



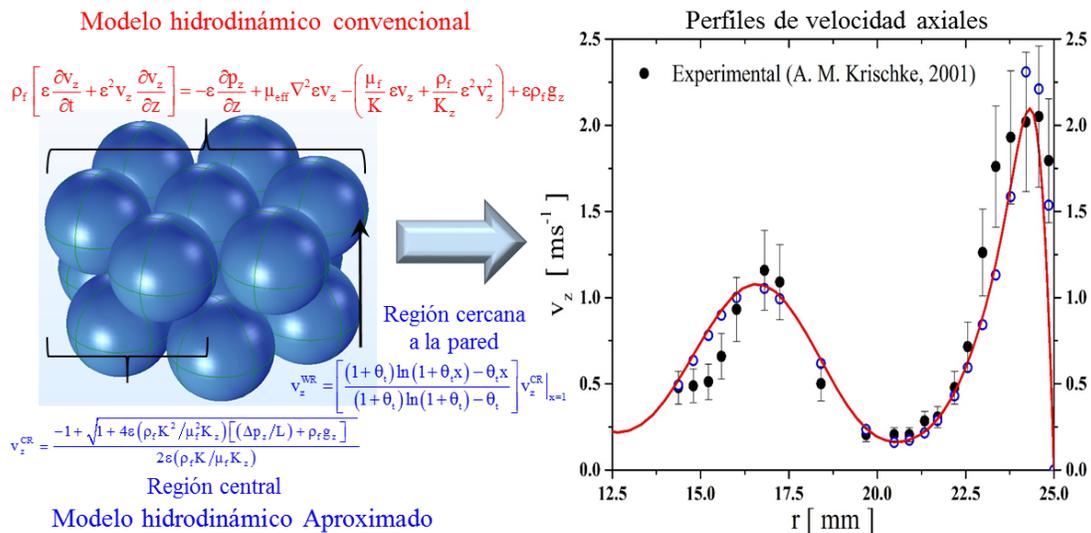
Casa abierta al tiempo

**Descripción de la hidrodinámica en un reactor de lecho empacado mediante un modelo aproximado y su efecto en la transferencia de calor en ausencia y en presencia de reacción**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

PRESENTA

M. en C. Gustavo Aparicio Mauricio



Asesores: Prof. Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Prof. Dr. Richard S. Ruiz Martínez

Marzo 2018

Asesores:

Dr. Carlos O. Castillo Araiza  
Dr. Richard S. Ruiz Martínez

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Comité Evaluador:

Dr. Rafael Maya Yescas  
Dra. Elizabeth Maritza Salinas Barrios  
Dr. Carlos Martínez Vera  
Dr. Carlos O. Castillo Araiza

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa  
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica  
Grupo de Procesos de Transporte y Reacción en Sistemas Multifásicos  
Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340  
Ciudad de México, México.

El trabajo descrito en esta tesis fue apoyado económicamente por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) en el marco del Programa Investigación Científica Básica, bajo el proyecto No. 181104.

*A mis padres Julia y Julio*

# Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con la participación de muchas personas mediante sus ideas, sugerencias, ayuda y ánimo, por lo tanto me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, por supuesto, quiero agradecer al director de este trabajo de investigación, Carlos Omar Castillo Araiza, por haberme dado la oportunidad de participar en un proyecto interesante. Agradezco su apoyo y valoro todas las sugerencias que ha realizado a mi formación profesional y social. También un especial agradecimiento a mi co-asesor, Richard S. Ruiz, por el tiempo que dedico a este proyecto, por sus valiosas observaciones y por contribuir en mi desarrollo profesional.

Deseo agradecer a los miembros de mi comité de evaluación: Rafael Maya, Elizabeth Salinas y Carlos Martínez por ofrecer generosamente su tiempo, apoyo, guía y buena voluntad durante la revisión de este documento.

A Felipe López por su valiosa participación en este proyecto de tesis.

En especial me gustaría dar las gracias a mi familia, mis padres: Julio Aparicio Villar y Julia Mauricio Soto, mis hermanos: Beatriz Aparicio Mauricio, David Aparicio Mauricio, Manuel Aparicio Mauricio y Alejandro Mauricio Cholula, por ser un apoyo fundamental a lo largo de todo este proceso.

Agradezco a todos los miembros que conforman el Grupo de Procesos de Transporte y Reacción en sistemas multifasicos por las importantes sugerencias que aportaron a este trabajo, en especial a mis amigos: Ilda, Camacho, Alexis, Tania y Alejandro.

También no puedo olvidar a mis amigos más cercanos: Abygail, Azahalia, Milagros, Negrellos, Paisa, Toño, Kary, Greg, Eloina.

En especial reconozco y agradezco el apoyo de Anai Suleyma Salinas Morales y Alinne Rosario Alvarado Jurado, que participaron de manera indirecta en este proyecto y sobre todo por su valioso cariño, gracias.

Y, por último, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo mediante el proyecto No. 181104 y por la beca No. 221800 que permitieron la realización de este trabajo de investigación y la obtención del grado de Doctor en Ciencias.

Gustavo

## RESUMEN

La incorporación de la hidrodinámica en el modelo de un reactor de lecho empacado con enfriamiento en la pared es esencial para describir el comportamiento de reacciones de oxidación altamente exotérmicas. La ecuación de Navier Stokes acoplado a los términos de Darcy y Forchheimer es el modelo hidrodinámico convencional utilizado para predecir los perfiles de velocidad en este tipo de reactores, sin embargo, este modelo presenta algunas inconsistencias de carácter fenomenológico y numérico al ser empleado en el modelo del reactor. Por lo tanto, la investigación descrita en esta tesis se centró en el desarrollo y validación de un modelo aproximado para describir la hidrodinámica en un reactor industrial de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  empleado para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno, utilizando un óxido mixto multimetalico (MoVTeNbO) como catalizador.

En este modelo aproximado, los perfiles de velocidad se describieron en dos regiones del lecho empacado; la región central y la región cercana a la pared. Las interacciones entre el sólido y el fluido fueron los fenómenos dominantes considerados en la región central descritos mediante los términos de Darcy y Forchheimer, mientras tanto, en la región cercana a la pared se utilizó la ecuación de Navier Stokes empleando una viscosidad efectiva para tomar en cuenta los fenómenos de turbulencia generados en esta región. Los perfiles de velocidad evaluados con el modelo hidrodinámico aproximado fueron similares a los obtenidos con el modelo hidrodinámico convencional para lechos empacados con diferentes relaciones de  $d_t/d_p$  (3, 5 y 6) y diferentes condiciones de flujo. Además, el modelo hidrodinámico aproximado fue validado con observaciones experimentales de velocidad, resultando en una apropiada predicción de los perfiles de velocidad. Para la obtención de estos resultados, fue necesario la estimación de algunos parámetros, los términos viscoso e inercial de la ecuación de Darcy y Forchheimer ( $\alpha$  y  $\beta$ ) en ambos modelos hidrodinámicos y la viscosidad turbulenta ( $\mu_t$ ) para el modelo aproximado.

En cuanto al transporte de calor en un lecho empacado en ausencia de reacción con una relación de  $d_t/d_p=3$ , ambos modelos hidrodinámicos fueron considerados para incluir el efecto de la hidrodinámica en la estimación de los parámetros de transporte de calor ( $k_{effz}$ ,  $k_{effr}$  y  $h_w$ ) bajo el concepto de no isotropía y así describir observaciones experimentales de temperatura en la dirección axial y radial para dos condiciones de flujo diferentes. Los resultados muestran una mínima diferencia entre los parámetros estimados con ambos modelos aproximados y los perfiles de temperatura obtenidos, sin embargo la diferencia radica en los tiempos de cómputo utilizados en las simulaciones, donde es notable la reducción del tiempo con el modelo hidrodinámico aproximado.

Finalmente, la información obtenida con ambos modelos hidrodinámicos y los parámetros de transporte de calor fueron transferidos a un modelo pseudo heterogéneo para simular el comportamiento de un reactor de lecho empacado con enfriamiento en la pared a escala industrial para llevar la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno utilizando un catalizador novedoso de óxido mixto multimetalico (MoVTeNbO). Los resultados de la simulación indican que la temperatura del baño de enfriamiento y el régimen de flujo tienen un efecto importante en el rendimiento del reactor, específicamente se presenta un aumento en la conversión del etano a una temperatura de 480 °C y un número de Reynolds de partícula de 1400, sin embargo, a estas condiciones el incremento de la temperatura en el interior del reactor es considerable, generando la aparición de un punto caliente que puede causar daño en la estructura del catalizador y provocar una disminución considerable en la selectividad hacia etileno. Cabe señalar, que este estudio es uno de los primeros en considerar el efecto de la hidrodinámica en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano en un lecho empacado a nivel industrial.

# ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b>	<b>a</b>
<b>ÍNDICE GENERAL</b>	<b>c</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>f</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>h</b>
<b>NOTACIÓN</b>	<b>i</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Motivación.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Planteamiento del problema .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Hipótesis .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Objetivos .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4.1 General .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4.2 Particulares .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5 Organización de la tesis .....</b>	<b>7</b>
<b>HIDRODINÁMICA</b>	<b>10</b>
<b>2.1 Introducción .....</b>	<b>10</b>
<b>2.2 Antecedentes hidrodinámicos .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3 La ecuación de Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.1 Perfil de fracción vacía.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Modelo hidrodinámico aproximado.....</b>	<b>18</b>

2.4.1 Región Central.....	19
2.4.2 Región cercana a la pared.....	21
2.4.3 Algoritmo de solución para resolver el MHA.....	27
2.5 Hidrodinámica de los sistemas de estudio: resultados y discusión.....	29
2.5.1 Caída de presión, fracción vacía y el número de Darcy.....	30
2.5.2 Perfiles de Velocidad.....	33
2.6 Conclusiones.....	39
<b>TRANSFERENCIA DE CALOR EN AUSENCIA DE REACCIÓN</b>	<b>41</b>
3.1 Introducción.....	41
3.2 Transferencia de calor en ausencia de reacción.....	42
3.3 Sistema experimental.....	45
3.4 Modelo de transporte de calor.....	47
3.5 Resultados y discusión.....	48
3.6 Conclusiones.....	52
<b>MODELADO DE UN REACTOR DE LECHO EMPACADO PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO</b>	<b>54</b>
4.1 Introducción.....	54
4.2 Generalidades y antecedentes.....	55
4.3 Modelo del reactor de lecho empacado a escala industrial.....	59
4.4 Resultados y discusión.....	64
4.5 Conclusiones.....	70
<b>CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO</b>	<b>73</b>
5.1 Conclusiones.....	73
5.2 Trabajo a futuro.....	75
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>76</b>

