuales fueron usadas para el desarrollo de un modelo pseudo-continuo mediante la determinación de descriptores de transporte y estructura. Es decir, la información de la escala local fue transferida a la escala pseudo-continua a través de expresiones fundamentadas en conceptos básicos de fenómenos de transporte que descansan en los descriptores de transporte. Las simulaciones hacen uso de la geometría del empaque, que se genera a partir de simulaciones que permiten empacar de manera sintética el lecho empacado a partir de la dinámica de cuerpo rígido. El lecho empacado a través de estas simulaciones mostró propiedades similares a las obtenidas a través de experimentos sobre el empacado de un tubo vacío con las mismas características. Además, el acomodo de las partículas mostró un arreglo estructurado similar a los reportados en otros trabajos. La fracción vacía determinada para el lecho empacado artificialmente, mostró dos máximos a lo largo del eje radial con magnitudes similares y valores alrededor de 0.96.

El estudio de la hidrodinámica a través de PRS elucidó la necesidad de considerar flujo compresible en la descripción de los perfiles de velocidad en el lecho empacado, donde se encontraron desviaciones considerables entre las caídas de presión considerando flujo compresible e incompresible cuando éstas se comparaban con observaciones de caída de presión. Estas desviaciones fueron mayores a condiciones de $Re_p > 1000$. Por otro lado, se encontraron zonas de flujo preferencial donde se crean canales de alta fracción vacía. Por otro lado, estas simulaciones permitieron la determinación de las fuerzas volumétricas y de superficie que toman lugar en el lecho empacado. Estas fuerzas que actúan sobre la superficie y alrededores de las partículas contribuyen a las resistencias al flujo de fluidos en el lecho empacado. Estas fuerzas forman parte de la expresión de permeabilidad aparente derivada en este trabajo. Los valores extraídos de permeabilidad aparente finalmente descansan en una correlación que considera las fuerzas viscosas e inerciales para determinar la caída de presión en un lecho con baja relación d_t/d_p .

El análisis de la transferencia de calor a nivel PRS permitió caracterizar los diferentes mecanismos de transporte involucrados en la operación del reactor de lecho empacado. En esta investigación, las PRS se utilizaron para determinar los descriptores de transporte de calor como la conductividad térmica efectiva radial y axial. Las conductividades fueron descompuestas en su contribución estática y dinámica, las cuales fueron comparadas con correlaciones disponibles en literatura. Aunado a esto, también se determinó el coeficiente de transferencia de calor interfacial como función de la posición radial. Las tendencias encontradas en este trabajo muestran similitudes con las determinadas a partir de correlaciones. Zonas con limitación al transporte de calor interfacial fueron encontradas en zonas de baja fracción vacía. Para finalizar con la transferencia de calor, el modelo pseudo-continuo para la transferencia de calor permitió la descripción de perfiles de temperatura observados en un lecho empacado a escala industrial.

Finalmente, un modelo pseudo-continuo para el reactor a escala industrial (PCS-PRS) se construyó al incorporar los estudios a nivel de PRS y ecuaciones cinéticas intrínsecas para la reacción de DHO-E. Este modelo PCS-PRS fue usado para simular el comportamiento del reactor de lecho empacado. Esto se realizó en dos etapas. Por un lado considerando un único tubo, y por otro se modeló un reactor multitubular. La comparación entre los modelos convencionales y el desarrollado en esta investigación mostraron diferencias significativas asociadas con la incertidumbre que se tiene en los descriptores estructurales y de transporte. Finalmente el modelo PCS-PRS se utilizó para realizar una optimización de lazo abierto que demuestran que el reactor de lecho empacado es una tecnología prometedora para implementar la DHO-E sobre un catalizador a base de vanadio.

Bibliografía

- A. de Klerk. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio. *AIChE Journal*, 49(8):2022–2029, 2003. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690490812>.
- B. Yuan, J. Xu, Z. Mao, Y. Zhang, y C. Yang. Particle-resolved simulation of packed beds by non-body conforming locally refined orthogonal hexahedral mesh. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(11):2635 – 2642, 2019. ISSN 1004-9541. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.033>.
- B. Partopour y A. G. Dixon. An integrated workflow for resolved-particle packed bed models with complex particle shapes. *Powder Technology*, 322:258 – 272, 2017. ISSN 0032-5910. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.009>.
- S. Ergun. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.*, 48:89–94, 1952.
- B. Einfeld y K. Schnitzlein. The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 56(14):4321 – 4329, 2001. ISSN 0009-2509. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00533-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00533-9).
- R. Fahien y C. Schriver. Paper presented on denver meeting of aiche. *Fundamentals of Transport Phenomena, McGraw-Hill, New York*, 1983.
- S. N. Gupta, R. B. Chaube, y S. N. Upadhyay. Fluid-particle heat transfer in fixed and fluidized beds. *Chemical Engineering*, 29:839–843, 1974. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)80203-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80203-4).
- N. Wakao, S. Kaguei, y T. Funazkri. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: Correlation of nusselt numbers. *Chemical Engineering Science*, 34:325–336, 1979. ISSN 09483276. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85064-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85064-2).
- D. J. Gunn. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 21(4):467–476, 1978. ISSN 00179310. doi: [10.1016/0017-9310\(78\)90080-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(78)90080-7).

-
- A. Dixon y D. Cresswell. Effective heat transfer parameters for transient packed-bed models. *AIChE journal*, 32(5):809–819, 1986. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690320511>.
- S. Yagi, D. Kunii, y N. Wakao. Studies on axial effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE Journal*, 6(4):543–546, 1960.
- C. O. Castillo-Araiza, H. Jiménez-Islas, y F. López-Isunza. Heat-transfer studies in packed-bed catalytic reactors of low tube/particle diameter ratio. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(23):7426–7435, 2007. doi: 10.1021/ie070097z.
- H. Lopez-Isunza. *Steady state and dynamic behaviour of an industrial scale fixed bed catalytic reactor*. Tesis doctorado, University of London, 1983.
- D. Vortmeyer y E. Haidegger. Discrimination of three approaches to evaluate heat fluxes for wall-cooled fixed bed chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 46(10):2651–2660, 1991. ISSN 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(91)80058-7.
- G. Che-Galicia, F. López-Isunza, E. Corona-Jiménez, y C. O. Castillo-Araiza. The role of kinetics and heat transfer on the performance of an industrial wall-cooled packed-bed reactor: Oxidative dehydrogenation of ethane. *AIChE Journal*, 66(4):e16900, 2020. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.16900>.
- M. Palucis, T. Glowienka, V. Van Brunt, R. Ervin, W. Chastain, R. Kline, y P. Lodal. Prediction of flammability speciation for the lower alkanes, carboxylic acids, and esters. *Process safety progress*, 26(1):4–9, 2007.
- P. Zehner y E. U. Schlünder. Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mässigen Temperaturen. *Chemie Ingenieur Technik*, 42:933–941, 1970.
- M. Winterberg, E. Tsotsas, A. Krischke, y D. Vortmeyer. A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. *Chemical Engineering Science*, 55(5):967–979, 2000. ISSN 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(99)00379-6.

- P. Cheng y D. Vortmeyer. Transverse thermal dispersion and wall channelling in a packed bed with forced convective flow. *Chemical Engineering Science*, 43(9):2523–2532, 1988. ISSN 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(88)85186-8.
- J. Maida. Global ethylene market 2019–2023, 2019. Accessed = 2022-05-12.
- Chemanalyst. Ethylene market analysis: Plant capacity, production, operating efficiency, demand & supply, end-user industries, sales channel, regional demand, foreign trade, company share, 2015-2035., 2022.
- H. Zimmermann y R. Walzl. Ethylene, 2012.
- D. Ahchieva, M. Peglow, S. Heinrich, L. Mörl, T. Wolff, y F. Klose. Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, 296(2):176–185, 2005. ISSN 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2005.07.040.
- V. R. Choudhary y S. A. Mulla. Coupling of Thermal Cracking with Noncatalytic Oxidative Conversion of Ethane to Ethylene. *AIChE Journal*, 43(6):1545–1550, 1997. ISSN 00011541. doi: 10.1002/aic.690430617.
- V. P. Haribal, L. M. Neal, y F. Li. Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme – Process simulations and analysis. *Energy*, 119:1024–1035, 2017. ISSN 03605442. doi: 10.1016/j.energy.2016.11.039.
- T. Ren, M. K. Patel, y K. Blok. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂emissions and production costs. *Energy*, 33(5):817–833, 2008. ISSN 03605442. doi: 10.1016/j.energy.2008.01.002.
- C. Baroi, A. M. Gaffney, y R. Fushimi. Process economics and safety considerations for the oxidative dehydrogenation of ethane using the M1 catalyst. *Catalysis Today*, 298:138–144, 2017. ISSN 0920-5861. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.041>. Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy II (EECAT 2016).
- P. Friedlingstein, M. W. Jones, M. O’Sullivan, R. M. Andrew, D. C. E. Bakker, J. Hauck, C. L. Quéré, G. P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, J. G. Canadell, P. Ciais, R. B. Jackson, S. R. Alin,

P. Anthoni, N. R. Bates, M. Becker, N. Bellouin, L. Bopp, T. T. T. Chau, F. Chevallier, L. P. Chini, M. Cronin, K. I. Currie, B. Decharme, L. Djeutchouang, X. Dou, W. Evans, R. A. Feely, L. Feng, T. Gasser, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, G. Grassi, L. Gregor, N. Gruber, Ö. Gürses, I. Harris, R. A. Houghton, G. C. Hurtt, Y. Iida, T. Ilyina, I. T. Luijkx, A. K. Jain, S. D. Jones, E. Kato, D. Kennedy, K. K. Goldewijk, J. Knauer, J. I. Korsbakken, A. Körtzinger, P. Landschützer, S. K. Lauvset, N. Lefèvre, S. Lienert, J. Liu, G. Marland, P. C. McGuire, J. R. Melton, D. R. Munro, J. E. M. S. Nabel, S.-I. Nakaoka, Y. Niwa, T. Ono, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, T. M. Rosan, J. Schwinger, C. Schwingshackl, R. Séférian, A. J. Sutton, C. Sweeney, T. Tanhua, P. P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, F. Tubiello, G. van der Werf, N. Vuichard, C. Wada, R. Wanninkhof, A. Watson, D. Willis, A. J. Wiltshire, W. Yuan, C. Yue, X. Yue, S. Zaehle, y J. Zeng. Global Carbon Budget 2021. *Earth Syst. Sci. Data Discuss. [preprint]*, (November), 2021.

Shell. Dow and Shell demonstrate progress in joint technology development for lower CO₂ emission crackers, 2021. Accessed = 2022-05-12.

C. G. Morales-Guio, E. R. Cave, S. A. Nitopi, J. T. Feaster, L. Wang, K. P. Kuhl, A. Jackson, N. C. Johnson, D. N. Abram, T. Hatsukade, C. Hahn, y T. F. Jaramillo. Improved CO₂ reduction activity towards C₂+ alcohols on a tandem gold on copper electrocatalyst. *Nature Catalysis*, 1 (10):764–771, 2018. ISSN 25201158. doi: 10.1038/s41929-018-0139-9.

Braskem. Braskem announces research partnership for sustainable plastic production using CO₂ capture and utilization technology, 2020. Accessed = 2022-05-12.

Shell. Linde and shell team up to commercialise lower-carbon technology for ethylene, 2020. Accessed = 2022-05-12.

Linde-Enginering. EDHOXTM technology, 2021. Accessed = 2022-05-12.

G. J. Maffia, A. M. Gaffney, y O. M. Mason. Techno-economic analysis of oxidative dehydrogenation options. *Topics in Catalysis*, 59(17):1573–1579, 2016.

C. A. Gärtner, A. C. VanVeen, y J. A. Lercher. Oxidative dehydrogenation of ethane: Common

-
- principles and mechanistic aspects. *ChemCatChem*, 5(11):3196–3217, 2013. ISSN 18673880. doi: 10.1002/cctc.201200966.
- A. M. Gaffney y O. M. Mason. Ethylene production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane using M1 catalyst. *Catalysis Today*, 285(2017):159–165, 2017. ISSN 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.020.
- F. Cavani, N. Ballarini, y A. Cericola. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127(1-4):113–131, 2007. ISSN 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2007.05.009.
- S. Arnold, A. Gaffney, R. Song, y C. Yeh. Process for producing ethylene via oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane, 2010. Patent No. WO2010115108 A1.
- G. Mestl, K. Wanninger, D. Melzer, M. Sanchez-Sanchez, J. Tseglakova, y J. Lercher. Synthesis of a MoVNbTe catalyst having a reduced niobium and tellurium content and higher activity for the oxidative dehydrogenation of ethane, 2017. Patent No. US 11097254 B2.
- D. Melzer, G. Mestl, K. Wanninger, Y. Zhu, N. D. Browning, M. Sanchez-Sanchez, y J. A. Lercher. Design and synthesis of highly active MoVTeNb-oxides for ethane oxidative dehydrogenation. *Nature Communications*, 10(1):1–9, 2019. ISSN 20411723. doi: 10.1038/s41467-019-11940-0.
- J. S. Valente, J. M. L. Nieto, H. A. Herrera, A. M. Ramirez, F. I. Barcelo, M. d. L. A. G. Castillo, R. Q. Solorzano, A. R. Hernandez, P. D. A. Vicente, y E. M. Flores. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and preparation of multi-metal mixed oxides as catalysts for such a process, 2013. Patent No. US 9409156 B2.
- J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, y J. M. López-Nieto. Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(5):1775–1786, 2014. ISSN 0888-5885. doi: 10.1021/ie402447h.
- Q. Xie, L. Chen, W. Weng, y H. Wan. Preparation of MoVTe(Sb)Nb mixed oxide catalysts using a slurry method for selective oxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of Molecular*

-
- Catalysis A: Chemical*, 240(1-2):191–196, 2005. ISSN 13811169. doi: 10.1016/j.molcata.2005.07.004.
- J. L. Nieto, P. Botella, M. Vázquez, y A. Dejoz. The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesised MoVTeNb catalysts. *Chemical communications*, (17):1906–1907, 2002.
- J. L. Nieto, P. Botella, B. Solsona, y J. Oliver. The selective oxidation of propane on Mo-V-Te-Nb-O catalysts: The influence of Te-precursor. *Catalysis today*, 81(2):87–94, 2003.
- P. Botella, E. Garcia-González, A. Dejoz, J. L. Nieto, M. Vázquez, y J. González-Calbet. Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2):428–438, 2004.
- M. Shahrokhi y G. R. Baghmisheh. Modeling, simulation and control of a methanol synthesis fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 60(15):4275–4286, 2005. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2004.12.051.
- A. Peschel, F. Karst, H. Freund, y K. Sundmacher. Analysis and optimal design of an ethylene oxide reactor. *Chemical Engineering Science*, 66:6453–6469, 2011.
- M. Fuad, M. Hussain, y A. Zakaria. Optimization strategy for long-term catalyst deactivation in a fixed-bed reactor for methanol synthesis process. *Computers and Chemical Engineering*, 44: 104–126, 2012. ISSN 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2012.05.003.
- J. J. Carberry y D. White. On the Role of Transport Phenomena in Catalytic Reactor Behavior: Digital Simulation of Naphthalene Oxidation Over V₂O₅. *Industrial & Engineering Chemistry*, 61(7):27–35, 1969. ISSN 0019-7866. doi: 10.1021/ie50715a008.
- G. Eigenberger y W. Ruppel. *Catalytic Fixed-Bed Reactors*, 2012.
- S. B. Lee, W. Cho, D. K. Park, y E. S. Yoon. Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23:522–530, 2006.

-
- W. R. Paterson y J. J. Carberry. Fixed bed catalytic reactor modelling. The heat transfer problem. *Chemical Engineering Science*, 38(1):175–180, 1983. ISSN 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(83)80149-3.
- A. G. Dixon. Local transport and reaction rates in a fixed bed reactor tube: Endothermic steam methane reforming. *Chemical Engineering Science*, 168:156–177, 2017. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2017.04.039.
- A. G. Dixon. Local transport and reaction rates in a fixed bed reactor tube: Exothermic partial oxidation of ethylene. *Chemical Engineering Science*, 231:116305, 2021. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2020.116305.
- H. Delmas y G. Froment. A simulation model accounting for structural radial nonuniformities in fixed bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 43(8):2281 – 2287, 1988. ISSN 0009-2509. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)87116-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)87116-1).
- G. Froment. Fixed bed catalytic reactors. technological and fundamental design aspects. *Chemie Ingenieur Technik*, 46(9):374–386, 1974.
- G. Aparicio-Mauricio, R. S. Ruiz, F. López-Isunza, y C. O. Castillo-Araiza. A simple approach to describe hydrodynamics and its effect on heat and mass transport in an industrial wall-cooled fixed bed catalytic reactor: ODH of ethane on a MoVNbTeO formulation. *Chemical Engineering Journal*, 321:584 – 599, 2017. ISSN 1385-8947. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.043>.
- C. O. Castillo-Araiza. Decoding complexity during the modeling of the microscopic energetic path in a wall-cooled packed-bed reactor. *Energy: Science, Technology, and Management*, 1(1), 2021.
- C. O. Castillo-Araiza y F. López-Isunza. Modeling the partial oxidation of o-xylene in an industrial packed-bed catalytic reactor: The role of hydrodynamics and catalyst activity in the heat transport. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(15):6845–6853, 2010. ISSN 08885885. doi: 10.1021/ie901720z.

-
- A. Romero-Limones, J. Poissonnier, J. W. Thybaut, y C. O. Castillo-Araiza. A pseudo-local heat transfer approach in a low tube to particle diameter ratio packed bed catalytic reactor: Oxidative dehydrogenation of ethane as a case study. *Chemical Engineering Journal*, 454: 140392, 2023.
- A. G. Dixon y M. Nijemeisland. CFD as a design tool for fixed-bed reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(23):5246–5254, 2001.
- A. G. Dixon, M. Nijemeisland, y E. H. Stitt. Packed tubular reactor modeling and catalyst design using computational fluid dynamics. *Advances in Chemical Engineering*, 31:307–389, 2006.
- A. G. Dixon y B. Partopour. Computational fluid dynamics for fixed bed reactor design. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 11:109–130, 2020.
- C. O. Castillo-Araiza y F. Lopez-Isunza. Hydrodynamic models for packed beds with low tube-to-particle diameter ratio. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1), 2008. doi: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1550>.
- L. Chen, Y. Chen, K. Huang, y S. Liu. Investigation of effective thermal conductivity for pebble beds by one-way coupled CFD-DEM method for CFETR WCCB. *Fusion Engineering and Design*, 106:1–8, 2016. ISSN 09203796. doi: 10.1016/j.fusengdes.2016.03.001.
- F. Augier, F. Idoux, y J. Y. Delenne. Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles. *Chemical Engineering Science*, 65(3):1055–1064, 2010. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2009.09.059.
- O. Bey y G. Eigenberger. Gas flow and heat transfer through catalyst filled tube. *International Journal of Thermal Sciences*, 40:152–164, 2001. doi: 10.1016/S1290-0729(00)01204-7.
- A. De Wasch y G. Froment. Heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 27: 567–576, 1972. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)87012-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)87012-X).
- A. G. Dixon. Fixed bed catalytic reactor modelling-the radial heat transfer problem. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(3):507–527, 2012. doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.21630>.

-
- G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R. S. Ruiz-Martínez, J. S. Valente, y C. O. Castillo-Araiza. Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTenbO catalytic system. *Chemical Engineering Journal*, 252:75–88, 2014. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2014.04.042.
- G. Che-Galicia, R. S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, y C. O. Castillo-Araiza. Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTenbO/TiO₂ catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 280:682–694, 2015. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.05.128.
- J. V. L. V. S. Moulij. *CATALYSIS: An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*. Elsevier Science Publisher B.V, Amsterdam, 1993. ISBN 044489229X.
- E. J. Houdry. Catalysis, 1937. Patent No. US 2129693 A.
- S. Sandhya y K. Swaminathan. Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 122(1-2):87–92, 2006. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2006.04.006.
- E. Palazzi, P. Perego, y B. Fabiano. Mathematical modelling and optimization of hydrogen continuous production in a fixed bed bioreactor. *Chemical Engineering Science*, 57(18): 3819–3830, 2002.
- L. Sun, S. Wan, Z. Yu, Y. Wang, y S. Wang. Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. *Bioresource technology*, 104:280–288, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.070>.
- H. Chen, H. Ju, T. Wu, Y. Liu, C. Lee, C. Chang, Y. Chung, y C. Shieh. Continuous production of lipase-catalyzed biodiesel in a packed-bed reactor: optimization and enzyme reuse study. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2011, 2011. doi: <https://doi.org/10.1155/2011/950725>.
- S. Neifar, F. V. Cervantes, A. Bouanane-Darenfed, H. BenHlima, A. O. Ballesteros, F. J. Plou, y S. Bejar. Immobilization of the glucose isomerase from *caldicoprobacter algeriensis* on

-
- sepabeads ec-ha and its efficient application in continuous high fructose syrup production using packed bed reactor. *Food chemistry*, 309:125710, 2020.
- V. Nedović, R. Willaert, I. Leskošek-Čukalović, B. Obradović, y B. Bugarski. *Beer Production Using Immobilised Cells*, pages 259–273. Springer Netherlands, Dordrecht, 2005. ISBN 978-1-4020-3363-6. doi: 10.1007/1-4020-3363-X_15.
- S. Brahim, D. Narinesingh, y A. Guiseppi-Elie. Kinetics of glucose oxidase immobilized in p (hema)-hydrogel microspheres in a packed-bed bioreactor. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 18(1-3):69–80, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(02\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(02)00061-9).
- F. Lopez-Isunza y L. S. Kershenbaum. The role of reversible changes in catalyst activity in the observed multiple steady stated during partial oxidation dynamics. *Chemical Engineering Science*, 47(9):2817 – 2822, 1992. ISSN 0009-2509. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87135-D](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87135-D). Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering Today.
- C. Castillo-Araiza y F. López-Isunza. The role of catalyst activity on the steady state and transient behavior of an industrial-scale fixed bed catalytic reactor for the partial oxidation of o-xylene on V2O5/TiO2 catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 176-177:26 – 32, 2011. ISSN 1385-8947. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.051>. XIX 4 International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19).
- B. Marwaha y D. Luss. Hot zones formation in packed bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6):733–738, 2003. ISSN 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(02)00602-4.
- A. G. Dixon y B. Partopour. Computational Fluid Dynamics for Fixed Bed Reactor Design. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 11:109–130., 2020. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-092319-075328>.
- M. Nijemeisland y A. G. Dixon. Comparison of CFD simulations to experiment for convective heat transfer in a gas–solid fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3):231–246, 2001.
- G. Karthik y V. V. Buwa. Effect of particle shape on fluid flow and heat transfer for methane steam reforming reactions in a packed bed. *AIChE Journal*, 63(1):366–377, 2017.