<b>APÉNDICE A: ESTUDIO DE LOS DISTINTOS FENÓMENOS QUE DESCRIBE LA ECUACIÓN DE NAVIER STOKES DARCY-FORCHHEIMER.....</b>	<b>86</b>
<b>APÉNDICE B: ESTUDIO DE LOS DISTINTOS FENÓMENOS QUE DESCRIBE EL MODELO HIDRODINÁMICO APROXIMADO EN LA REGIÓN CERCANA A LA PARED.....</b>	<b>93</b>
<b>APÉNDICE C: ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA CURVATURA DE LA SUPERFICIE DEL TUBO EN EL MODELO APROXIMADO.....</b>	<b>99</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Esquema que muestra la evolución de los estudios acerca de los diferentes enfoques de estudiar la hidrodinámica en lechos empacados y su incorporación en el estudio de la transferencia de calor y en el modelado del reactor en los últimos 60 años.....	<b>12</b>
<b>Figura 2.2</b> Esquema de las dos zonas radiales del lecho empacado: la región central y la región cercana a la pared. ....	<b>19</b>
<b>Figura 2.3</b> Resultados experimentales comparados con predicciones obtenidas con correlaciones para la caída de presión axial a diferentes $Re_p$ . ....	<b>31</b>
<b>Figura 2.4</b> Perfil de fracción vacía radial (-) y la distribución radial del número de Darcy (o): (a) $d_t/d_p=3.1$ ; (b) $d_t/d_p=5.1$ ; $d_t/d_p=6.1$ . ....	<b>33</b>
<b>Figura 2.5</b> Perfiles de velocidad axial obtenidos con el MHA y NSDF para un lecho empacado con $dt/dp=3.1$ a diferentes $Re_p$ : (a) dos regiones; (b) región central; (c) región cercana a la pared.....	<b>35</b>
<b>Figura 2.6</b> Resultados experimentales comparados con los perfiles de velocidad evaluados con el MHA y NSDF para un lecho empacado a diferentes $Re_p$ : (a) $d_t/d_p=5.1$ ; (b) $d_t/d_p=6.1$ . ....	<b>36</b>
<b>Figura 3.1</b> Diagrama esquemático del sistema de lecho empacado experimental que muestra la colocación de los termopares durante la operación. ....	<b>46</b>
<b>Figura 3.2</b> Ajuste de los datos experimentales con los perfiles de temperatura utilizando el MHA y NSDF para un lecho empacado con $d_t/d_p=3.1$ a dos diferentes $Re_p$ (700 y 1400): (a) perfiles de temperatura axiales; (b) perfiles de temperatura radiales a una posición axial de 10 cm.....	<b>50</b>

**Figura 4.1** Predicciones con el modelo del reactor utilizando el MHA y NSDF a dos diferentes temperatura de enfriamiento (440°C y 480°C) y a un  $Re_p=700$  con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a  $T_b=440^\circ C$ ; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a  $T_b=480^\circ C$ .....**67**

**Figura 4.2** Predicciones con el modelo del reactor utilizando el MHA y NSDF a dos diferentes  $Re_p$  (700 y 1400) y a una  $T_b=480^\circ C$  con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a un  $Re_p=1400$  y una  $T_b=480^\circ C$ .....**69**

**Figura A.1** Perfiles de velocidad axial obtenidos con el caso A (Referencia) y el caso B para un lecho empacado con  $d_t/d_p=6$  a un  $Re_p$  de 516. ....**69**

**Figura A.2** Perfiles de velocidad axial obtenidos con el caso A (Referencia) y el caso C para un lecho empacado con  $d_t/d_p=6$  a un  $Re_p$  de 516. ....**69**

**Figura A.3** Perfiles de velocidad axial obtenidos con el caso A (Referencia) y el caso D para un lecho empacado con  $d_t/d_p=6$  a un  $Re_p$  de 516: (a) región central; (b) región cercana a la pared. ....**692**

**Figura B.1** Esquema de la región cercana a la pared del lecho empacado donde se muestra el perfil general de la velocidad y la fracción vacía .....**693**

**Figura B.2** Perfiles de velocidad axial obtenidos con el caso A (referencia) y el caso B para un lecho empacado con  $d_t/d_p=3.1$  a un  $Re_p$  de 1400: (a) región central; (b) región cercana a la pared.....**698**

**Figura C.1** Esquema de la región cercana a la pared del lecho empacado donde se muestra el perfil general de la velocidad y la fracción vacía .....**699**

**Figura C.2** Perfiles de velocidad axial obtenidos con el caso A (referencia) y el caso B para un lecho empacado con  $d_t/d_p=3.1$  a un  $Re_p$  de 1400: (a) región central; (b) región cercana a la pared.....**69**

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Parámetros estimados ( $\alpha$ , $\beta$ y $\mu_t$ ) y sus correspondientes coeficientes de determinación utilizando el MHA para los tres sistemas estudiados. ....	<b>37</b>
<b>Tabla 2.2</b> Valores calculados con el MHA de los puntos de intersección, la caída de presión axial y los espesores de la capa límite para los lechos empacados estudiados. ....	<b>38</b>
<b>Tabla 3.1</b> Condiciones de operación para el estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción ...	<b>46</b>
<b>Tabla 3.2</b> Valores estimados de los parámetros de transporte de calor y los coeficientes de determinación correspondientes del modelo de transferencia de calor utilizando NSDF y MHA para un lecho empacado con $dt/dp=3.1$ .....	<b>46</b>
<b>Tabla 4.1</b> Dimensiones del reactor, dimensiones del catalizador, los parámetros y las condiciones de operación utilizada en el modelo del reactor.....	<b>88</b>
<b>Tabla 4.2</b> Parámetros cinéticos utilizados en las simulaciones reportadas por Che-Galicia y col. (2015).	<b>88</b>
<b>Tabla A.1</b> Valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (A.1) en diferentes puntos radiales para un lecho empacado con una relación de $d_t/d_p=6$ y $Re_p=516$ .....	<b>88</b>
<b>Tabla B.1</b> Valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (B.5) en diferentes puntos radiales para un lecho empacado con una relación de $d_t/d_p=3$ y $Re_p=1400$ .....	<b>88</b>
<b>Tabla C.1</b> Valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (C.5) en diferentes puntos radiales para un lecho empacado con una relación de $d_t/d_p=3$ y $Re_p=1400$ .....	<b>88</b>

# NOTACIÓN

## Letras Romanas

$a_s$	área interfacial por unidad de volumen de catalizador, $m_s^{-1}$
$A'_i$	logaritmo natural del factor pre-exponencial, $mmol (g_{cat} h)^{-1}$
$C_n$	concentración molar del componente n en la fase fluida, $kmol m_f^{-3}$
$C_{n,ss}$	concentración molar del componente n en la fase fluida en el estado estacionario, $kmol m_f^{-3}$
$C_{n0}$	concentración molar de alimentación del componente n, $kmol m_f^{-3}$
$C_{ns}$	concentración molar del componente n en la fase sólida, $kmol m_s^{-3}$
$C_{ns,ss}$	concentración molar del componente n en la fase sólida en el estado estacionario, $kmol m_s^{-3}$
$Cp_f$	calor específico del fluido, $kJ (kg_f K)^{-1}$
$Cp_s$	calor específico del sólido, $kJ (kg_s K)^{-1}$
$d_p$	diámetro de partícula, $m_s$
$d_r$	diámetro de reactor, $m_r$
$dt_e = 4R_h$	diámetro de tubo efectivo, $m_r$
$Da = K/Rt^2$	número de Darcy
$D_{effr}$	coeficiente de dispersión radial en el lecho, $m_r^2 h^{-1}$
$D_{effz}$	coeficiente de dispersión axial en el lecho, $m_r^2 h^{-1}$
$f_b$	factor de fricción en el lecho
$F_{k,n}$	n experimentos

$F_{k,n}$	respuestas predichas para las k observaciones
$E_A$	energía de activación, $\text{kJ mol}^{-1}$
$g_z$	componente axial de la gravedad, $\text{m}_r \text{ h}^{-2}$
$h_g$	coeficiente de transferencia de calor entre la partícula y el fluido, $\text{kJ m}_s^{-2} (\text{h K})^{-1}$
$h_w$	coeficiente de transferencia de calor en la pared, $\text{kJ m}_r^{-2} (\text{h K})^{-1}$
$K$	permeabilidad en el lecho, $\text{m}_r^2$
$k_i$	constante cinética de reacción, $\text{mmol (g}_{\text{cat}} \text{ h})^{-1}$
$k_{\text{effr}}$	conductividad térmica efectiva radial, $\text{kJ (m}_r \text{ h K})^{-1}$
$k_{\text{effz}}$	conductividad térmica efectiva axial, $\text{kJ (m}_r \text{ h K})^{-1}$
$k_g$	coeficiente de transferencia de masa entre la partícula y el fluido, $\text{m}_r^3 \text{ m}_s^{-2} \text{ h}^{-1}$
$K_n$	constante de equilibrio de adsorción del componente n, $\text{Pa}^{-1}$
$K_z$	pseudo-permeabilidad en el lecho, $\text{m}_r^2$
$L$	longitud del reactor, $\text{m}_r$
$m$	orden de reacción para el oxígeno
$N$	número de especies en la reacción
$n_{\text{exp}}$	número de experimentos independientes
$n_{\text{resp}}$	número de respuestas
$p_i$	presión parcial del componente n, Pa
$p_z$	componente axial de presión, $\text{kg m}_r^{-1} \text{ h}^{-2}$
$r$	distancia en la dirección radial del lecho, $\text{m}_r$
$r_i$	velocidad de reacción específica de la reacción i, $\text{mmol (g}_{\text{cat}} \text{ h})^{-1}$
$R$	constante universal de los gases, $\text{kJ (mol K)}^{-1}$
$\text{Re}_h = dt_e \rho_f v_{z0} / \mu_f$	número de Reynolds hidráulico
$\text{Re}_p = d_p \rho_f v_{z0} / \mu_f$	número de Reynolds de partícula

$R_h$	radio hidráulico, $m_r$
$R_t$	radio del tubo, $m_r$
$R^2$	coeficiente de determinación
$t$	tiempo, h
$T$	temperatura, K
$T_0$	temperatura de alimentación, K
$T_b$	temperatura del baño de sal, K
$T_s$	temperatura del sólido, K
$T_{s,ss}$	temperatura del sólido en el estado estacionario, K
$T_{ss}$	temperatura del fluido en el estado estacionario, K
$T^*$	temperatura promedio de reacción
$U^{WR} = v_z^{WR} / v_{z0}$	velocidad intersticial axial adimensional en la región de la pared
$U^{CR} = v_z^{CR} / v_{z0}$	velocidad intersticial axial adimensional en la región central
$v_z$	velocidad intersticial axial del fluido, $m_r h^{-1}$
$v_{z0}$	velocidad superficial, $m_r h^{-1}$
$v_{z,max}$	velocidad máxima intersticial axial del fluido, $m_r h^{-1}$
$v_{z,ss}$	velocidad intersticial axial del fluido en el estado estacionario, $m_r h^{-1}$
$v_z^{CR}$	velocidad intersticial axial del fluido en la región central, $m_r h^{-1}$
$v_z^{WR}$	velocidad intersticial axial del fluido en la región cercana a la pared, $m_r h^{-1}$
$w_n$	factor peso asignado a las n respuestas
$x = (Rt - r) / \delta$	distancia adimensional desde la pared del lecho
$X_n$	conversión de los reactivos ( $C_2H_6$ y $O_2$ )
$Y_n$	rendimiento de los productos ( $C_2H_4$ , $CO_2$ , $CO$ y $H_2O$ )
$z$	distancia en la dirección axial del lecho, $m_r$

## Letras Griegas

$\alpha, \beta$	parámetros de la ecuación de Ergun
$\beta_i$	vector de parámetros optimo
$\delta$	espesor de la capa límite, $m_r$
$\Delta H_n^0$	entalpía estándar de adsorción para el componente n, $\text{kJ (mol K)}^{-1}$
$\Delta H_i$	entalpía de reacción, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta p_z$	caída de presión en la dirección axial, $\text{kg m}_r^{-1} \text{h}^{-2}$
$\Delta S_n^0$	entropía estándar de adsorción para el componente n, $\text{kJ (mol K)}^{-1}$
$\varepsilon$	fracción vacía, $\text{m}_r^3 \text{m}_r^{-3}$
$\varepsilon_c$	fracción vacía en la región central, $\text{m}_r^3 \text{m}_r^{-3}$
$\varepsilon_m$	contribución mínima del área ocupada por el fluido a una distancia mínima de $d_p/2$
$\varepsilon_w$	fracción vacía en la región cercana a la pared, $\text{m}_r^3 \text{m}_r^{-3}$
$\bar{\varepsilon}$	fracción vacía promedio, $\text{m}_r^3 \text{m}_r^{-3}$
$\eta = Rt - \delta$	distancia desde el centro del lecho hasta el espesor de la capa límite, $m_r$
$\kappa$	distancia adimensional
$\lambda, \varphi, \sigma$	parámetros adimensionales
$V_{ni}$	coeficiente estequiométrico
$\theta^*$	fracción de sitios vacíos
$\theta_t = \mu_t / \mu_f$	relación de la viscosidad turbulenta y la viscosidad del fluido
$\rho_B$	densidad del lecho, $\text{kg}_{\text{cat}} \text{m}_r^{-3}$
$\rho_f$	densidad del fluido, $\text{kg}_f \text{m}_r^{-3}$
$\mu_f$	viscosidad del fluido, $\text{kg}_f \text{m}_r^{-2} \text{h}^{-1}$
$\mu_{\text{eff}}$	viscosidad efectiva, $\text{kg}_f \text{m}_r^{-2} \text{h}^{-1}$