-
- G. D. Wehinger, T. Eppinger, y M. Kraume. Evaluating catalytic fixed-bed reactors for dry reforming of methane with detailed CFD. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 87(6):734–745, 2015. ISSN 15222640. doi: 10.1002/cite.201400153.
- G. F. Froment. Kinetics and Reactor Design in the Thermal Cracking for Olefins Production. *Chemical Engineering Science*, 47(9):2163–2177, 1992.
- Z. Skoufa, G. Giannakakis, E. Heracleous, y A. A. Lemonidou. Simulation-aided effective design of a catalytic reactor for ethane oxidative dehydrogenation over NiNbOx. *Catalysis Today*, 299:102–111, 2018. ISSN 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2017.03.004.
- G. F. Froment, K. B. Bischoff, y J. De Wilde. *Chemical reactor analysis and design*, volume 2. Wiley New York, 1990.
- P. Andrigo, R. Bagatin, y G. Pagani. Fixed bed reactors. *Catalysis Today*, 52(2):197–221, 1999. ISSN 09205861. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00076-0.
- M. L. Rodríguez, D. E. Ardisson, E. López, M. N. Pedernera, y D. O. Borio. Reactor designs for ethylene production via ethane ODH : comparison of performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50:2690–2697, 2011.
- E. Moghaddam, E. A. Foumeny, A. Stankiewicz, y J. Padding. Fixed bed reactors of non-spherical pellets: importance of heterogeneities and inadequacy of azimuthal averaging. *Chemical Engineering Science: X*, 1:100006, 2019.
- A. G. Dixon y N. J. Medeiros. Computational fluid dynamics simulations of gas-phase radial dispersion in fixed beds with wall effects. *Fluids*, 2(4):56, 2017.
- O. R. Derkx y A. G. Dixon. Effect of the wall Nusselt number on the simulation of catalytic fixed bed reactors. *Catalysis Today*, 35(4):435–442, 1997. ISSN 09205861. doi: 10.1016/S0920-5861(96)00210-6.
- M. Suzuki, T. Shinmura, K. Iimura, y M. Hirota. Study of the wall effect on particle packing structure using x-ray micro computed tomography. *Advanced Powder Technology*, 19(2):183–195, 2008. ISSN 0921-8831. doi: <https://doi.org/10.1163/156855208X293817>.

- G. Auwerda, J. Kloosterman, A. Winkelman, J. Groen, y V. Van Dijk. Comparison of experiments and calculations of void fraction distributions in randomly stacked pebble beds. *PHYSOR 2010-Advances in Reactor Physics to Power the Nuclear Renaissance*, pages 1897–1909, 2010.
- G. E. Mueller. Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. *Chemical engineering science*, 46(2): 706–708, 1991.
- J. Papageorgiou y G. Froment. Simulation models accounting for radial voidage profiles in fixed-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 50(19):3043–3056, 1995.
- Y. Q. Zhuang, X. Gao, Y. ping Zhu, y Z. hong Luo. CFD modeling of methanol to olefins process in a fixed-bed reactor. *Powder Technology*, 221:419–430, 2012. ISSN 00325910. doi: 10.1016/j.powtec.2012.01.041.
- G. A. Gómez-Ramos, C. O. Castillo-Araiza, S. Huerta-Ochoa, M. Couder-García, y A. Prado-Barragán. Assessment of hydrodynamics in a novel bench-scale wall-cooled packed bioreactor under abiotic conditions. *Chemical Engineering Journal*, 375:121945, 2019. ISSN 1385-8947. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121945>.
- H. Darcy. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon exposition et application... par Henry Darcy*. Victor Dalmont, 1856.
- P. Forchheimer. Wasserbewegung durch boden. *Z. Ver. Deutsch, Ing.*, 45:1782–1788, 1901.
- H. A. Jakobsen, H. Lindborg, y V. Handeland. A numerical study of the interactions between viscous flow, transport and kinetics in fixed bed reactors. *Computers & Chemical Engineering*, 26(3):333 – 357, 2002. ISSN 0098-1354. doi: [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(01\)00758-X](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(01)00758-X).
- H. J. Dar, H. A. Jakobsen, K. R. Rout, K. J. Jens, y D. Chen. Autothermal gas-phase oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene at atmospheric pressure. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(18):6784–6802, 2021. ISSN 15205045. doi: 10.1021/acs.iecr.1c00678.

-
- E. A. Foumeny y J. Ma. Non-darcian non-isothermal compressible flow and heat transfer in cylindrical packed beds. *Chemical Engineering & Technology*, 17(1):50–60, 1994. doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.270170109>.
- S. Yagi y D. Kunii. Studies on effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE Journal*, 3(3):373–381, 1957. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690030317>.
- E. U. Schlünder. Heat transfer in packed beds. *Wärme- und Stoffübertragung*, 1(3):153–158, 1968. ISSN 00429929. doi: 10.1007/BF00751146.
- E. M. Moghaddam, E. A. Foumeny, A. I. Stankiewicz, y J. T. Padding. Multiscale modelling of wall-to-bed heat transfer in fixed beds with non-spherical pellets: From particle-resolved CFD to pseudo-homogenous models. *Chemical Engineering Science*, 236:116532, 2021. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2021.116532.
- A. G. Dixon, G. Walls, H. Stanness, M. Nijemeisland, y E. H. Stitt. Experimental validation of high Reynolds number CFD simulations of heat transfer in a pilot-scale fixed bed tube. *Chemical Engineering Journal*, 200-202:344–356, 2012. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.065.
- O. R. Derkx y A. G. Dixon. Determination of the fixed bed wall heat transfer coefficient using computational fluid dynamics. *Numerical Heat Transfer; Part A: Applications*, 29(8):777–794, 1996. ISSN 15210634. doi: 10.1080/10407789608913819.
- L. H. Roblee, R. M. Baird, y J. W. Tierney. Radial porosity variations in packed beds. *AIChE Journal*, 4(4):460–464, 1958. ISSN 15475905. doi: 10.1002/aic.690040415.
- R. Benenati y C. Brosilow. Void fraction distribution in beds of spheres. *AIChE Journal*, 8(3):359–361, 1962. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690080319>.
- K. K. Pillai. Voidage variation at the wall of a packed bed of spheres. *Chemical Engineering Science*, 32(1):59–61, 1977. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(77\)80195-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)80195-4).
- G. E. Mueller. Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. *Powder technology*, 72(3):269–275, 1992. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(92\)80045-X](https://doi.org/10.1016/0032-5910(92)80045-X).

-
- G. D. Wehinger, C. Fütterer, y M. Kraume. Contact Modifications for CFD Simulations of Fixed-Bed Reactors: Cylindrical Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(1):87–99, 2017. doi: 10.1021/acs.iecr.6b03596.
- E. M. Moghaddam, E. A. Foumeny, A. I. Stankiewicz, y J. T. Padding. Rigid body dynamics algorithm for modeling random packing structures of nonspherical and nonconvex pellets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(44):14988–15007, 2018a. doi: 10.1021/acs.iecr.8b03915.
- S. Whitaker. The equations of motion in porous media. *Chemical Engineering Science*, 21(3): 291 – 300, 1966. ISSN 0009-2509. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85020-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85020-0).
- S. Whitaker. The Forchheimer equation: A theoretical development. *Transport in Porous Media*, 25(1):27–61, 1996. ISSN 01693913. doi: 10.1007/BF00141261.
- B. Eisfeld y K. Schnitzlein. A new pseudo-continuous model for the fluid flow in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 60(15):4105 – 4117, 2005. ISSN 0009-2509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.047>.
- W. Reichelt. Zur berechnung des druckverlustes einphasig durchströmter kugel- und zylinderschüttungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 44(18):1068–1071, 1972. doi: <https://doi.org/10.1002/cite.330441806>.
- R. Di Felice y L. Gibilaro. Wall effects for the pressure drop in fixed beds. *Chemical engineering science*, 59(14):3037–3040, 2004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.030>.
- N.-S. Cheng. Wall effect on pressure drop in packed beds. *Powder Technology*, 210(3):261 – 266, 2011. ISSN 0032-5910. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.026>.
- T. Daszkowski y G. Eigenberger. A reevaluation of fluid flow, heat transfer and chemical reaction in catalyst filled tubes. *Chemical Engineering Science*, 47(9-11):2245–2250, 1992. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87042-O](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87042-O).

-
- V. Specchia, G. Baldi, y S. Sicardi. Heat transfer in packed bed reactors with one phase flow. *Chemical Engineering Communications*, 4(1-3):361–380, 1980. ISSN 15635201. doi: 10.1080/00986448008935916.
- A. G. Dixon, A. K. Gurnon, M. Nijemeisland, y E. H. Stitt. CFD testing of the pointwise use of the Zehner-Schlünder formulas for fixed-bed stagnant thermal conductivity. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 42:1–4, 2013. ISSN 07351933. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.12.013.
- B. D. Kulkarni y L. K. Doraiswamy. Estimation of Effective Transport Properties in Packed Bed Reactors. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 22(3):431–483, 1980. doi: <https://doi.org/10.1080/03602458008067540>.
- W. Van Antwerpen, C. G. Du Toit, y P. G. Rousseau. A review of correlations to model the packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles. *Nuclear Engineering and Design*, 240(7):1803–1818, 2010. ISSN 00295493. doi: 10.1016/j.nucengdes.2010.03.009.
- A. G. Dixon. Heat transfer in packed beds of low tube/particle diameter ratio. *KB thesis scanning project 2015*, 1978.
- D. Kunii y M. Suzuki. Particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds of fine particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 10(7):845–852, 1967. ISSN 0017-9310. doi: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(67\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0017-9310(67)90064-6).
- A. Cybulski, G. Eigenberger, y A. Stankiewicz. Operational and Structural Nonidealities in Modeling and Design of Multitubular Catalytic Reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(8):3140–3148, 1997. ISSN 08885885. doi: 10.1021/ie960596s.
- E. M. Moghaddam, E. A. Foumeny, A. I. Stankiewicz, y J. T. Padding. Rigid Body Dynamics Algorithm for Modeling Random Packing Structures of Nonspherical and Nonconvex Pellets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(44):14988–15007, 2018b. ISSN 15205045. doi: 10.1021/acs.iecr.8b03915.