$\mu_t$  viscosidad turbulenta,  $\text{kg}_f \text{m}_r^{-2} \text{h}^{-1}$

## Subíndices

*eff* efectivo  
*f* Fluido  
*n* componente n  
0 entrada  
*p* partícula  
*r* reactor  
*ss* estado estacionario  
*s* sólido  
*t* Tubo  
\* densidad de sitios vacantes

## Superíndices

0 entrada, estándar  
*CR* región central  
*WR* región cercana a la pared

## Abreviaciones

CFD dinámica de fluidos computacional  
DHO deshidrogenación oxidativa de etano  
MHA modelo hidrodinámico aproximado  
NSDF ecuación de Navier Stokes acoplado a los términos de Darcy y Forchheimer  
RSS Función objetivo (suma residual de cuadrados)

---

# CAPÍTULO 1

---

# INTRODUCCIÓN

## 1.1 Motivación

Desde los primeros años del siglo XX, con el descubrimiento de los catalizadores sólidos y su aplicación en los procesos químicos empleados en la industria química básica, la industria petroquímica y la refinación, algunos de los estudios teórico-experimentales en reactores de lecho empacado se han dirigido a aquéllos que operan en forma no-isotérmica y no-adiabática, algunos de los cuales operan reacciones altamente exotérmicas, como lo es la oxidación selectiva de hidrocarburos [1-14]. Los reactores de lecho empacado multitubulares son utilizados para llevar a cabo este tipo de reacciones ya que presentan una mayor superficie de contacto entre el empaque y el medio de enfriamiento. Sin embargo, estos reactores presentan gradientes de temperatura y concentración apreciables, y una alta sensibilidad a cambios pequeños en las condiciones de operación [3,11,15,16]. Además, debido a la alta exotermicidad de estas reacciones, la relación de diámetro de tubo a partícula ( $d_t/d_p$ ) empleada en este tipo de reactores es menor a 8. El manejo de valores bajos de  $d_t/d_p$  favorece la transferencia del calor generado por la oxidación selectiva pero esencialmente las oxidaciones totales, sin embargo, esto también genera perfiles de fracción vacía apreciables y como consecuencia perfiles de velocidad en el interior del lecho empacado, que tienen una influencia importante en el transporte de calor y masa [4,9]. Por lo tanto, la consideración de la hidrodinámica en el modelado de un reactor de lecho empacado a nivel industrial es esencial para describir observaciones en presencia [12,17,18] y en ausencia de reacción [19,20].

En los últimos 66 años, diversas publicaciones han evaluado la incorporación de la hidrodinámica en los estudios de transferencia de calor y reacción en lechos empacados con baja relación de  $d_t/d_p$  a diferentes escalas [4,8,9,12,17,21-24]. Por un lado, la dinámica de fluidos computacional (CFD, siglas en inglés) se utiliza como una herramienta para describir en dos o tres dimensiones la distribución espacial del campo de velocidad, temperatura y concentración a lo largo de un lecho empacado [22,23], sin embargo, las longitudes de los reactores de lecho empacado descritos con CFD, no alcanzan las dimensiones industriales, ya que estas dimensiones exigen mayor tiempo de computo [20,22,25,26]. Por otro lado, esta situación requiere del uso de modelos aproximados efectivos [27-33], que se basan en datos experimentales y en los trabajos de Darcy [34], Forchheimer [35] y Brinkman [36], para evaluar los perfiles de velocidad de un lecho empacado. El modelo aproximado normalmente utilizado es la ecuación de Navier Stokes acoplado los términos de Darcy y Forchheimer (NSDF), que consideran las interacciones entre el fluido y el sólido [9,12,19]. Este modelo hidrodinámico considera el medio como pseudo-continuo y los términos promediados de velocidad y de presión son remplazados por términos locales, y la distribución de la fracción vacía debido a la baja relación de  $d_t/d_p$  se considera por medio de una ecuación empírica [27,37]. A la fecha, este modelo es capaz de predecir adecuadamente observaciones de velocidad en lechos empacados finitos con una relación de  $d_t/d_p$  menor a 8, sin embargo, estas ecuaciones solo han sido capaces de describir el sistema donde sus parámetros fueron determinados [28,30], y cuando este modelo es acoplado a un modelo pseudo heterogéneo para describir perfiles de temperatura y concentración en un reactor de lecho empacado industrial, la solución numérica requiere un tiempo de computo considerable [9,12,14].

Por otro lado, el etileno se considera como uno de los compuestos químicos más importantes en la industria petroquímica, ya que se utiliza como materia prima para la producción de polietileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, etilbenceno, alcohol etílico y acetato de vinilo [39]. En 2014, la capacidad mundial de producción de etileno fue de más de 146 millones de toneladas por año, y de acuerdo a la revista “*Oil & Gas Journal*” los suministros de etileno deben ser superiores a 160 millones de toneladas en 2020. Estados Unidos y China tienen la mayor infraestructura de producción de etileno, con una capacidad de 28.12 millones de ton/año y 13.78 millones de ton/año, respectivamente. Según el anuario estadístico de PEMEX, en 2014 la producción de etileno fue 0.99 millones de toneladas en ese mismo año [40,41]. La deshidrogenación oxidativa (DHO) de

etano es una de las alternativas más prometedoras para la producción de etileno desde el punto de vista ambiental y económico debido a que este proceso catalítico además de ser exotérmico y de no estar limitado termodinámicamente ofrece, con el uso de un catalizador adecuado, un funcionamiento a temperaturas moderadas por debajo de los 500°C, con lo cual el ahorro energético es apreciable, a diferencia de los procesos actuales de producción de etileno, tales como el craqueo térmico con vapor (pirólisis) de diversas corrientes de hidrocarburos, particularmente de gasóleo, nafta, gas licuado de petróleo y gas natural, que se lleva a cabo a altas temperaturas (entre 800 y 900 °C) y el craqueo catalítico de fluidos a partir de gasóleos [42]. Aunque, a nivel mundial no existe una planta piloto para la producción de etileno vía DHO de etano, esta tecnología ha sido considerada por varios grupos de investigación como una tecnología prometedora para producir etileno [43,44]. No obstante, aún existen algunos retos que superar con la finalidad de comercializar el proceso catalítico de DHO a etano. Los principales retos son: por un lado, diseñar un catalizador activo y selectivo a la formación de etileno minimizando los productos de oxidación y, por otro lado, diseñar una tecnología óptima para este proceso cuyo componente esencial es el reactor [42]. En este sentido, uno de los catalizadores más prometedores para la DHO de etano es el óxido mixto multimetalico con base en Mo, V, Te y Nb (MoVTeNbO) en vista de su alta conversión de etano y selectividad hacia etileno [45,46]. Debido a la exotermicidad de la reacción de DHO, el reactor catalítico de lecho empacado con enfriamiento en la pared con una baja relación de  $d_t/d_p$  es propuesto como una opción comercial viable. Algunos investigadores han considerado este reactor para simular el posible comportamiento de la DHO en diferentes sistemas catalíticos, incluyendo la formulación de MoVTeNbO [14,39,47]. Sin embargo, estos estudios son cuestionables, ya que en el modelado utilizan cinéticas poco confiables y desprecian el efecto de la baja relación de  $d_t/d_p$  en el campo de velocidad y por lo tanto en el transporte de calor y masa.

## 1.2 Planteamiento del problema

Actualmente es claro que el proponer un modelo adecuado, que considere los distintos fenómenos catalíticos y de transporte de momento, calor y masa, es clave para llevar a cabo el diseño eficiente de un reactor de lecho empacado con enfriamiento en la pared utilizado para llevar a cabo reacciones altamente exotérmicas. Además, si el modelo es capaz de describir observaciones experimentales, la aplicación de este en los procesos de optimización o sistemas de control es

factible en unidades ya existentes. Particularmente, la incorporación de la hidrodinámica en los estudios de transferencia de calor y reacción es importante en el modelado de esta clase de reactores como se ha descrito anteriormente. Los modelos aproximados se consideran como una alternativa viable, con respecto a los estudios realizados con CFD, para describir los perfiles de velocidad desarrollados en el interior de un lecho empacado, sin embargo estos modelos, que se basan en la ecuación de Navier Stokes acoplada a los términos de Darcy y Forchheimer, aun presentan algunas incertidumbres relacionadas con la estructura del modelo y sus predicciones. Primero, la magnitud de la velocidad axial intersticial en la región cercana a la pared, donde la fracción vacía es cercana a la unidad, ha sido generalmente sobrestimada [29,31]. Dos aproximaciones han sido propuestas para resolver este problema: la inclusión de una viscosidad efectiva en lugar de la viscosidad del fluido en el término viscoso de la ecuación de Navier Stokes, siguiendo la aproximación de Brinkman [36] y la reestimación de los parámetros hidrodinámicos, considerados en los términos de Darcy y Forchheimer, que consideran el efecto de la estructura del lecho como una resistencia al flujo ocasionada por los fenómenos viscosos e inerciales relacionados con los esfuerzos de corte presentes en la superficie sólida de las partículas [33]. Segundo, el papel de la ecuación de Navier Stokes y los términos de Darcy y Forchheimer en el modelo hidrodinámico cuando describen los perfiles de velocidad en un reactor de lecho empacado no han sido analizados con mayor profundidad, y por lo tanto no se tiene claro cuáles son los términos que deberían utilizarse para describir los perfiles de velocidad en las diferentes regiones del lecho, es decir cuáles son los fenómenos que son predominantes a partir de las características propias de cada región del lecho, i.e. la fracción vacía, la caída de presión, etc.

Con base en lo expuesto anteriormente, en esta propuesta de investigación doctoral se utiliza el modelado como herramienta para describir el efecto de la hidrodinámica en los estudios de transferencia de calor y en el modelo de un reactor de lecho empacado con enfriamiento en la pared con baja relación de  $d_t/d_p$  para reacciones altamente exotérmicas a escala industrial, que opera de manera no isotérmica y no adiabática. Para esto, se propone el desarrollo de un modelo hidrodinámico aproximado que considere los distintos mecanismos de transporte y que sea capaz de describir los perfiles de velocidad en lechos empacados con baja relación de  $d_t/d_p$ . Este modelo se acopla al modelo de transporte de calor junto con observaciones experimentales en ausencia de reacción para estimar los parámetros de transporte de calor correspondientes. Finalmente, el

modelo hidrodinámico propuesto y los parámetros estimados serán acoplados al modelo del reactor que considera los distintos fenómenos de transferencia de momento, calor y masa en el estado estacionario para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno en un catalizador multimetalico de óxido mixto (MoVTeNbO).