-
- O. Bey y G. Eigenberger. Fluid flow through catalyst filled tubes. *Chemical Engineering Science*, 52(8):1365 – 1376, 1997. ISSN 0009-2509. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(96\)00509-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00509-X).
- A. G. Dixon. General correlation for pressure drop through randomly-packed beds of spheres with negligible wall effects. *AIChE Journal*, (January):1–6, 2023. ISSN 0001-1541. doi: 10.1002/aic.18035.
- P. Du Plessis, A. Montillet, J. Comiti, y J. Legrand. Pressure drop prediction for flow through high porosity metallic foams. *Chemical Engineering Science*, 49(21):3545–3553, 1994. ISSN 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(94)00170-7.
- E. Erdim, Ö. Akgiray, y İ. Demir. A revisit of pressure drop-flow rate correlations for packed beds of spheres. *Powder technology*, 283:488–504, 2015.
- D. Vortmeyer y W. Adam. Steady-state measurements and analytical correlations of axial effective thermal conductivities in packed beds at low gas flow rates. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(9):1465–1472, 1984. ISSN 00179310. doi: 10.1016/0017-9310(84)90259-X.
- W. W. Schertz y K. B. Bischoff. Thermal and material transport in nonisothermal packed beds. *AIChE Journal*, 15(4):597–604, 1969. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690150423>.
- C. Castillo-Araiza y F. López-Isunza. Modeling the partial oxidation of o-xylene in an industrial packed-bed catalytic reactor: the role of hydrodynamics and catalyst activity in the heat transport. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(15):6845–6853, 2010.
- C. Alvarado-Camacho, J. Poissonnier, J. W. Thybaut, y C. O. Castillo. Unravelling the redox mechanism and kinetics of a highly active and selective Ni-based material for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022. doi: 10.1039/d1re00275a.
- A. Montillet y L. Le Coq. Characteristics of fixed beds packed with anisotropic particles - Use of image analysis. *Powder Technology*, 121(2-3):138–148, 2001. ISSN 00325910. doi: 10.1016/S0032-5910(01)00332-1.

-
- A. J. Sederman, P. Alexander, y L. F. Gladden. Structure of packed beds probed by Magnetic Resonance Imaging. *Powder Technology*, 117(3):255–269, 2001. ISSN 00325910. doi: 10.1016/S0032-5910(00)00374-0.
- S. Sharma, M. D. Mantle, L. F. Gladden, y J. M. Winterbottom. Determination of bed voidage using water substitution and 3D magnetic resonance imaging, bed density and pressure drop in packed-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 56(2):587–595, 2001. ISSN 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00264-5.
- M. Baker, P. Young, y G. Tabor. Image based meshing of packed beds of cylinders at low aspect ratios using 3D MRI coupled with computational fluid dynamics. *Computers & chemical engineering*, 35(10):1969–1977, 2011.
- A. Akolkar y J. Petrasch. Tomography-based characterization and optimization of fluid flow through porous media. *Transport in Porous Media*, 95(3):535–550, 2012. ISSN 01693913. doi: 10.1007/s11242-012-0060-7.
- T. F. Johnson, P. R. Levison, P. R. Shearing, y D. G. Bracewell. X-ray computed tomography of packed bed chromatography columns for three dimensional imaging and analysis. *Journal of Chromatography A*, 1487:108–115, 2017. ISSN 18733778. doi: 10.1016/j.chroma.2017.01.013.
- W. Soppe. Computer simulation of random packing of hard spheres. *Powder Technology*, 62: 189–196, 1990a. ISSN 00325910. doi: 10.1016/0032-5910(92)88021-9.
- P. A. Cundall y O. D. Strack. A discrete numerical model for granular assemblies. *Geotechnique*, 30(3):331–336, 1980a. ISSN 17517656. doi: 10.1680/geot.1980.30.3.331.
- J. Theuerkauf, P. Witt, y D. Schwesig. Analysis of particle porosity distribution in fixed beds using the discrete element method. *Powder Technology*, 165(2):92–99, 2006. ISSN 00325910. doi: 10.1016/j.powtec.2006.03.022.
- H. Bai, J. Theuerkauf, P. A. Gillis, y P. M. Witt. A coupled DEM and CFD simulation of flow field and pressure drop in fixed bed reactor with randomly packed catalyst particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8):4060–4074, 2009. doi: 10.1021/ie801548h.

-
- J. P. Latham, J. Xiang, A. Farsi, C. Joulin, y N. Karantzoulis. A class of particulate problems suited to FDEM requiring accurate simulation of shape effects in packed granular structures. *Computational Particle Mechanics*, 7(5):975–986, 2020. ISSN 21964386. doi: 10.1007/s40571-019-00294-5.
- S. Flaischlen y G. D. Wehinger. Synthetic Packed-Bed Generation for CFD Simulations: Blender vs. STAR-CCM+. *ChemEngineering*, 3(2):52, 2019.
- K. W. Lim, K. Krabbenhoft, y J. E. Andrade. A contact dynamics approach to the Granular Element Method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 268:557–573, 2014. ISSN 00457825. doi: 10.1016/j.cma.2013.10.004.
- R. Caulkin, M. Fairweather, X. Jia, N. Gopinathan, y R. A. Williams. An investigation of packed columns using a digital packing algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, 30(6-7): 1178–1188, 2006. ISSN 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2006.02.019.
- W. Soppe. Computer simulation of random packing of hard spheres. *Powder Technology*, 62: 189–196, 1990b. ISSN 00325910. doi: 10.1016/0032-5910(92)88021-9.
- W. I. Salvat, N. J. Mariani, G. F. Barreto, y O. M. Martínez. An algorithm to simulate packing structure in cylindrical containers. *Catalysis Today*, 107-108:513–519, 2005. ISSN 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.108.
- M. Behnam, A. G. Dixon, M. Nijemeisland, y E. H. Stitt. A new approach to fixed bed radial heat transfer modeling using velocity fields from computational fluid dynamics simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(44):15244–15261, 2013.
- H. Freund, T. Zeiser, F. Huber, E. Klemm, G. Brenner, F. Durst, y G. Emig. Numerical simulations of single phase reacting flows in randomly packed fixed-bed reactors and experimental validation. *Chemical engineering science*, 58(3-6):903–910, 2003.
- J. Theuerkauf, P. Witt, y D. Schwesig. Analysis of particle porosity distribution in fixed beds using the discrete element method. *Powder Technology*, 165(2):92 – 99, 2006. ISSN 0032-5910. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.03.022>.

-
- R. Mohanty, S. Mohanty, y B. K. Mishra. Study of flow through a packed bed using discrete element method and computational fluid dynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63:71–80, 2016. ISSN 18761070. doi: 10.1016/j.jtice.2016.03.025.
- M. Marigo y E. H. Stitt. Discrete element method (DEM) for industrial applications: Comments on calibration and validation for the modelling of cylindrical pellets. *KONA Powder and Particle Journal*, 32(32):236–252, 2015. ISSN 21875537. doi: 10.14356/kona.2015016.
- R. Caulkin, W. Tian, M. Pasha, A. Hassanpour, y X. Jia. Impact of shape representation schemes used in discrete element modelling of particle packing. *Computers and Chemical Engineering*, 76:160–169, 2015. ISSN 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2015.02.015.
- M. Marek. Numerical modeling of random packed beds of various packing densities with a sequential deposition algorithm. *AIP Conference Proceedings*, 2078(March):1–7, 2019. ISSN 15517616. doi: 10.1063/1.5092018.
- P. Niegodajew y M. Marek. Analysis of orientation distribution in numerically generated random packings of Raschig rings in a cylindrical container. *Powder Technology*, 297:193–201, 2016. ISSN 1873328X. doi: 10.1016/j.powtec.2016.04.024.
- G. Boccardo, F. Augier, Y. Haroun, D. Ferre, y D. L. Marchisio. Validation of a novel open-source work-flow for the simulation of packed-bed reactors. *Chemical Engineering Journal*, 279: 809–820, 2015.
- J. Fernengel, F. Habla, y O. Hinrichsen. Scripting as an Approach to Automated CFD Simulation for Packed Bed Catalytic Reactor Modeling. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 90(5):685–689, 2018. ISSN 15222640. doi: 10.1002/cite.201700153.
- E. Moghaddam, E. Foumeny, A. Stankiewicz, y J. Padding. Hydrodynamics of narrow-tube fixed bed reactors filled with raschig rings. *Chemical Engineering Science: X*, 5:100057, 2020. ISSN 2590-1400. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2020.100057>.
- J. Fernengel y O. Hinrichsen. Influence of material properties on voidage of numerically generated

-
- random packed beds. *Chemical Engineering Science*, 233:116406, 2021. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2020.116406.
- Blender Org. Blender Org. Manual Homepage. https://docs.blender.org/manual/de/dev/physics/rigid_body/index.html, 2020. [Online; accessed 20-December-2020].
- D. Baraff. Physically based modeling: Rigid body simulation. *SIGGRAPH Course Notes, ACM SIGGRAPH*, 2(1):1–68, 2001.
- K. Erleben, J. Sporring, K. Henriksen, y H. Dohlmann. *Physics-Based Animation*. Charles River Media Inc., Massachusetts, 2005. ISBN 1584503807.
- D. Baraff. Fast contact force computation for nonpenetrating rigid bodies. In *Proceedings of the 21st Annual Conference on Computer Graphics and Interactive Techniques, SIGGRAPH '94*, page 23–34, New York, NY, USA, 1994. Association for Computing Machinery. ISBN 0897916670. doi: 10.1145/192161.192168.
- S. Andrews y K. Erleben. *Contact and friction simulation for computer graphics*. 2021. ISBN 9781450383615. doi: 10.1145/3450508.3464571.
- E. Coumans. Bullet 2.83 Physics SDK Manual. https://github.com/bulletphysics/bullet3/blob/master/docs/Bullet_User_Manual.pdf, 2015.
- D. Baraff. Analytical methods for dynamic simulation of non-penetrating rigid bodies. In *Proceedings of the 16th annual conference on Computer graphics and interactive techniques*, pages 223–232, 1989.
- S. Ookawara, M. Kuroki, D. Street, y K. Ogawa. High-fidelity DEM-CFD modeling of packed bed reactors for process intensification. *Chemical Engineering*, (September):16–20, 2007.
- T. Eppinger, K. Seidler, y M. Kraume. DEM-CFD simulations of fixed bed reactors with small tube to particle diameter ratios. *Chemical Engineering Journal*, 166(1):324–331, 2011. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2010.10.053.

-
- A. G. Dixon, M. Nijemeisland, y E. H. Stitt. Systematic mesh development for 3D CFD simulation of fixed beds: Contact points study. *Computers & Chemical Engineering*, 48:135 – 153, 2013. ISSN 0098-1354. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.08.011>.
- T. Eppinger, N. Jurtz, y R. Aglave. Automated Workflow for Spatially Resolved Packed Bed Reactors With Spherical and Non-Spherical Particles. *Proceedings of the 10th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries SINTEF*, (June):1–9, 2014.
- Z. Guo, Z. Sun, N. Zhang, M. Ding, y S. Shi. CFD analysis of fluid flow and particle-to-fluid heat transfer in packed bed with radial layered configuration. *Chemical Engineering Science*, 197: 357–370, 2019a. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2018.12.034.
- J. von Seckendorff, K. Achterhold, F. Pfeiffer, R. Fischer, y O. Hinrichsen. Experimental and numerical analysis of void structure in random packed beds of spheres. *Powder Technology*, 2020. ISSN 00325910. doi: 10.1016/j.powtec.2020.11.026.
- S. Whitaker. Flow in Porous Media I : A Theoretical Derivation of Darcy ' s Law. *Transport in porous media*, 1(1):3–25, 1986. doi: 10.1007/BF01036523.
- S. Whitaker. *The method of volume averaging*, volume 13. Springer Science & Business Media, 2013.
- J. Yang, J. Wu, L. Zhou, y Q. Wang. Computational study of fluid flow and heat transfer in composite packed beds of spheres with low tube to particle diameter ratio. *Nuclear Engineering and Design*, 300:85–96, 2016a.
- A. B. Hamzah, S. Ookawara, S. Yoshikawa, y H. Matsumoto. Numerical study on porosity distribution and hydrodynamics of packed bed in narrow square channels. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 151:107905, 2020. ISSN 0255-2701. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107905>.
- P. Cundall y O. Strack. Discussion: a discrete numerical model for granular assemblies. *Geotechnique*, 30(3):331–336, 1980b.

-
- Z. Guo, Z. Sun, N. Zhang, M. Ding, y J. Liu. Pressure drop in slender packed beds with novel packing arrangement. *Powder Technology*, 321:286 – 292, 2017a. ISSN 0032-5910. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.024>.
- J. Linsong, L. Hongsheng, S. Shaoyi, X. Maozhao, W. Dan, y B. Minli. Pore-scale simulation of flow and turbulence characteristics in three-dimensional randomly packed beds. *Powder Technology*, 338:197 – 210, 2018. ISSN 0032-5910. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.013>.
- M. Zhang, H. Dong, y Z. Geng. Computational study of flow and heat transfer in fixed beds with cylindrical particles for low tube to particle diameter ratios. *Chemical Engineering Research and Design*, 132:149 – 161, 2018. ISSN 0263-8762. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.006>.
- C. Kyle. An experimental study of the flow of water through coarse granular media. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 40:19–24, 1971.
- Z. Guo, Z. Sun, N. Zhang, M. Ding, y J. Wen. Experimental characterization of pressure drop in slender packed bed ($1 < D/d < 3$). *Chemical Engineering Science*, 2017b. ISSN 00092509. doi: [10.1016/j.ces.2017.08.022](https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.08.022).
- R. Quintana-Solórzano, G. Che-Galicia, M. L. Trejo-Reyes, H. Armendáriz-Herrera, y J. S. Valente. On the influence of particle shape and process conditions in the pressure drop and hydrodynamics in a wall-effect fixed bed. *Chemical Engineering Communications*, 205 (10):1323–1341, 2018. ISSN 15635201. doi: [10.1080/00986445.2018.1448274](https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1448274).
- H. Brinkman. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Flow, Turbulence and Combustion*, 1(1):27, 1949.
- E. Foumeny, F. Benyahia, J. Castro, H. Moallemi, y S. Roshani. Correlations of pressure drop in packed beds taking into account the effect of confining wall. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 36(2):536–540, 1993. ISSN 0017-9310. doi: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(93\)80028-S](https://doi.org/10.1016/0017-9310(93)80028-S).

-
- A. Montillet, E. Akkari, y J. Comiti. About a correlating equation for predicting pressure drops through packed beds of spheres in a large range of Reynolds numbers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(4):329–333, 2007. ISSN 02552701. doi: 10.1016/j.cep.2006.07.002.
- Y. S. Choi, S. J. Kim, y D. Kim. A semi-empirical correlation for pressure drop in packed beds of spherical particles. *Transport in Porous Media*, 75(2):133–149, 2008. ISSN 01693913. doi: 10.1007/s11242-008-9215-y.
- J. P. du Plessis y S. Woudberg. Pore-scale derivation of the Ergun equation to enhance its adaptability and generalization. *Chemical Engineering Science*, 63(9):2576–2586, 2008. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2008.02.017.
- P. Magnico. Analysis of permeability and effective viscosity by CFD on isotropic and anisotropic metallic foams. *Chemical engineering science*, 64(16):3564–3575, 2009.
- P. Kumar y F. Topin. Investigation of fluid flow properties in open cell foams: Darcy and weak inertia regimes. *Chemical Engineering Science*, 116:793–805, 2014.
- G. Karthik, A. H. Thaker, y V. V. Buwa. Particle-resolved simulations of catalytic fixed bed reactors: Comparison of turbulence models, les and piv measurements. *Powder Technology*, 361:474–489, 2020.
- S. A. Logtenberg, M. Nijemeisland, y A. G. Dixon. Computational fluid dynamics simulations of fluid flow and heat transfer at the wall-particle contact points in a fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 1999a. ISSN 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(98)00445-X.
- A. H. Motlagh y S. H. Hashemabadi. 3D CFD simulation and experimental validation of particle-to-fluid heat transfer in a randomly packed bed of cylindrical particles. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 35(9):1183–1189, 2008. ISSN 07351933. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2008.07.014.
- B. Stute, V. Krupp, y E. von Lieres. Performance of iterative equation solvers for mass transfer

-
- problems in three-dimensional sphere packings in comsol. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 33:115–131, 2013.
- Z. Guo, Z. Sun, N. Zhang, M. Ding, H. Bian, y Z. Meng. Computational study on fluid flow and heat transfer characteristic of hollow structured packed bed. *Powder Technology*, 344: 463–474, 2019b.
- A. Pavlišič, A. Pohar, B. Likozar, *et al.* Comparison of computational fluid dynamics (CFD) and pressure drop correlations in laminar flow regime for packed bed reactors and columns. *Powder Technology*, 328:130–139, 2018.
- D. Zheng, X. He, y D. Che. CFD simulations of hydrodynamic characteristics in a gas–liquid vertical upward slug flow. *International journal of heat and mass transfer*, 50(21-22): 4151–4165, 2007.
- T. Atmakidis y E. Y. Kenig. CFD-based analysis of the wall effect on the pressure drop in packed beds with moderate tube/particle diameter ratios in the laminar flow regime. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2):404–410, 2009.
- A. Guardo, M. Coussirat, F. Recasens, M. Larrayoz, y X. Escaler. CFD studies on particle-to-fluid mass and heat transfer in packed beds: Free convection effects in supercritical fluids. *Chemical Engineering Science*, 62(18):5503 – 5511, 2007. ISSN 0009-2509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.040>. 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering.
- S. Logtenberg, M. Nijemeisland, y A. Dixon. Computational fluid dynamics simulations of fluid flow and heat transfer at the wall–particle contact points in a fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 54(13):2433 – 2439, 1999b. ISSN 0009-2509. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00445-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00445-X).
- M. Nijemeisland y A. G. Dixon. Comparison of CFD simulations to experiment for convective heat transfer in a gas–solid fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, 82(1):231 – 246, 2001. ISSN 1385-8947. doi: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00360-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00360-0). Frontiers in chemical reaction engineering.

-
- J. Lu, S. Das, E. Peters, y J. Kuipers. Direct numerical simulation of fluid flow and mass transfer in dense fluid-particle systems with surface reactions. *Chemical Engineering Science*, 176:1 – 18, 2018. ISSN 0009-2509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.10.018>.
- J. Yang, J. Wu, L. Zhou, y Q. Wang. Computational study of fluid flow and heat transfer in composite packed beds of spheres with low tube to particle diameter ratio. *Nuclear Engineering and Design*, 300:85–96, 2016b. ISSN 00295493. doi: [10.1016/j.nucengdes.2015.10.030](https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2015.10.030).
- P. J. Donaubauer, L. Schmalhorst, y O. Hinrichsen. 2019. doi: [10.1016/j.ces.2019.07.055](https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.055).
- R. E. Hayes, A. Afacan, y B. Boulanger. An equation of motion for an incompressible newtonian fluid in a packed bed. *Transp Porous Med.*, 18:185–198, 1995. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01064677>.
- P. Carman. Fluid flow through granular beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 75: S32 – S48, 1997. ISSN 0263-8762. doi: [https://doi.org/10.1016/S0263-8762\(97\)80003-2](https://doi.org/10.1016/S0263-8762(97)80003-2).
- N. Zhavoronkou y M. Aerou. *Hydraulic resistance and packing density of a layer of grains*. Research Establishment, Australian Atomic Energy Commission, 1949.
- D. Nemeč y J. Levec. Flow through packed bed reactors: 1. single-phase flow. *Chemical Engineering Science*, 60(24):6947 – 6957, 2005. ISSN 0009-2509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.068>.
- E. Erdim, Ömer Akgiray, y İbrahim Demir. A revisit of pressure drop-flow rate correlations for packed beds of spheres. *Powder Technology*, 283:488 – 504, 2015. ISSN 0032-5910. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.017>.
- A. Rodriguez de Castro y G. Radilla. Non-Darcian flow of shear-thinning fluids through packed beads: Experiments and predictions using Forchheimer’s law and Ergun’s equation. *Advances in Water Resources*, 100:35–47, 2017. ISSN 03091708. doi: [10.1016/j.advwatres.2016.12.009](https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.12.009).