### **1.3 Hipótesis**

Un modelo hidrodinámico aproximado, que considere los distintos fenómenos viscosos e inerciales en cada región del lecho, permitirá describir los perfiles de velocidad axiales desarrollados en el interior de un lecho empacado y evaluar el efecto de la hidrodinámica en los distintos fenómenos de transferencia de calor en ausencia y presencia de reacción en un reactor industrial, con enfriamiento en la pared con baja relación de  $d_t/d_p$  que opera de manera no isotérmica y no adiabática, para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno sobre un catalizador multimetalico (MoVTeNbO).

### **1.4 Objetivos**

#### **1.4.1 General**

Evaluar el comportamiento de la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno sobre un catalizador multimetalico en un reactor industrial de lecho empacado con calentamiento en la pared considerando el efecto de la hidrodinámica mediante un modelo aproximado.

#### **1.4.2 Particulares**

- Desarrollar un modelo hidrodinámico aproximado para describir los perfiles de velocidad en dos regiones del lecho empacado; la región central descrita por los términos de Darcy y Forchheimer y la región cercana a la pared descrita por la ecuación de Navier Stokes basada en una viscosidad efectiva.

- Caracterizar la transferencia de calor en ausencia de reacción estimando los parámetros de transporte de calor,  $k_{effz}$ ,  $k_{effr}$  y  $h_w$  en un reactor de lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p=3.0$ , considerando la hidrodinámica.
- Estudiar el comportamiento del reactor de lecho empacado en estado estacionario considerando el efecto de la hidrodinámica, los fenómenos cinéticos y el transporte de calor y masa tanto en la conversión de etano como en la producción de etileno.

## 1.5 Organización de la tesis

La tesis se estructura en cinco capítulos, a continuación se presenta una breve descripción de su contenido.

- **Capítulo 1:** En este capítulo se presenta una introducción general, en la que se destaca la importancia de considerar el efecto de la hidrodinámica en el modelado de un reactor de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ , las diferentes metodologías para incorporar este fenómeno en el modelo del reactor y la problemática asociada. A su vez, también se presenta la DHO de etano como una alternativa para producir etileno. Como resultado de lo anterior, se establece la hipótesis y los objetivos de este trabajo.
- **Capítulo 2:** Este capítulo trata acerca del desarrollo de un modelo hidrodinámico propuesto basado en el análisis de los fenómenos involucrados en dos regiones del lecho; la región central y la región cercana a la pared. Se comparan los perfiles de velocidad obtenidos con el modelo propuesto y con el modelo de Navier Stokes para tres sistemas que presentan bajas relaciones de  $d_t/d_p$ . Además estas predicciones se comparan con datos experimentales de velocidad para dos sistemas.
- **Capítulo 3:** En este capítulo se desarrolla un estudio del transporte de calor en un lecho empacado a nivel industrial en ausencia de reacción. Este estudio permitió estimar los parámetros de transporte de calor,  $k_{effz}$ ,  $k_{effr}$  y  $h_w$  considerando el efecto de la hidrodinámica mediante ambos modelos hidrodinámicos; el modelo convencional y el modelo aproximado propuesto, los cuales son utilizados en la simulación del reactor industrial.
- **Capítulo 4:** Este capítulo trata sobre el modelado de un reactor de lecho empacado a nivel industrial con baja relación de  $d_t/d_p$  para investigar la reacción de DHO de etano a etileno.

Se realiza un análisis de sensibilidad paramétrica poniendo especial atención en la formación de puntos calientes debido a la exotermicidad de las reacciones involucradas, especialmente las reacciones de oxidación total.

- **Capítulo 5:** En este capítulo se presentan las conclusiones, destacando lo que se ha logrado en este trabajo y se presentan recomendaciones para el trabajo futuro con la finalidad de ampliar el alcance de este trabajo.

---

## CAPÍTULO 2

---

# HIDRODINÁMICA

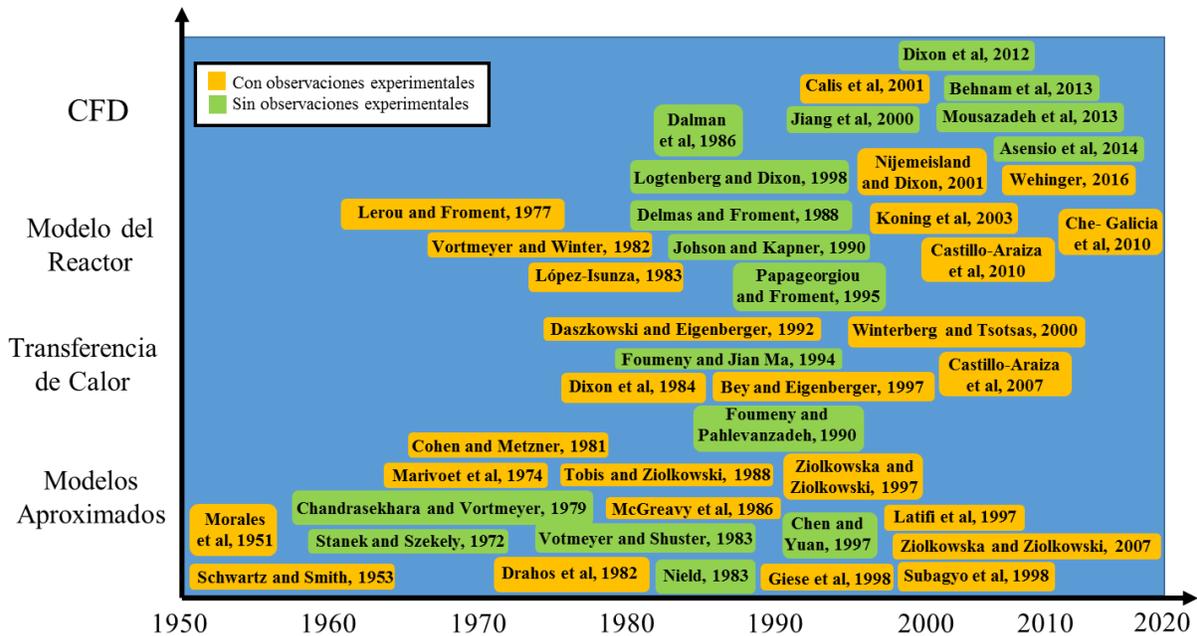
## 2.1 Introducción

Los reactores catalíticos de lecho fijo se consideran como una de las tecnologías con mayor aplicación en la síntesis a gran escala de compuestos químicos básicos e intermediarios, por ejemplo, en la industria química básica se utilizan en la síntesis de amonio, ácido sulfúrico, etileno y metanol, entre otros, y en la industria petroquímica se utilizan en la síntesis del óxido de etileno, butadieno, anhídrido ftálico, entre otros compuestos [13]. La mayoría de las reacciones de oxidación selectiva que tienen lugar en los reactores catalíticos de lecho fijo se caracterizan por ser altamente exotérmicas, por lo tanto estos sistemas se operan en forma no isotérmica y no adiabática. Un gran número de publicaciones han considerado en el modelado de este tipo de reactores que la velocidad del fluido es uniforme a lo largo del radio del lecho empacado (flujo pistón) [2,39,50-52]. No obstante, en los últimos años se ha visto la necesidad de incluir el efecto de la hidrodinámica en el modelo reactor [4,9,12,14], debido a que estos reactores manejan una relación de  $d_t/d_p < 8$ , generando variaciones en la fracción vacía dentro del lecho y perfiles de velocidad, que a su vez son esenciales para describir el comportamiento del reactor. Por lo tanto, desde mediados del siglo pasado, en diversos trabajos teóricos y experimentales se han desarrollado modelos que consideran la hidrodinámica en reactores de lecho fijo. Por ello, el objetivo de este capítulo es describir la hidrodinámica presente en un reactor de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p < 8$  mediante el desarrollo de un modelo hidrodinámico aproximado basado en el desacoplamiento de los fenómenos que ocurren en dos regiones del lecho empacado.

En la sección 2.2 se presentan los antecedentes sobre los principales estudios hidrodinámicos en lechos empacados que manejan una relación de  $d_t/d_p$  menor a 8. En la sección 2.3 se describe el modelo hidrodinámico convencional mayormente utilizado en la descripción de los perfiles de velocidad en un lecho empacado, la ecuación de Navier Stokes acoplada los términos de Darcy y Forchheimer. En la sección 2.4 se presenta el modelo hidrodinámico aproximado propuesto en este trabajo, donde se describe la base teórica para el desarrollo del mismo y el algoritmo de solución. En la sección 2.5 se presentan los resultados de este capítulo, incluyendo la comparación de las predicciones de los modelos hidrodinámicos y las observaciones experimentales reportadas en la literatura. Por último en la sección 2.6 se describen las principales conclusiones sobre el estudio hidrodinámico en un lecho empacado con una baja relación de  $d_t/d_p$ .

## **2.2 Antecedentes hidrodinámicos**

En la Figura 2.1 se muestra una recopilación de los principales trabajos reportados en la literatura desde los últimos 60 años acerca de los diferentes enfoques de estudiar la hidrodinámica en lechos empacados y su incorporación en el estudio de la transferencia de calor y en el modelado del reactor. Los primeros estudios [53,54] trataron sobre la determinación experimental de los perfiles de velocidad, y desarrollar los primeros modelos para describir estos perfiles, conocidos como modelos aproximados [56-60]. En los siguientes años, surgieron trabajos que consideraban el efecto de la hidrodinámica en los estudios de la transferencia de calor en ausencia de reacción [19,28,92] y cuando se considera la reacción en el modelo del reactor [4,12,14,62]. A partir de los años 80s, en correspondencia con el avance tecnológico del potencial de las computadoras, surgió la posibilidad de esquematizar en 2D y 3D un lecho empacado de manera digital y así resolver de manera simultánea las ecuaciones de movimiento, calor y masa, obteniendo perfiles locales de velocidad, temperatura y concentración con la finalidad de mejorar la descripción de los diferentes fenómenos involucrados en este tipo de sistemas [22,24,25,70].



**Figura 2.1** Esquema que muestra la evolución de los estudios acerca de los diferentes enfoques de estudiar la hidrodinámica en lechos empacados y su incorporación en el estudio de la transferencia de calor y en el modelado del reactor en los últimos 60 años.

Morales y col., en 1951 [21] realizaron uno de los primeros estudios en determinar experimentalmente la distribución radial de los perfiles de velocidad en un lecho empacado con esferas utilizando un anemómetro. A pesar de los problemas propios del método experimental, los resultados muestran oscilaciones en el perfil de velocidad en la zona central y cercana a la pared del lecho empacado. Además, estos perfiles se incorporan en un modelo homogéneo de transferencia de calor para determinar la conductividad efectiva radial. Los autores resaltan la importancia de considerar la hidrodinámica en los estudios de transferencia de calor en un lecho empacado con esferas. Schwartz y Smith en 1953 [55] propusieron un modelo para determinar el perfil de velocidad en el interior de este lecho. Para ello consideran al lecho como un conjunto de tubos, el modelo se validó con datos experimentales, sin embargo, los resultados muestran únicamente un pico de velocidad a un diámetro de partícula de distancia de la pared como resultado de considerar una fracción vacía constante hasta una distancia mínima de dos diámetros de partícula de la pared. Los autores concluyen que al disminuir el valor de la relación de  $d_t/d_p$ , la velocidad máxima se incrementa hasta un 100% con respecto a la velocidad de entrada del lecho.

Por otro lado, algunos trabajos desarrollaron modelos aproximados a partir del concepto de dividir radialmente en dos o tres regiones al lecho empacado. Por ejemplo, Cohen y Metzner en 1981 [56] propusieron un modelo que divide al lecho empacado en tres regiones, la región de la pared que se extiende a un diámetro de partícula de distancia de la pared, la región de transición donde se ubican las mayores oscilaciones de los valores de la fracción vacía y la región del centro del lecho donde la fracción vacía es constante. A pesar de considerar el efecto de pared en el modelo propuesto y a su vez validarlo con datos experimentales de flux de masa a diferentes valores de  $d_t/d_p$ , algunos parámetros son arbitrariamente seleccionados sin considerar una base teórica sólida. Nield en 1983 [57] propuso un modelo que divide al lecho empacado en tres regiones, la región de la pared, la región de transición y la región del centro del lecho. A pesar de que la solución del modelo propuesto es analítica, el modelo está en función de algunos parámetros que no se definen, aunado al hecho de que no se muestra alguna comparación de los resultados de este modelo con experimentos o con perfiles de velocidad obtenidos con otros modelos.

McGreavy y col., en 1986 [58] proponen un modelo hidrodinámico que divide al lecho empacado en dos regiones, la región de la pared y la región del centro del lecho. El modelo propuesto considera el efecto de la presión y los efectos de arrastre debidos a las superficies de las partículas en la región cercana a la pared. A pesar de que los autores presentan datos experimentales de velocidad obtenidos con un anemómetro, el estudio no precisa el espesor de la región cercana a la pared, y el modelo contiene algunos parámetros que están en función de este valor; solo se menciona que este parámetro se encuentra entre dos a tres diámetros de partícula de distancia a la pared. Ziolkowska y Ziolkowski en 1993 y 2007 [59,60] proponen un modelo hidrodinámico que divide al lecho empacado en dos regiones, la región de la pared y la región del centro del lecho. El modelo está basado en considerar un perfil de la viscosidad efectiva en la región cercana a la pared. Presentan datos experimentales de la fracción vacía y de velocidad a diferentes  $Re_p$  y relaciones de  $d_t/d_p$ . A pesar de las buenas predicciones, la obtención del perfil de la viscosidad efectiva depende de la estimación de varias constantes a partir de los datos experimentales. Además, los autores consideran que el dominio de la región cercana a la pared es de cinco diámetros de partícula, es decir, el modelo se desarrolla a partir de experimentos con una relación de  $d_t/d_p > 10$ , sin mencionar que el modelo puede ser factible para sistemas con una  $d_t/d_p < 10$ . Subagyo y col., en 1998 [32] proponen un modelo hidrodinámico que divide al lecho empacado en dos regiones, la región de la

pared y la región del centro del lecho, el punto radial que divide a estas regiones es donde se ubica un valor de la fracción vacía de 0.5. El modelo se basa en considerar al sistema en continuo y semicontinuo. Las predicciones del modelo se comparan con datos experimentales y otras aproximaciones hidrodinámicas, sin embargo el modelo que describe la región cercana a la pared no considera la caída de presión y una viscosidad efectiva propias de esa región.

Otros estudios se enfocaron únicamente en analizar los fenómenos que ocurren en la zona cercana a la pared. Uno de ellos fue el realizado por Tobis y Ziolkowski en 1988 [28], cuyo objetivo fue analizar los mecanismos de transferencia de calor que ocurren dentro de una pequeña película adherida a la pared de un lecho empacado. Para ello, los autores desarrollaron un modelo hidrodinámico que considera el efecto de los esfuerzos generados por las superficies de las partículas que se encuentran en esa región así como los esfuerzos generados por la pared del tubo en la caída de presión, basados en el concepto de viscosidad efectiva, obteniendo una expresión para evaluar el perfil de velocidad y el espesor de la película. A pesar de que el modelo es sencillo de evaluar, el estudio no precisa la obtención de algunos parámetros como la fracción vacía promedio en esta región, así como la viscosidad turbulenta. Otro trabajo fue el desarrollado por Cheng y Yuan en 1997 [30], los autores propusieron un modelo hidrodinámico a partir de considerar al lecho como un conjunto de tubos con propiedades diferentes. Estos autores analizaron los mecanismos de transporte de momento que ocurren en la región cercana a la pared, el incremento del flujo debido a la mínima resistencia de las superficies de las partículas así como los esfuerzos generados por la pared del tubo, señalando que el efecto de la pared se extiende a lo largo del radio del tubo mediante el concepto del diámetro de tubo efectivo. A pesar de que la solución del modelo es simple, las predicciones del modelo propuesto al compararse con las predicciones obtenidas con Navier Stokes Brinkman resultan en una diferencia notable, indicando que el modelo presenta algunas inconsistencias en su concepción.

En varios trabajos de Vortmeyer y col. (1979, 1982, 1983) [61,62,63] se utiliza la ecuación de Navier Stokes-Brinkman para determinar los perfiles de velocidad tomando en cuenta una variación de la fracción vacía en la zona cercana a la pared. Otros autores han acoplado este modelo hidrodinámico en estudios con reacción [4,62] y sin reacción [64,65,66]. Sin embargo son pocos los estudios que incluyen alguna comparación con observaciones experimentales [29,31,64,67].

La Dinámica de fluidos computacional (CFD) es un campo de rápido crecimiento enfocado esencialmente en el estudio del flujo de fluidos, la transferencia de calor y masa en diferentes ramas de la ingeniería. Harris y col., en 1996 [68] publicó una revisión acerca de las capacidades de CFD en el campo de la ingeniería de reacciones químicas. Los primeros estudios que utilizan CFD en el análisis de la transferencia de calor en lechos empacados fueron hechos por Lloyd y Boehm (1994) [69] y Dalman y col. (1984a,b, 1986a,b) [70,71,72,73]. Sin embargo, estos estudios fueron limitados a geometrías simplificadas en dos dimensiones. La descripción en tres dimensiones de la hidrodinámica y la transferencia de calor en lechos empacados con  $d_t/d_p < 8$  fue a partir de los trabajos realizados por Logtenberg y Dixon (1998) [25]. Algunos autores han modelado únicamente la hidrodinámica y la transferencia de calor en ausencia de reacción [20,22], sin embargo son pocos los estudios que incluyen alguna reacción catalítica en el modelado [24,74]. A pesar de las ventajas que conlleva el uso de CFD, como una herramienta para entender los diferentes mecanismos de transporte que se presentan en un lecho empacado, existen algunas limitaciones cuando se utiliza en sistemas a nivel industrial, que consideran reacciones altamente exotérmicas. El problema radica esencialmente en el tiempo de cómputo requerido cuando el objetivo es diseñar, controlar u optimizar este tipo de reactores a este nivel. Como se comentó, son pocos los trabajos que han utilizado CFD para modelar reacciones catalíticas en lechos empacados [24,74]. Por ejemplo, Mouzadeh y col., (2013) [74] estudio la oxidación de etileno en un reactor descrito en dos dimensiones mediante CFD. Este estudio incorpora todos los mecanismos de transporte y la reacción, sin embargo el sistema modelado maneja una longitud de un metro y se ha reportado que a nivel industrial para esta reacción la longitud del reactor es alrededor de diez metros. Además, la simulación fue resuelta evitando los puntos de contacto entre las partículas. En este sentido, existen algunos trabajos que reportan diferentes métodos para resolver los puntos de contacto y así evitar problemas de convergencia. Estos métodos son: reducción global del tamaño de esferas, la inserción de puentes entre las partículas y la pared del tubo y entre las mismas partículas. Wehinger y col., (2016) [24] es uno de los trabajos en CFD que incluye diferentes casos a resolver como son: la hidrodinámica, la transferencia de calor sin reacción y el reformado seco de metano en un reactor catalítico de lecho empacado. En ese estudio se aplicaron los métodos de tratamiento de puntos de contacto mostrando buenos resultados, sin embargo los autores identifican que a mayores flujos el método de reducción global de las partículas sobreestima los resultados de

la transferencia de calor por convección. Además, la principal limitación del método de los puentes se relaciona con el uso de una conductividad térmica para los puentes y que a su vez actúa como un factor de ajuste. Por otro lado, los trabajos de Dixon y col., [20,22,25,26] se han enfocado en elucidar el impacto de la hidrodinámica en el transporte de calor mediante la descripción en tres dimensiones del lecho empacado con CFD, incluyendo el desarrollo de algunas metodologías para resolver el problema de la convergencia de la solución debido a los puntos de contacto entre las partículas, sin embargo la mayoría de sus resultados fueron obtenidos para lechos empacados con longitudes menores a las utilizadas en la industria.

En conclusión, CFD es una herramienta con un sin número de aplicaciones en el campo de la ingeniería química que permite entender de manera detallada algunos de los fenómenos que ocurren en algunos sistemas, sin embargo, aún no se ha logrado aplicar al modelado de reactores de lecho empacado a nivel industrial debido a los esfuerzos de computo requeridos para resolver tales sistemas.

### 2.3 La ecuación de Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer.

La mayoría de los estudios que se enfocan en describir los perfiles de velocidad que se tienen en el interior de un lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  que se opera a un  $Re_p$  que se utiliza en la industria, hacen uso de las ecuaciones de Navier-Stokes acopladas a los términos de Darcy y Forchheimer (NSDF). NSDF considera al lecho empacado como un medio pseudo continuo aunque el sistema experimental contiene dos fases: un sólido y un fluido. El fluido es newtoniano e incompresible y la condición de no deslizamiento se aplica en la pared del tubo. La componente de velocidad radial se desprecia en este modelo hidrodinámico debido a la incertidumbre que hay sobre el valor de la caída de presión radial en un lecho empacado, que aparente ser un valor insignificante. En este sentido, las ecuaciones de Navier Stokes acopladas a los términos de Darcy y Forchheimer se definen de la siguiente forma:

$$\rho_f \left[ \varepsilon \frac{\partial v_z}{\partial t} + \varepsilon^2 v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu_{\text{eff}} \nabla^2 \varepsilon v_z - \left( \frac{\mu_f}{K} \varepsilon v_z + \frac{\rho_f}{K_z} \varepsilon^2 v_z^2 \right) + \varepsilon \rho_f g_z \quad (2.1)$$

Las correspondientes condiciones de frontera y la condición inicial son:

$$t = 0 \quad v_z = v_{zss} \quad (2.2)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad (2.3)$$

$$r = Rt \quad v_z = 0 \quad (2.4)$$

$$z = 0 \quad v_z = v_{z0} \quad (2.5)$$

$$z = L \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2.6)$$

donde  $v_z$  es la velocidad axial intersticial,  $r$  y  $z$  son las variables relacionadas con la posición radial y axial en el lecho, respectivamente;  $\varepsilon$  es la fracción vacía pseudo local;  $p_z$  es la presión axial;  $\mu_{\text{eff}}$  es la viscosidad efectiva;  $g_z$  es la componente axial de la gravedad;  $v_0$  es la velocidad promedio a la entrada del reactor;  $v_{zss}$  es la componente axial de la velocidad en estado estacionario. El lado izquierdo de la Ecuación (2.1) contiene el término convectivo que consideran las resistencias inerciales debido a las interacciones fluido-fluido. El primer término del lado derecho considera el cambio en la caída de presión dentro del lecho, un término normalmente obtenido experimentalmente o calculado con una correlación específica para la caída de presión [33,49,61]; el segundo término considera esencialmente la disipación viscosa debido a las interacciones fluido-fluido y se expresa por medio de la modificación de Brinkman [36] en el término viscoso de la ecuación de Navier-Stokes con la finalidad de incluir el efecto del sólido en la región cercana a la pared, este efecto se incluye en la viscosidad efectiva ( $\mu_{\text{eff}}$ ) que reemplaza la viscosidad dinámica del fluido y se estima a partir de datos experimentales de velocidad [36]. El tercer y cuarto termino corresponden a los términos de Darcy (viscoso) y Forchheimer (inercial), respectivamente, estos términos consideran las interacciones sólido-fluido en el centro del lecho empacado. Es importante señalar que los términos de Darcy y Forchheimer están contenidos en la ecuación de Ergun [48]. Por lo tanto, los parámetros de permeabilidad en el lecho empacado,  $K$  y  $K_z$ , son definidos como:

$$K = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{\alpha(1-\varepsilon)^2} \quad (2.7)$$

$$K_z = \frac{\varepsilon^3 d_p}{\beta(1-\varepsilon)} \quad (2.8)$$

Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  se relacionan con las contribuciones viscosas e inerciales entre el sólido y el fluido, respectivamente. Ergun [48] propuso los valores originales ( $\alpha=150$  y  $\beta=1.75$ ) y han sido empleados en lechos empacados infinitos,  $d_t/d_p \gg 8$ . Sin embargo, estos valores quizá no sean adecuados para lechos empacados finitos donde,  $d_t/d_p < 8$  [33,49], por lo tanto, estas constantes  $\alpha$  y  $\beta$  normalmente se estiman mediante datos experimentales de caída de presión o de velocidad intersticial.