-
- G. E. Mueller. Angular void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. *Powder Technology*, 77(3):313 – 319, 1993. ISSN 0032-5910. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(93\)85023-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)85023-3).
- M. Giese, K. Rottschäfer, y D. Vortmeyer. Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. *AIChE Journal*, 44(2):484–490, 1998. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690440225>.
- A. Montillet, E. Akkari, y J. Comiti. About a correlating equation for predicting pressure drops through packed beds of spheres in a large range of reynolds numbers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(4):329 – 333, 2007. ISSN 0255-2701. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.07.002>.
- V. Stanek y J. Szekely. Flow maldistribution in two dimensional packed beds: Part II: The behavior of non-isothermal systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51(1): 22a–30, 1973. doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450510105>.
- L. R. Panton. *Incompressible flow*. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, fourth edition, 2013. ISBN 978-1-118-41573-3.
- J. Mačák, C. Goniva, y S. Radl. Regimes of subsonic compressible flow in gas-particle systems. *Powder Technology*, 394:44–61, 2021. ISSN 1873328X. doi: 10.1016/j.powtec.2021.08.017.
- N. Dukhan, Özer Bağcı, y M. Özdemir. Experimental flow in various porous media and reconciliation of forchheimer and ergun relations. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 57:425 – 433, 2014. ISSN 0894-1777. doi: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.06.011>.
- S. Woudberg y J. P. Du Plessis. An analytical Ergun-type equation for porous foams. *Chemical Engineering Science*, 148:44–54, 2016. ISSN 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2016.03.013.
- S. Whitaker. *Introduction to Fluid Mechanics*. Prentice Hall, Inc., 1968.
- D. Mehta y M. C. Hawley. Wall effect in packed columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 8(2):280–282, 1969.

-
- H. Brauer. Eigenschaften der zweiphasen-strömung bei der rektifikation in füllkörpersäulen. *Chemie Ingenieur Technik*, 32(9):585–590, 1960. doi: <https://doi.org/10.1002/cite.330320905>.
- Y. Cohen y A. Metzner. Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds. *AIChE Journal*, 27(5):705–715, 1981.
- S. Woudberg, J. Van Jaarsveld, y E. Dumont. Predicting the pressure drop of a biofilter and the specific surface area of the packing material. *Powder Technology*, 342:233 – 245, 2019. ISSN 0032-5910. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.09.059>.
- S. Das, N. G. Deen, y J. A. Kuipers. Multiscale modeling of fixed-bed reactors with porous (open-cell foam) non-spherical particles: Hydrodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 334(August 2017):741–759, 2018. ISSN 13858947. doi: [10.1016/j.cej.2017.10.047](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.047).
- H. Schlichting y K. Gersten. *Boundary-layer theory*. Springer, 2016.
- C. H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1): 17–60, 2001. ISSN 0926-860X. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7). Catalyst Deactivation.
- X. Wang, F. Thauvin, y K. Mohanty. Non-darcy flow through anisotropic porous media. *Chemical Engineering Science*, 54(12):1859 – 1869, 1999. ISSN 0009-2509. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00018-4).
- J. P. du Plessis y S. Woudberg. Pore-scale derivation of the ergun equation to enhance its adaptability and generalization. *Chemical Engineering Science*, 63(9):2576 – 2586, 2008. ISSN 0009-2509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.02.017>.
- M. Sözen y K. Vafai. Analysis of oscillating compressible flow through a packed bed. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 12(2):130–136, 1991. ISSN 0142727X. doi: [10.1016/0142-727X\(91\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0142-727X(91)90039-X).
- R. Béttega, R. G. Corrêa, y J. T. Freire. Velocity profile in fixed beds: A study on the representativeness of the experimental measurement of downstream flow characteristics. *Drying Technology*, 25(7-8):1175–1183, 2007. doi: [10.1080/07373930701438519](https://doi.org/10.1080/07373930701438519).

-
- R. Béttega, M. F. P. Moreira, R. G. Corrêa, y J. T. Freire. Mathematical simulation of radial heat transfer in packed beds by pseudohomogeneous modeling. *Particuology*, 9(2):107 – 113, 2011. ISSN 1674-2001. doi: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.09.009>.
- J. J. Lerou y G. F. Froment. Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 32(8):853–861, 1977. ISSN 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(77)80071-7.
- C.-H. Li y B. Finlayson. Heat Transfer in Packed Beds-A Revolution. *Chemical Engineering Science*, 32:1055–1066, 1977.
- E. Tsotsas y E. U. Schlünder. Heat transfer in packed beds with fluid flow: remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall. *Chemical Engineering Science*, 45(4):819–837, 1990. ISSN 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(90)85005-X.
- C. Wang, L. Chen, y S. Liu. A DEM-CFD numerical model for the prediction of the effective thermal conductivity of pebble beds with contact conduction. *Fusion Engineering and Design*, 147(July 2018):111257, 2019. ISSN 09203796. doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.111257.
- M. Moscardini, Y. Gan, S. Papeschi, y M. Kamlah. Discrete element method for effective thermal conductivity of packed pebbles accounting for the smoluchowski effect. *Fusion Engineering and Design*, 127:192–201, 2018. ISSN 0920-3796. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.01.013>.
- L. Chen, C. Wang, M. Moscardini, M. Kamlah, y S. Liu. A DEM-based heat transfer model for the evaluation of effective thermal conductivity of packed beds filled with stagnant fluid: Thermal contact theory and numerical simulation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 132:331–346, 2019. ISSN 00179310. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.12.005.
- H. Wu, N. Gui, X. Yang, J. Tu, y S. Jiang. Numerical simulation of heat transfer in packed pebble beds: Cfd-dem coupled with particle thermal radiation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 110:393–405, 2017. ISSN 0017-9310. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.03.035>.

-
- M. A. Mendes, S. Ray, y D. Trimis. A simple and efficient method for the evaluation of effective thermal conductivity of open-cell foam-like structures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 66:412–422, 2013. ISSN 00179310. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.07.032.
- O. B. Kovalev y A. V. Gusarov. Modeling of granular packed beds, their statistical analyses and evaluation of effective thermal conductivity. *International Journal of Thermal Sciences*, 114: 327–341, 2017. ISSN 12900729. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2017.01.003.
- S. Krishnan, J. Y. Murthy, y S. V. Garimella. Direct simulation of transport in open-cell metal foam. *Journal of Heat Transfer*, 128(8):793–799, 2006a. ISSN 00221481. doi: 10.1115/1.2227038.
- B. M. Gillespie, E. D. Crandall, y J. J. Carberry. Local and average interphase heat transfer coefficients in a randomly packed bed of spheres. *AIChE Journal*, 14(3):483–490, 1968. ISSN 15475905. doi: 10.1002/aic.690140326.
- S. J. Romkes, F. M. Dautzenberg, C. M. van den Bleek, y H. P. Calis. CFD modelling and experimental validation of particle-to-fluid mass and heat transfer in a packed bed at very low channel to particle diameter ratio. *Chemical Engineering Journal*, 96(1-3):3–13, 2003. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2003.08.026.
- F. E. Teruel y L. Díaz. Calculation of the interfacial heat transfer coefficient in porous media employing numerical simulations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60(1): 406–412, 2013. ISSN 00179310. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.12.022.
- S. Krishnan, J. Y. Murthy, y S. V. Garimella. Direct simulation of transport in open-cell metal foam. *Journal of Heat Transfer*, 128(8):793–799, 2006b. ISSN 00221481. doi: 10.1115/1.2227038.
- T. Tsory, N. Ben-Jacob, T. Brosh, y A. Levy. Thermal DEM-CFD modeling and simulation of heat transfer through packed bed. *Powder Technology*, 244:52–60, 2013. ISSN 00325910. doi: 10.1016/j.powtec.2013.04.013.
- W. Odendaal, W. Gobie, y J. J. Carberry. Thermal parameter sensitivity in the simulation of the non-isothermal, non-adiabatic fixed bed catalytic reactor-the two-dimensional heterogeneous

-
- model. *Chemical Engineering Communications*, 58(1-6):37–62, 1987. ISSN 15635201. doi: 10.1080/00986448708911959.
- E. M. Moghaddam, E. A. Foumeny, A. I. Stankiewicz, y J. T. Padding. Heat transfer from wall to dense packing structures of spheres , cylinders and Raschig rings. *Chemical Engineering Journal*, 407(November 2020):127994, 2021. ISSN 1385-8947. doi: 10.1016/j.cej.2020.127994.
- F. A. Al-Sherehy, A. M. Adris, M. A. Soliman, y R. Hughes. Avoidance of flammability and temperature runaway during oxidative dehydrogenation using a distributed feed. *Chemical Engineering Science*, 53(23):3965–3976, 1998. ISSN 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(98)00200-0.
- E. López, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, y D. O. Borio. Study of a multitubular fixed-bed reactor for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 145(2):308–315, 2008. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2008.08.029.
- A. Darvishi, A. Bakhtyari, y M. R. Rahimpour. A sensitivity analysis and multi-objective optimization to enhance ethylene production by oxidative dehydrogenation of ethane in a membrane-assisted reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(9):1879–1895, 2018. ISSN 10049541. doi: 10.1016/j.cjche.2018.02.036.
- A. Fazlinezhad, M. Fattahi, R. Tavakoli-Chaleshtori, y H. Rezaveisi. Sensitivity Analysis and Multi-Objective Optimization of Oxidative Dehydrogenation of Propane in a Fixed-bed Reactor over Vanadium/Graphene for Propylene Production. *Chemical Engineering and Technology*, 45(2):309–318, 2022. ISSN 15214125. doi: 10.1002/ceat.202100399.
- A. Rafiee. Modelling and optimization of methanol synthesis from hydrogen and CO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 2020. ISSN 22133437. doi: 10.1016/j.jece.2020.104314.
- B. Kaskes, D. Vervloet, F. Kapteijn, y J. R. van Ommen. Numerical optimization of a structured tubular reactor for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 283:1465–1483, 2016. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.078.

-
- M. Lei, F. Lesage, M. A. Latifi, y S. Tretjak. Optimization of acrolein production in a fixed-bed reactor system. *Proceedings of the 2013 International Conference on Process Control, PC 2013*, 2(4):421–426, 2013. doi: 10.1109/PC.2013.6581447.
- G. Che-Galicia, R. S. Ruiz-Martínez, D. Rios-Morales, J. A. Ayala-Romero, y C. O. Castillo-Araiza. Kinetic and reactor performance of a Ni-based catalyst during the production of ethene. *Chemical Engineering Communications*, 0(0):1–15, 2018. ISSN 0098-6445. doi: 10.1080/00986445.2017.1396538.
- E. Moreno-Barrueta, C. Alvarado-Camacho, J. F. Durán-Pérez, A.-A. Morales-Pérez, y C. O. Castillo. On the dynamics of the catalytic surface of a bimetallic mixed-oxide formulation during the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catalysis Today*, 2021. ISSN 0920-5861. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.028>.
- J. Durán-Pérez. *Modelado de un reactor de lecho fluidizado*. Tesis doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, 2023.
- M. Boudart y G. Djéga-Mariadassou. *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, volume 767. Princeton University Press, 2014.
- J. S. Valente, R. Quintana-solo, A. Paz, N. Nava, A. Masso, y J. M. Lo. Chemical, Structural, and Morphological Changes of a MoVTeNb Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *ACS Catalysis*, 4(ii):1292–1301, 2014.
- M. Fattahi, M. Kazemeini, F. Khorasheh, A. Darvishi, y A. M. Rashidi. Fixed-bed multi-tubular reactors for oxidative dehydrogenation in ethylene process. *Chemical Engineering and Technology*, 36(10):1691–1700, 2013. ISSN 09307516. doi: 10.1002/ceat.201300148.
- C. G. Baptista y J. A. Castro. Cell Models for the Shell-Side Flow in Multitubular Reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(6):1093–1101, 1993. ISSN 15205045. doi: 10.1021/ie00018a016.
- J. Zhu, S. S. Araya, X. Cui, S. L. Sahlin, y S. K. Kær. Modeling and design of a multi-tubular