### 2.3.1 Perfil de fracción vacía.

El perfil de fracción vacía radial se determina por la ecuación reportada por De Klerk [37], que considera dos regiones a lo largo del radio del tubo: una cerca de la pared del tubo, y la otra cercana al centro del lecho, estas regiones se describe con las siguientes ecuaciones:

Región cercana a la pared:

$$\varepsilon(\kappa)|_{WR} = 2.14\kappa^2 - 2.53\kappa + 1 \quad \text{para } \kappa < 0.637 \quad (2.9)$$

Región central del lecho:

$$\varepsilon(\kappa)|_{CR} = 0.36 + \{0.29e^{-0.6\kappa} \cos[2.3\pi(\kappa - 0.16)]\} + 0.15e^{-0.9\kappa} \quad \text{para } \kappa > 0.637 \quad (2.10)$$

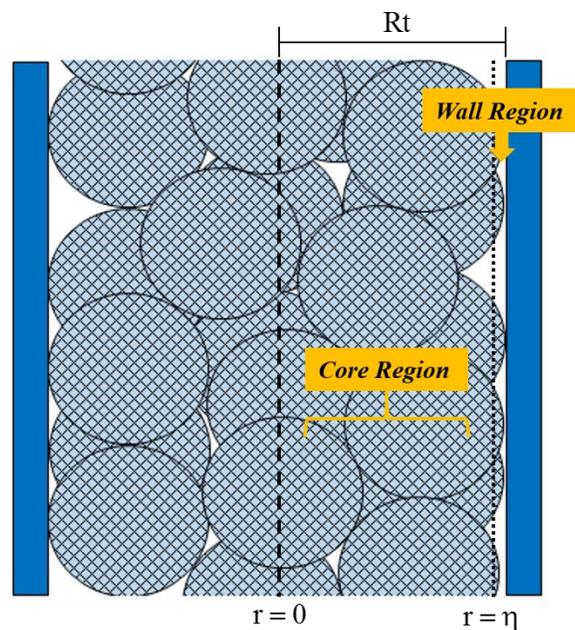
donde:

$$\kappa = \frac{R_t - r}{d_p} \quad (2.11)$$

## 2.4 Modelo hidrodinámico aproximado

El modelo hidrodinámico aproximado (MHA) describe los perfiles de velocidad en dos zonas radiales del lecho empacado: la región central y la región cercana a la pared, como se observa en la Figura 2.2. La región central se extiende en dirección radial desde el centro del lecho hasta un

punto donde la velocidad máxima intersticial se ubica, denotado por el símbolo  $\eta$ , en esta región, se supone que los mecanismos viscosos e inerciales se deben a la interacción entre el fluido y el sólido empacado en el lecho ( $\varepsilon < 0.8$ ). La distancia radial remanente que parte desde  $\eta$  hasta la pared del lecho corresponde a lo que es denominado en el modelo como la región cercana a la pared. Esta región coincide con una capa límite aproximada donde se presenta una compleja interacción entre los esfuerzos de corte, las fuerzas inerciales y los mecanismos de turbulencia ( $\varepsilon > 0.8$ ). Las ecuaciones que describen estas dos zonas se presentan en las siguientes secciones, y un análisis fenomenológico desde el punto de vista matemático que justifica las suposiciones del MHA se presentan en los Apéndices A y B.



**Figura 2.2** Esquema de las dos zonas radiales del lecho empacado: la región central y la región cercana a la pared.

### 2.4.1 Región Central

Para desarrollar el modelo que describe los perfiles de velocidad en la región central del lecho es necesario analizar la contribución en el transporte de cantidad de movimiento de los diferentes mecanismos viscosos e inerciales que ocurren en esta región. En el Apéndice A se presenta un análisis fenomenológico de los distintos términos que se consideran en la ecuación de NSDF, donde se identifica que el transporte de cantidad de movimiento convectivo y el transporte de cantidad de

movimiento viscoso debidos a las interacciones fluido-fluido tienen una menor contribución con respecto a las fuerzas inerciales y viscosas debidas a las interacciones sólido-fluido que se consideran en el modelo con los términos de Darcy y Forchheimer. Por lo tanto, el modelo en la región central del lecho está dada por la siguiente ecuación, en lugar de la Ecuación (2.1):

$$0 = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} - \left[ \frac{\mu_f}{K} \varepsilon v_z^{CR} + \frac{\rho_f}{K_z} \varepsilon^2 (v_z^{CR})^2 \right] + \varepsilon \rho_f g_z \quad \text{para } (0 < r < \eta) \quad (2.12)$$

En esta ecuación solo se consideran los términos que están relacionados con las interacciones solido-fluido, caída de presión y términos de Darcy y Forchheimer. Los términos de Darcy y Forchheimer se basan en la consideración de las pérdidas de energía por fricción del fluido debido a las partículas sólidas presentes en el lecho. Estas pérdidas friccionales se relacionan con las resistencias viscosas a flujos bajos caracterizadas por una dependencia lineal de la velocidad (ecuación de Blake-Kozeny o efecto Darcy) y las resistencias inerciales a flujos altos caracterizados por la dependencia cuadrática de la velocidad (ecuación de Burke-Plummer o efecto Forchheimer). Es importante comentar que los términos de Darcy y Forchheimer son aquéllos incluidos en la ecuación de Ergun (1952) [48] para determinar la caída de presión en lechos empacados en un amplio intervalo de  $Re_p$ . Si bien esta ecuación ha sido aceptada como una buena aproximación para considerar mecanismos viscosos e inerciales en lechos infinitos se han detectado fallas en lechos finitos donde se tienen perfiles de fracción vacía como los que se tienen en el tipo de lechos empacados que se estudian en esta investigación, que se caracterizan por presentar una baja relación de  $d_t/d_p$  [49,75,76]. De esta forma, una correcta consideración de los términos de Darcy y Forchheimer ha sido esencial para predecir adecuadamente el campo de velocidad en un lecho empacado mediante la ecuación de NSDF en lechos empacados finitos [33,49].

En el MHA, la magnitud de las resistencias viscosas e inerciales se capturan en los factores de permeabilidad ( $K$  y  $K_z$ ) mediante la reestimación de los parámetros hidrodinámicos  $\alpha$  y  $\beta$ , que implícitamente toman en cuenta los parámetros geométricos del sistema estudiado: la tortuosidad del lecho empacado, el área superficial específica, las constantes de expansión y contracción, un factor de fricción y otros aspectos. Todos estos parámetros son esencialmente dominantes en la región central, una zona donde el efecto de la pared del lecho en el transporte de cantidad de movimiento se puede considerar como despreciable, ver Apéndice A. Por lo tanto, la Ecuación que

describe el perfil de velocidad en la región central del lecho, después de resolver la Ecuación (2.12) es:

$$v_z^{CR} = \frac{-1 + \sqrt{1 + \lambda}}{\varphi} \quad \text{para } (0 < r < \eta) \quad (2.13)$$

donde:

$$\lambda = 4\varepsilon \frac{\rho_f}{\mu_f^2} \left( \frac{K^2}{K_z} \right) \left( \frac{\Delta p_z}{L} + \rho_f g_z \right) \quad (2.14)$$

$$\varphi = 2\varepsilon \frac{\rho_f}{\mu_f} \left( \frac{K}{K_z} \right) \quad (2.15)$$

donde  $L$  es la longitud del lecho empacado;  $\Delta p_z$  es la caída de presión axial total;  $\mu_f$  y  $\rho_f$  son la viscosidad dinámica y la densidad de algún fluido en específico, respectivamente;  $\varepsilon$  es la fracción vacía pseudo local y  $d_p$  es el diámetro de partícula. La caída de presión es una función de la permeabilidad del lecho empacado, la velocidad y las propiedades físicas del fluido, y  $\Delta p_z/L$  se obtiene mediante observaciones experimentales o utilizando una correlación para evaluar la caída de presión reportada en la literatura [48].  $K$  y  $K_z$ , dadas por las ecuaciones (2.7) y (2.8), capturan todas las características físicas observadas en un lecho empacado finito. Como se mencionó anteriormente,  $\alpha$  y  $\beta$  en  $K$  y  $K_z$  son estimados utilizando observaciones experimentales. En este modelo, se considera que la fracción vacía radial es únicamente una función de la posición radial y se determina por medio de la expresión reportada por De Klerk [37], presentada en la sección 2.3.1.

## 2.4.2 Región cercana a la pared

Los perfiles de velocidad desarrollados en la región cercana a la pared son descritos a partir de una aproximación de la capa límite. En esta región, las partículas sólidas ofrecen una menor resistencia al paso del fluido ( $\varepsilon > 0.8$ ), formando canales de flujo mayores que en la región central; sin embargo, existe una compleja interacción entre las fuerzas viscosas generadas por la presencia de la pared del tubo y las partículas en esta región, y los posibles fenómenos inerciales debidos a interacciones fluido-fluido. Además, los fenómenos de turbulencia,

causados por la velocidad local en la interregion ( $r = \eta$ ) y las superficies solidas contenidas en esta región, son importantes. Por lo tanto, el modelo hidrodinámico que incluye los fenómenos descritos anteriormente es el siguiente:

$$\rho_f \varepsilon^2 v_z^{WR} \frac{\partial v_z^{WR}}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu_{\text{eff}} r \frac{\partial \varepsilon v_z^{WR}}{\partial r} \right) \quad \text{para } (\eta < r < R_t) \quad (2.16)$$

La magnitud de la componente radial de la velocidad se considera como despreciable debido a los bajos valores de la caída de presión radial [9,19,77]. Si el fenómeno inercial ocasionado por las interacciones fluido-fluido ha sido identificado como despreciable [9,19,29,31,33,49], ver Apéndices A y B, y la curvatura de la superficie del tubo se desprecia debido al pequeño espesor de la región cercana a la pared [78], ver Apéndice C, la Ecuación (2.16) resulta en:

$$\frac{1}{\delta^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu_{\text{eff}} \frac{\partial (\varepsilon v_z^{WR})}{\partial x} \right] = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} \quad \text{para } (\eta < r < R_t) \quad (2.17)$$

Una distancia adimensional se utiliza en la Ecuación (2.17) y se define como  $x = (R_t - r) / \delta$ , donde  $\delta$  es el espesor efectivo de la capa límite aproximada. El término derecho de la Ecuación (2.17) considera la caída de presión axial que toma en cuenta las resistencias friccionales causadas por los esfuerzos de corte generados por las superficies en esta región. La viscosidad efectiva, considera los fenómenos de turbulencia producidos por la presencia de los sólidos empacados en esta región. Debido a la relación entre la disipación de la energía cinética inducida por las pérdidas friccionales en las superficies y los esfuerzos de corte causados por la pared del tubo y los sólidos empacados en la región cercana a la pared, la viscosidad efectiva aumenta desde la pared del tubo hasta un punto radial donde se ubica la velocidad máxima [20,33,36,79]. Por lo tanto, como una primera aproximación para describir este parámetro, una relación lineal se utiliza [28]:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_f (1 + \theta_t x) \quad (2.18)$$

donde  $\theta_t = \mu_t / \mu_f$  es un parámetro que relaciona la viscosidad de fluido con la viscosidad turbulenta. La Ecuación (2.18) describe la dependencia radial de la viscosidad efectiva en la región cercana a la pared y es lineal, este comportamiento es similar al reportado por Ziolkowska y Ziolkowski

en 1993 y 2007 [59,60]. Al sustituir la Ecuación (2.18) en la Ecuación (2.17) se obtiene la siguiente expresión, donde se ha utilizado la siguiente variable adimensional ( $U^{WR}_z = v^{WR}_z/u_s$ ):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ (1 + \theta_t x) \frac{\partial (\varepsilon U_z^{WR})}{\partial x} \right] = - \frac{\delta^2}{\mu_f u_s} \varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} \quad (2.19)$$

Cabe mencionar que la velocidad en esta región es adimensionalizada con una velocidad promedio y es definida como  $u_s = \lambda v_{z0}$ , donde  $\lambda$  es un factor que indica el grado de aumento de la velocidad en esta región. En algunos estudios teóricos y experimentales se han reportado valores de 2-9 [28, 60], esto genera cierta incertidumbre; sin embargo el valor de este factor se evalúa a partir de las características propias del sistema, como se explicara más adelante.