-
- packed-bed reactor for methanol steam reforming over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Energies*, 13(3), 2020. ISSN 19961073. doi: 10.3390/en13030610.
- D. Q. Kern. *Process heat transfer*, volume 5. McGraw-Hill New York, 1950.
- A. K. Murthy. A Least-Squares Solution to Mass Balance around a Chemical Reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 12(3):246–248, 1973. ISSN 01964305. doi: 10.1021/i260047a006.
- G. H. Hostetter. Recursive estimation. In *Handbook of digital signal processing*, pages 899–940. Elsevier, 1987.
- M. Fernández-Delgado, M. S. Sirsat, E. Cernadas, S. Alawadi, S. Barro, y M. Febrero-Bande. An extensive experimental survey of regression methods. *Neural Networks*, 111:11–34, 2019. ISSN 18792782. doi: 10.1016/j.neunet.2018.12.010.
- K. Levenberg. a Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2):164–168, 1944. ISSN 0022-0574.
- D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math*, 11(2):431–441, 1963. ISSN 00282162.
- H. B. Curry. The method of steepest descent for non-linear minimization problems. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(3):258–261, 1944.
- K. F. Gauss. Theory of the motion of the heavenly bodies moving about the sun in conic section. *New York: Dover*, 1963.
- H.-B. An y Z.-Z. Bai. A globally convergent newton-gmres method for large sparse systems of nonlinear equations. *Applied Numerical Mathematics*, 57(3):235–252, 2007.
- P.-O. Persson y J. Peraire. Newton-gmres preconditioning for discontinuous galerkin discretizations of the navier–stokes equations. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 30(6): 2709–2733, 2008.

-
- J. Baglama, D. Calvetti, G. H. Golub, y L. Reichel. Adaptively preconditioned gmres algorithms. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 20(1):243–269, 1998.
- Y. Saad y M. H. Schultz. Gmres: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on scientific and statistical computing*, 7(3):856–869, 1986.
- P. Sonneveld y M. B. Van Gijzen. Idr (s): A family of simple and fast algorithms for solving large nonsymmetric systems of linear equations. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 31(2):1035–1062, 2009.
- M. Baumann y M. B. Van Gijzen. Nested krylov methods for shifted linear systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 37(5):S90–S112, 2015.
- Z. Bai, D. Hu, y L. Reichel. A newton basis gmres implementation. *IMA Journal of Numerical Analysis*, 14(4):563–581, 1994.



Apéndices

A	Algoritmo de Levenberg-Marquardt	185
10.1.1	Criterios estadísticos	187
B	Solución del modelo pseudo-continuo	188
C	Método de Newton-GMRES	191

A. Algoritmo de Levenberg-Marquardt

Los problemas de mínimos cuadrados son comunes en la ingeniería de reactores, pues se utilizan para ajustar un modelo a un conjunto de observaciones experimentales (Murthy, 1973). El objetivo de estos métodos es minimizar la suma de los cuadrados de los errores entre las observaciones y la función de ajuste. Cuando el modelo no es lineal en los parámetros, el problema de mínimos cuadrados se vuelve no lineal, lo que puede hacer que la solución sea más difícil de encontrar. Los métodos de mínimos cuadrados no lineales abordan este problema al reducir iterativamente la suma de los cuadrados de los errores entre el modelo y las observaciones a través de una secuencia de actualizaciones de los valores de los parámetros. Aunque existen varios métodos de mínimos cuadrados (Hostetter, 1987; Fernández-Delgado *et al.*, 2019), el principal y más utilizado es el algoritmo Levenberg-Marquardt (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963), que combina dos métodos de minimización: el método de gradiente descendente (Curry, 1944) y el método de Gauss-Newton (Gauss, 1963). En el método de gradiente descendente, la suma de los errores al cuadrado se reduce actualizando los parámetros en la dirección de descenso más pronunciada. Este método se basa en el gradiente de la función de costo y actualiza los parámetros en la dirección opuesta al gradiente para alcanzar el mínimo. Sin embargo, el método de gradiente descendente puede ser lento cuando los parámetros están lejos de su valor óptimo. Por otro lado, en el método de Gauss-Newton, la suma de los errores al cuadrado se reduce asumiendo que la función de mínimos cuadrados es localmente cuadrática y encontrando el mínimo de la cuadrática. Este método utiliza la matriz jacobiana de la función de ajuste para encontrar la dirección de descenso más pronunciada en el espacio de los parámetros.

El método Levenberg-Marquardt combina estos dos métodos y actúa más como un método de descenso de gradiente cuando los parámetros están lejos de su valor óptimo, y actúa más como el método de Gauss-Newton cuando los parámetros están cerca de su valor óptimo. Este enfoque híbrido proporciona una solución más eficiente y precisa para el problema de mínimos cuadrados no lineales.

Al ajustar una función $\hat{y}(t, \mathbf{p})$ de una variable independiente t y un vector de n parámetros \mathbf{p} a un conjunto de m puntos de datos (t_i, y_i) , es habitual y conveniente minimizar la suma de los cuadrados ponderados de errores (o residuos ponderados) entre los datos medidos y_i y la función de ajuste de curva $\hat{y}(t, \mathbf{p})$. Esta medida de la calidad de ajuste del valor escalar se denomina criterio de error de chi cuadrado porque la suma de cuadrados de las variables normalmente distribuidas se distribuye como la distribución de chi cuadrado.

$$\chi^2(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m \left[\frac{y(t_i) - \hat{y}(t_i, \mathbf{p})}{\sigma_{y_i}} \right]^2 = \mathbf{y}^T \mathbf{W} \mathbf{y} - 2\mathbf{y}^T \mathbf{W} \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{y}}^T \mathbf{W} \hat{\mathbf{y}} \quad (10.1.1)$$

donde σ_{y_i} es la medida de los errores de las mediciones $y(t_i)$, \mathbf{W} es la matriz de ponderación que normalmente su diagonal $W_{i,i} = 1/\sigma_{y_i}^2$. Si la función $\hat{y}(t, \mathbf{p})$ es no lineal en los parámetros (\mathbf{p}) del modelo, entonces la minimización de χ^2 con respecto a los parámetros debe ser llevada a cabo iterativamente y el objetivo de cada iteración es para buscar una perturbación \mathbf{h} para los parámetros \mathbf{p} que reducen χ^2 . En el algoritmo Levenberg-Marquardt el parámetro de actualización \mathbf{h} es modificado adaptativamente entre actualizaciones de gradiente descendente y Gauss-Newton como sigue

$$\left[\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} + \lambda \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}) \right] \mathbf{h}_{lm} = \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}) \quad (10.1.2)$$

en la i -ésima iteración el paso \mathbf{h}_{lm} es evaluado por la comparación de $\chi^2(\mathbf{p})$ frente a $\chi^2(\mathbf{p} + \mathbf{h}_{lm})$. Este paso es aceptado si la métrica

$$\rho_i(\mathbf{h}_{lm}) = \frac{\chi^2(\mathbf{p}) - \chi^2(\mathbf{p} + \mathbf{h}_{lm})}{\mathbf{h}_{lm}^T (\lambda_i \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}) \mathbf{h}_{lm} + \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}(\mathbf{p})))} \quad (10.1.3)$$

es mayor que la especificada por el usuario ϕ . Si en alguna iteración $\rho_i(\mathbf{h}_{lm}) > \phi$ entonces $\mathbf{p} + \mathbf{h}_{lm}$ es suficientemente mejor que \mathbf{p} y \mathbf{p} es reemplazada por $\mathbf{p} + \mathbf{h}_{lm}$ y λ es reducida por un factor. Si no es el caso, λ es incrementada por un factor y el algoritmo continua a la siguiente iteración. Para algunos otros criterios importantes revisar Marquardt (1963) y Transtrum y Sethna (2012).

10.1.1 Criterios estadísticos

El valor de la prueba F_{calc} que se utiliza para determinar la importancia de la regresión global se calcula de la manera

$$F_{calc} = \frac{\left[\sum_{j=1}^{N_{Resp}} W_j \sum_{i=1}^{N_{Obs}} \left(X_{i,j}^{Pred.} \right)^2 \right] / p}{\sum_{j=1}^{N_{Resp}} W_j \sum_{i=1}^{N_{Obs}} \left(X_{i,j}^{Obs.} - X_{i,j}^{Pred.} \right)^2 / (n_{exp} n_{Obs} - p)} \quad (10.1.4)$$

donde p es el número de parámetros. La regresión es significativa cuando el valor de $F_{calc} > F_{tab}$, donde F_{tab} es el valor tabulado.

El coeficiente de correlación binaria ($\rho_{i,j}$) entre el par de parámetros ij se calcula usando la matriz de covarianza.

$$\rho_{i,j} = \frac{\hat{V}(\beta)_{i,j}}{\sqrt{\hat{V}(\beta)_{i,i} \hat{V}(\beta)_{j,j}}} \quad (10.1.5)$$

Los valores del coeficiente $\rho_{i,j}$ cercanos a la unidad representan relaciones lineales fuertes entre el par de parámetros ij .