En la mayoría de los estudios sobre la caída de presión en lechos empacados [80,90,108,121] se ha reportado que la velocidad promedio, la fracción vacía y los parámetros hidrodinámicos ( $\alpha$  y  $\beta$ ), caracterizan la magnitud de la caída de presión axial; sin embargo, en sistemas con una relación de  $d_t/d_p$  menores a 8, las correlaciones utilizadas para evaluar esta caída de presión han sufrido algunas modificaciones, particularmente en la predicción de los parámetros hidrodinámicos o en la forma de incluir el efecto de la fracción vacía [80,91,119,120]. En este sentido una de las propuestas de este trabajo es evaluar la caída de presión axial en la región cercana a la pared a partir de las condiciones geométricas del sistema ( $d_t$  y  $d_p$ ) y la fracción vacía bajo el concepto del diámetro de tubo efectivo que está relacionado con el término de radio hidráulico como  $d_{te} = 4R_h$ , que se define como la relación entre el volumen disponible para el flujo del fluido y el área superficial externa de las partículas y el área superficial de la pared del tubo [30]. Por lo tanto la caída de presión axial en esta región, que es función de la velocidad promedio ( $u_s$ ) y del diámetro de tubo efectivo ( $d_{te}$ ), se define como:

$$\frac{\partial p_z}{\partial z} = \frac{4}{3} f_b \frac{1}{d_{te}} \frac{\rho_f u_s^2}{2} \left[ \frac{2\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} \right] \quad (2.20)$$

donde  $f_b$  es el factor de fricción,  $L$  es la longitud del lecho empacado,  $\rho_f$  es la densidad del fluido,  $u_s$  es la velocidad promedio en la región cercana a la pared y  $\varepsilon$  es la fracción vacía pseudo local. El factor de fricción específico para esta región se define como:

$$f_b = \frac{(1-\varepsilon)}{2\varepsilon^2} \left( \frac{2}{3} \frac{\alpha}{\text{Re}_h} + \beta \right) \quad (2.21)$$

Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  se relacionan con las contribuciones viscosas e inerciales entre el sólido y el gas, respectivamente.  $\text{Re}_h$  es el número de Reynolds basado en el diámetro de tubo efectivo ( $\text{Re}_h = dt_e u_s \rho_f / \mu_f$ ). El efecto de la pared se considera a través del diámetro de tubo efectivo que incluye las características geométricas en esta región y se expresa como [30]:

$$dt_e = \frac{4 \int_0^{R_t} r \varepsilon(r) dr}{\text{Re}_t + \frac{6}{d_p} \int_0^{R_t} r [1 - \varepsilon(r)] dr} \quad (2.22)$$

donde  $R_t$  es el radio del tubo y  $d_p$  es el diámetro de partícula. Sustituyendo la Ecuación (2.21) en la Ecuación (2.20), la siguiente expresión es obtenida:

$$\left. \frac{\partial p_z}{\partial z} \right|_{\eta}^{R_t} = \frac{4}{9} \alpha \frac{\mu_f}{dt_e^2} u_s + \frac{2}{3} \beta \frac{\rho_f}{dt_e} u_s^2 \quad (2.23)$$

Por lo tanto, sustituyendo la Ecuación (2.23) en (2.19) se obtiene:

$$\frac{d}{dx} \left[ (1 + \theta_t x) \frac{d(\varepsilon U_z^{WR})}{dx} \right] = -\frac{4}{9} \varepsilon \frac{\delta^2}{dt_e^2} \left( \alpha + \frac{3}{2} \beta \text{Re}_h \right) \quad (2.24)$$

En el Apéndice A se demostró que se genera un error mínimo al no considerar la dependencia radial de la fracción vacía en el término viscoso de la ecuación de NSDF. En este sentido, en el Apéndice B se realizó un tratamiento similar a la Ecuación (2.24), donde se demuestra que al considerar constante la fracción vacía en el término diferencial se produce un error promedio pequeño (5%), por lo tanto es razonable hacer esta consideración para facilitar la solución analítica, de manera que la Ecuación (2.24) resulta en:

$$\frac{d}{dx} \left[ (1 + \theta_t x) \frac{dU_z^{WR}}{dx} \right] = -\frac{4}{9} \frac{\delta^2}{dt_e^2} \left( \alpha + \frac{3}{2} \beta \text{Re}_h \right) \quad (2.25)$$

Antes de resolver la Ecuación (2.25) cabe mencionar que la variable independiente de esta ecuación está en función del espesor de la pseudo capa límite, por lo tanto es necesario plantear tres

condiciones de frontera para resolver esta ecuación. Las dos primeras condiciones están relacionadas con la velocidad en la pared del tubo y donde se presenta un máximo de la velocidad ubicado a una distancia específica de la pared del tubo, por lo tanto es posible formular las siguientes condiciones de frontera para la Ecuación (2.25):

$$x = 0 \quad U_z^{\text{WR}} = 0 \quad (2.26)$$

$$x = 1 \quad \frac{dU_z^{\text{WR}}}{dx} = 0 \quad (2.27)$$

Primero, para integrar la Ecuación (2.25), el lado derecho de esta ecuación se agrupa en un parámetro  $\sigma$ , obteniendo:

$$\frac{dU_z^{\text{WR}}}{dx} = -\sigma \frac{x}{(1+\theta_t x)} + \frac{C_1}{(1+\theta_t x)} \quad (2.28)$$

Donde  $C_1$  es una constante de integración, que se obtiene al aplicar la Ecuación (2.27) en (2.28), resultando:

$$C_1 = \sigma = \frac{4}{9} \frac{\delta^2}{dt_e^2} \left( \alpha + \frac{3}{2} \beta \text{Re}_h \right) \quad (2.29)$$

Nuevamente se integra la Ecuación (2.28), obteniendo:

$$U_z^{\text{WR}} = -\frac{\sigma x}{\theta_t} \ln(1+\theta_t x) + \sigma \left[ \frac{(1+\theta_t x) \ln(1+\theta_t x) - (1+\theta_t x)}{\theta_t^2} \right] + \frac{C_1}{\theta_t} \ln(1+\theta_t x) + C_2 \quad (2.30)$$

Donde  $C_2$  es otra constante de integración que se evalúa a partir de la Ecuación (2.26), resultando:

$$C_2 = \frac{\sigma}{\theta_t^2} = \frac{4}{9} \frac{\delta^2}{dt_e^2} \left( \alpha + \frac{3}{2} \beta \text{Re}_h \right) \frac{1}{\theta_t^2} \quad (2.31)$$

Como se puede observar,  $C_1$  y  $C_2$  están en función de  $\delta$ , por lo tanto, esta relación se elimina cuando se formula la tercera condición de frontera a partir de la igualdad de las velocidades en el punto de intersección de las dos regiones, resultando en:

$$x = 1 \quad U_z^{\text{CR}} = U_z^{\text{WR}} \quad (2.32)$$

Donde las velocidades axiales adimensionales  $U_z^{WR}$  y  $U_z^{CR}$  se definen como  $v_z^{WR}/u_s$  y  $v_z^{CR}/u_s$ , respectivamente. Para facilitar la solución de la Ecuación (2.30), Tobis y Ziolkowsky [28] relacionan  $U_z^{WR}$  evaluada en  $x=1$  con la velocidad máxima mediante la siguiente expresión:

$$U_z^{WR} \Big|_{x=1} = U_z^{CR} \Big|_{x=1} = U_z^{max} = \frac{v_{zmax}}{u_s} = \frac{1}{\varepsilon_m} \quad (2.33)$$

El parámetro  $\varepsilon_m$  es la fracción vacía evaluada a una distancia  $d_p/2$  desde la pared del tubo y se mantiene constante; sin embargo está relacionada con la velocidad máxima mediante la velocidad promedio  $u_s$ . Por lo tanto si se sustituye la Ecuación (2.33) en (2.30) y se utilizan las ecuaciones (2.29) y (2.31), se obtiene:

$$C_1 = \frac{\theta_t^2}{\varepsilon_m \left[ (1+\theta_t) \ln(1+\theta_t) - \theta_t \right]} \quad (2.34)$$

El espesor de la pseudo capa límite se puede evaluar a partir de relacionar la Ecuación (2.34) con (2.29), obteniendo:

$$\frac{1}{\delta} = \frac{1}{dt_e} \sqrt{\frac{4}{9} \left[ \frac{(1+\theta_t) \ln(1+\theta_t) - \theta_t}{\theta_t^2} \right] \varepsilon_m \left( \alpha + \beta \frac{3}{2} Re_h \right)} \quad (2.35)$$

A partir de las definiciones de  $C_1$  y  $C_2$  utilizadas en la Ecuación (2.30), se obtiene lo siguiente:

$$U_z^{WR} = \frac{(1+\theta_t) \ln(1+\theta_t x) - \theta_t x}{\varepsilon_m \left[ (1+\theta_t) \ln(1+\theta_t) - \theta_t \right]} \quad (2.36)$$

Pero al sustituir la variable adimensional  $U_z^{WR} = v_z^{WR}/u_s$  y la Ecuación (2.33) en (2.36) se obtiene el modelo hidrodinámico que describe la distribución radial de la velocidad axial en la región cercana, a la pared descrita como:

$$v_z^{WR} = \frac{(1+\theta_t) \ln(1+\theta_t x) - \theta_t x}{(1+\theta_t) \ln(1+\theta_t) - \theta_t} v_{zmax} \quad (2.37)$$

donde la dependencia radial de la velocidad axial en la Ecuación (2.37) se observa en la coordenada adimensional,  $x = (R_t-r)/\delta$ , y  $\eta$  es el punto de intersección entre la región central y la región cercana

a la pared, ver Figura 2.2. El espesor efectivo en esta pseudo capa límite se relaciona con  $\eta$  y el radio del tubo  $R_t$ , por medio de  $\eta = R_t - \delta$ . La velocidad máxima se puede evaluar a partir del modelo de la región central mediante la Ecuación (2.33).