B. Solución del modelo pseudo-continuo

El modelo propuesto en el Part VIII es resuelto usando códigos desarrollados a lo largo de este doctorado. Para la discretización del sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales (EDPNL) se utiliza el método de diferencias finitas 2D de paso variable. Este método permite reducir EDPNL en sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales (EANL) a partir de la descomposición de funciones continuas, modelos, variables y ecuaciones a sus contrapartes discretas. Como caso de ejemplo se considera el operador laplaciano 2D en coordenadas cilíndricas que es discretizado en el nodo (i, j) considerando una discretización de 5 puntos.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \sigma(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_{(i,j)} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_{(i,j)} = A^E \phi_{i+1,j} + A^P \phi_{i,j} + A^W \phi_{i-1,j} + A^N \phi_{i,j+1} + A^S \phi_{i,j-1} \quad (10.2.1)$$

donde ϕ es una variable genérica que representa la temperatura, concentraciones, velocidades, presiones, etc. $\sigma(\mathbf{r})$ representa coeficientes dependientes de la posición radial y/o axial. Los coeficientes de los 5 puntos de discretización (A^P , A^W , A^S , A^N y A^E) están dados por

$$A^E = \frac{2(r_i \sigma_{i,j} + r_{i+1} \sigma_{i+1,j})}{r_i (\Delta r_i + \Delta r_{i+1})^2} \quad A^N = \frac{2(\sigma_{i,j} + \sigma_{i,j+1})}{(\Delta z_j + \Delta z_{j+1})^2} \quad (10.2.2a)$$

$$A^W = \frac{2(r_{i-1} \sigma_{i-1,j} + r_i \sigma_{i,j})}{r_i (\Delta r_{i-1} + \Delta r_i) (\Delta r_i + \Delta r_{i+1})} \quad A^S = \frac{2(\sigma_{i,j-1} + \sigma_{i,j})}{(\Delta z_{j-1} + \Delta z_j) (\Delta z_j + \Delta z_{j+1})} \quad (10.2.2b)$$

$$A^P = -A^E - A^W - A^S - A^N \quad (10.2.2c)$$

Una de las características a explotar de los modelos del WCPBR es la dispersidad de las matrices que surgen de la discretización de las EDPNL. Esta cualidad permite reducir la carga computacional requerida para su solución. Una matriz dispersa o escasa consiste en un arreglo en el que solo los valores diferentes de cero son considerados en el almacenamiento de los coeficientes. Esto reduce la cantidad de información almacenada en cada uno de los pasos de solución, reduciendo el uso de memoria RAM y tiempo de computo. En la Figura 10.1 se muestra el patrón de dispersidad para la matriz de difusión-convección en 2D, utilizando una discretización de 5 nodos en las direcciones axial y radial. Se puede observar claramente cómo la

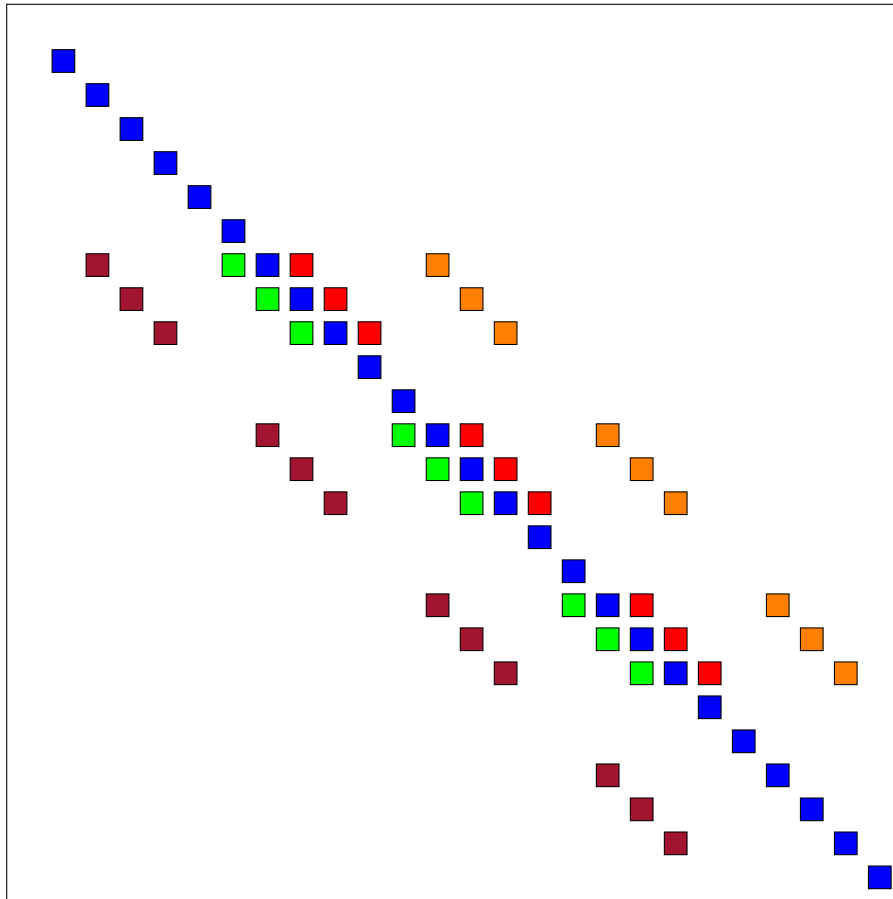


Figura 10.1: Representación de la matriz dispersa de difusión-convección 2D considerando condiciones de frontera, donde los coeficientes están indicados con colores A^W , A^S , A^P , A^N , A^E .

mayoría de los elementos de la matriz son nulos, lo que indica que es una matriz dispersa. Gracias a esta propiedad, se puede utilizar un algoritmo de solución de sistemas de ecuaciones lineales optimizado para matrices dispersas, lo que reduce significativamente el tiempo de cómputo y la memoria RAM requerida para resolver el modelo.

El sistema de EANL resultante se puede escribir como

$$0 = (\mathbf{D} - \mathbf{C})\mathbf{x} + \mathbf{R}(\mathbf{x}) + \mathbf{S}(\mathbf{x}) \quad (10.2.3)$$

donde \mathbf{D} y \mathbf{C} representan las matrices de transporte difusivo y convectivo, respectivamente, \mathbf{x} representa el vector de variables ϕ y \mathbf{R} representa el término de reacción y \mathbf{S} el término adicional de transporte interfacial o términos necesarios de incluir para la solución de los modelos de

transporte de masa, calor y movimiento. Note que \mathbf{D} y \mathbf{C} son matrices en bloque diagonalizadas cuya diagonal contiene bloques de matrices más pequeñas. La matriz diagonal de bloques toma la siguiente forma

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & D_n \end{bmatrix} \quad (10.2.4)$$

donde D_1, D_2, \dots, D_N son matrices del transporte difusivo perteneciente a las variables $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$.

El sistema de ecuaciones resultante es resuelto usando métodos iterativos de búsqueda de raíces. Particularmente, en este trabajo se usan métodos de Newton-Raphson, donde en cada iteración se resuelve un sistema lineal de ecuaciones para actualizar la solución actual. Para la resolución eficiente de este sistema lineal, se utilizan técnicas específicas para matrices dispersas, como el algoritmo GMRES.

El patrón de dispersión de la matriz jacobiana es importante para la resolución eficiente del sistema lineal, ya que permite aprovechar la estructura especial de la matriz. En particular, se puede utilizar el patrón de dispersión para almacenar y manipular la matriz de manera más eficiente, lo que puede reducir el tiempo y la memoria requeridos para la solución del sistema lineal.

C. Método de Newton-GMRES

El método de Newton-GMRES es una técnica numérica que combina el método de Newton-Raphson con el algoritmo GMRES para resolver sistemas de ecuaciones no lineales de gran tamaño. Este método es particularmente útil en problemas de mecánica de fluidos computacional y simulaciones de dinámica molecular, donde los sistemas de ecuaciones pueden ser muy grandes y no lineales (An y Bai, 2007; Persson y Peraire, 2008). El método de Newton-GMRES comienza por aplicar el método de Newton-Raphson para aproximar la solución de un sistema de ecuaciones no lineales en términos de la expansión de series de Taylor. La expansión de series de Taylor se utiliza para construir un sistema de ecuaciones lineales que puede ser resuelto utilizando el algoritmo GMRES (Baglama *et al.*, 1998). Una vez que se construye el sistema de ecuaciones lineales, el algoritmo GMRES se utiliza para resolver el sistema. GMRES es un método iterativo para resolver sistemas de ecuaciones lineales que se basa en la minimización del residuo en cada iteración (Saad y Schultz, 1986; Sonneveld y Van Gijzen, 2009; Baumann y Van Gijzen, 2015). El algoritmo GMRES es particularmente útil para sistemas grandes y dispersos, ya que solo almacena una pequeña cantidad de información en cada iteración. Además, el método de Newton-GMRES combina los beneficios del método de Newton-Raphson y el algoritmo GMRES, lo que permite la resolución eficiente de sistemas de ecuaciones no lineales grandes y dispersos. La combinación de estos métodos también permite la solución de sistemas no lineales que son difíciles o imposibles de resolver utilizando métodos de búsqueda de raíces convencionales. Lo anterior se puede escribir de la siguiente manera (Bai *et al.*, 1994)

1. Dado un sistema de ecuaciones no lineales $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$, donde $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ y $\mathbf{F} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$:
2. Inicializar \mathbf{x}_0 y establecer la tolerancia ε .
3. Calcular la matriz jacobiana $\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)$.
4. Resolver el sistema lineal $\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)\mathbf{d}_k = -\mathbf{F}(\mathbf{x}_k)$ usando el método GMRES.
5. Actualizar $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \mathbf{d}_k$.
6. Verificar si $|\mathbf{F}(\mathbf{x}_{k+1})| < \varepsilon$. Si es así, detener el algoritmo. Si no, continuar desde el paso 2 con \mathbf{x}_{k+1} como la nueva aproximación.

Es importante tener en cuenta que la elección de la tolerancia ε y la configuración del método

GMRES pueden afectar la eficiencia y la precisión del método de Newton-GMRES. Además, en la práctica, puede ser necesario agregar algunos controles de límites de iteración para evitar que el algoritmo se ejecute indefinidamente si no converge. A continuación se presenta el pseudo-código del método de Newton-GMRES

Algoritmo 1 Algoritmo de Newton-GMRES para sistemas dispersos

```
1: procedure NEWTONGMRES( $f, x_0, k_{max}, \varepsilon$ )
2:    $k \leftarrow 0$ 
3:    $x_k \leftarrow x_0$ 
4:   while  $k < k_{max}$  do
5:      $\mathbf{r}_k \leftarrow \mathbf{F}(\mathbf{x}_k)$ 
6:      $\mathbf{J}_k \leftarrow \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)$ 
7:      $\mathbf{d}_k \leftarrow \text{GMRES}(\mathbf{J}_k, -\mathbf{r}_k)$ 
8:      $\mathbf{x}_{k+1} \leftarrow \mathbf{x}_k + \mathbf{d}_k$ 
9:     if  $|r_k| < \varepsilon$  then
10:       return  $\mathbf{x}_{k+1}$ 
11:     end if
12:      $k \leftarrow k + 1$ 
13:   end while
14:   return  $\mathbf{x}_{k+1}$ 
15: end procedure
```

El algoritmo GMRES puede ser visto en Saad y Schultz (1986).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00092

Matrícula: 2182800622

ANÁLISIS MULTIESCALA DE LA
HIDRODINÁMICA Y LA
TRANSFERENCIA DE CALOR, Y SU
EFECTO EN EL DESEMPEÑO DE UN
REACTOR CATALÍTICO DE LECHO
EMPACADO QUE PRESENTA BAJA
RELACIÓN DT/DP

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 6 del mes de julio del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA
DR. JORGE RAMIREZ MUÑOZ
DR. MIGUEL ANGEL MORALES CABRERA
DR. RAFAEL MAYA YESCAS
DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ALBERTO HERNANDEZ AGUIRRE

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ALBERTO HERNANDEZ AGUIRRE
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

VOCAL

DR. JORGE RAMIREZ MUÑOZ

VOCAL

DR. MIGUEL ANGEL MORALES CABRERA

VOCAL

DR. RAFAEL MAYA YESCAS

SECRETARIO

DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