### 2.4.3 Algoritmo de solución para resolver el MHA

Para resolver el modelo hidrodinámico aproximado, ecuaciones (2.13) y (2.37), se necesita la descripción de un algoritmo de solución, donde se explican, las etapas necesarias para describir los perfiles de velocidad intersticiales en la región central y en la región cercana a la pared del tubo para los tres sistemas estudiados en este trabajo. El algoritmo de solución se basa en lo siguiente:

- ❖ Se propone un valor inicial de la viscosidad turbulenta, esta puede ser la viscosidad dinámica del fluido que se está estudiando.
- ❖ La expresión para evaluar el diámetro de tubo efectivo, Ecuación (2.22), se sustituye en la Ecuación (2.35) para evaluar el espesor efectivo de la pseudo capa límite mediante un método iterativo, obteniendo:

$$\frac{1}{\delta} = \left( \frac{Rt + \frac{6}{d_p \eta} \int_0^{Rt} r [1 - \varepsilon(r)] dr}{4 \int_0^{Rt} r \varepsilon(r) dr} \right) \sqrt{\frac{4 \left[ \frac{(1 + \theta_t) \ln(1 + \theta_t) - \theta_t}{\theta_t^2} \right] \varepsilon_m \left[ \alpha + \beta \frac{3}{2} \left( \frac{Rt + \frac{6}{d_p \eta} \int_0^{Rt} r [1 - \varepsilon(r)] dr}{4 \int_0^{Rt} r \varepsilon(r) dr} \right) \frac{v_{z0} \rho_f}{\mu_f} \right]}{9}} \right) \quad (2.38)$$

- ❖ El valor del diámetro de tubo efectivo calculado se utiliza para evaluar el punto de intersección entre la región central y la región cercana a la pared, mediante la expresión  $\eta = R_t - \delta$ , ver la Figura 2.2.
- ❖ Con el valor calculado del punto de intersección se puede evaluar el perfil de velocidad en la región central, mediante las ecuaciones (2.13)-(2.15). Sin embargo, para ello es necesario evaluar el término de  $\Delta p_z/L$ , mediante una correlación [80] o datos experimentales de caída de presión. Además, se debe proponer valores iniciales de  $\alpha$  y  $\beta$ , estos pueden ser los reportados por Ergun, y la fracción vacía en cada posición radial se evalúa con las ecuaciones (2.9)-(2.11). El perfil de velocidad en esta región es obtenido desde el centro del lecho hasta  $\eta$ .

- ❖ A partir del valor de  $\eta$ , la velocidad máxima puede calcularse ( $v_z^{CR}$  en  $x = 1$ ). Por lo tanto, esta velocidad puede utilizarse para evaluar el perfil de velocidad en la región cercana a la pared mediante la Ecuación (2.37). Las ecuaciones (2.9)-(2.11) son utilizadas para calcular la fracción vacía en cada punto radial.
- ❖ Finalmente, los perfiles de velocidad predichos en ambas regiones se comparan con observaciones experimentales con la finalidad de estimar los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\mu_t$  mediante el método de Levenverg Marquard [81].

El modelo de Navier Stokes Darcy y Forchheimer se resolvió numéricamente por el método de colocación ortogonal utilizando 30 y 50 puntos de colocación interiores en las coordenadas radial y axial, respectivamente, empleando polinomios de Legendre [82]. El conjunto reducido de ecuaciones diferenciales ordinarias fue resuelto con el método de Runge Kutta [59]. Por otro lado, la Ecuación (2.35) es una función no lineal, donde la variable es  $\eta$ , para resolver esta ecuación es necesario emplear un método de Newton Raphson para encontrar la raíz de la función utilizando como valor inicial  $\eta_0=0.9$  (valor adimensional) obtenido de datos experimentales. Para complementar la solución de la Ecuación (2.35), se utiliza el método de Simpson 3/8 para resolver la integral que tiene como límites de integración,  $R_t$  y  $\eta$ .

La estimación de los parámetros hidrodinámicos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\mu_t$ ) se llevó a cabo mediante el método de Levenberg Marquardt [81] mediante la minimización de la siguiente función objetivo:

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n} \min \quad (2.39)$$

donde  $\beta$  es un vector de parámetros óptimos,  $n_{exp}$  es el número de experimentos independientes,  $n_{resp}$  es el número de respuestas,  $F_{k,n}$  y  $\hat{F}_{k,n}$  son los  $n$  experimentos y respuestas predichas para las  $k$  observaciones, respectivamente; y  $w_n$  es el factor peso asignado a las  $n$  respuestas. Para tener un grado de confianza y precisión en la determinación de los parámetros hidrodinámicos, la minimización inicial de la función objetivo en la regresión fue llevada a cabo mediante el método de Rosenbrock [83]. Después, la subrutina ODRPACK se utilizó para ajustar los valores calculados a los puntos experimentales correspondientes [84]. Este conjunto de subrutinas resuelve un problema de regresión por pesos ortogonales o un problema de mínimos cuadrados no lineal para

modelos explícitos e implícitos utilizando datos de múltiples respuestas con una implementación del método de Levenberg Marquardt, obteniendo una estimación con el 95% de intervalo de confianza. Los criterios que fueron utilizados para evaluar la confiabilidad del ajuste son: el significado estadístico individual de los parámetros fue evaluado por medio de la prueba t o el intervalo de confianza mientras que el significado global de la regresión se evaluó por el coeficiente de determinación. Aparte de este análisis, la correlación de parámetros es determinada mediante el cálculo de los coeficientes de correlación lineal binarios utilizado cuando se estiman pares de parámetros. Si los valores de estos coeficientes se acercan a  $\pm 1$ , sugiere una relación lineal fuerte entre los parámetros estimados. Todos los métodos numéricos empleados en la solución de la ecuación de NSDF y el MHA fueron desarrollados en código FORTRAN, incluyendo el método de estimación.

## 2.5 Hidrodinámica de los sistemas de estudio: resultados y discusión

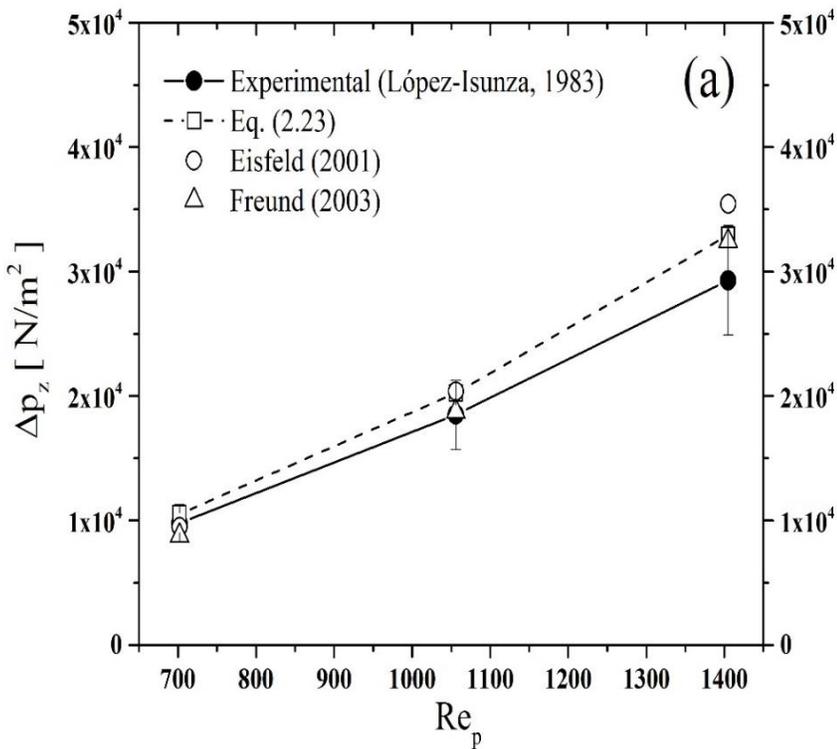
En este trabajo, el estudio hidrodinámico consideró tres diferentes lechos empacados que presentan una relación de  $d_t/d_p$  menores a ocho. El primer lecho empacado es un solo tubo con una longitud de 0.5 m y un diámetro interno de 5 cm. Este tubo fue empacado con esferas con un diámetro de 9.8 mm, obteniendo una relación de  $d_t/d_p=5.1$ . Bey y Eigenberger (1997) reportaron mediciones de velocidad para este sistema a un  $Re_p$  de 618 [29]. Estas observaciones fueron tomadas justamente por debajo de un monolito que soporta el lecho empacado, utilizado para asegurar un perfil de velocidad a la salida del lecho. Debido a la turbulencia observada, 50 mediciones fueron promediadas en cada sección. Los valores promediados obtenidos en la dirección radial se utilizaron para evaluar el modelo aproximado propuesto en este trabajo. El segundo lecho empacado es un solo tubo con 1 m de longitud y un diámetro interno de 5 cm. El tubo fue empacado con esferas con un diámetro de 8.2 mm, obteniendo una relación de  $d_t/d_p=6.1$ . Krischke (2001) [85] reportó mediciones de velocidad para este sistema a un  $Re_p$  de 516. Estas observaciones fueron obtenidas con una técnica no intrusiva llamada Anemometría de laser Doppler. Por último, el tercer sistema es un solo tubo a escala industrial con una longitud de 2.6 m y un diámetro interno de 2.5 cm. El tubo se empacó con partículas esféricas no porosas que tienen depositados en la superficie externa un catalizador de óxido de vanadio soportado en  $TiO_2$  con un diámetro de 0.82 cm, obteniendo una relación de  $d_t/d_p=3.1$ . El sistema de enfriamiento consistió de un baño de sal

fundida. En este sistema no se presentaron observaciones experimentales de velocidad, pero si se tienen observaciones de temperaturas axiales y radiales, los cuales fueron utilizados para estimar los parámetros de transporte de calor. Para los dos primeros sistemas, los perfiles de velocidad serán evaluados con ambos modelos hidrodinámicos; la ecuación de Navier Stokes Darcy-Forchheimer y el modelo aproximado propuesto en este trabajo. Además estos resultados serán comparados con datos experimentales reportados por Bey y Eigenberger (1997) [29] y Krischhe (2001) [85]. Sin embargo, para el último sistema solo se comparan los perfiles de velocidad obtenidas con ambos modelos hidrodinámicos.

### **2.5.1 Caída de presión, fracción vacía y el número de Darcy**

Uno de los aspectos fundamentales para describir los perfiles de velocidad en un lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ , es la adecuada consideración de la caída de presión, que prácticamente toma en cuenta las pérdidas de energía friccionales del fluido causadas por las superficies sólidas presentes en el lecho. Como se mencionó anteriormente, la caída de presión en lechos empacados infinitos ha sido apropiadamente descrita [48,86], sin embargo, esto no ha sido posible para lechos empacados finitos que presentan una relación de  $d_t/d_p$  menor a 8. Por lo tanto, la descripción de las velocidades intersticiales en lechos finitos requiere una expresión para evaluar la caída de presión, con una apropiada consideración de los efectos geométricos en las resistencias al flujo, lo que normalmente se ha realizado mediante el concepto del diámetro de tubo efectivo. En este trabajo, la caída de presión se determinó por la Ecuación (2.23) y se utilizó para evaluar los perfiles de velocidad en ambas regiones del lecho; la central y la cercana a la pared. La Figura 2.3, muestra las caídas de presión promedio evaluadas con la Ecuación (2.23) en un intervalo de  $Re_p$  de 700-1400 para el lecho empacado con un  $d_t/d_p=3.1$ . Los resultados muestran una buena predicción de los datos experimentales a  $Re_p$  menores de 1000, sin embargo para un  $Re_p$  de 1400, el error es del 10%. En la misma Figura 2.3 se muestran las caídas de presión evaluadas con las correlaciones reportadas por Einfeld y Schnitzlein (2001) [80] y Freund y col. (2003) [87], desarrolladas para lechos empacados finitos, donde los valores son similares a los obtenidos con la Ecuación (2.23). Por otro lado, diversos estudios [33,88] han utilizado la fracción vacía y el número de Darcy para caracterizar las fuerzas viscosas e inerciales presentes en un lecho empacado. En el caso de un reactor de lecho empacado a escala industrial, estas variables implícitamente dan una idea de la

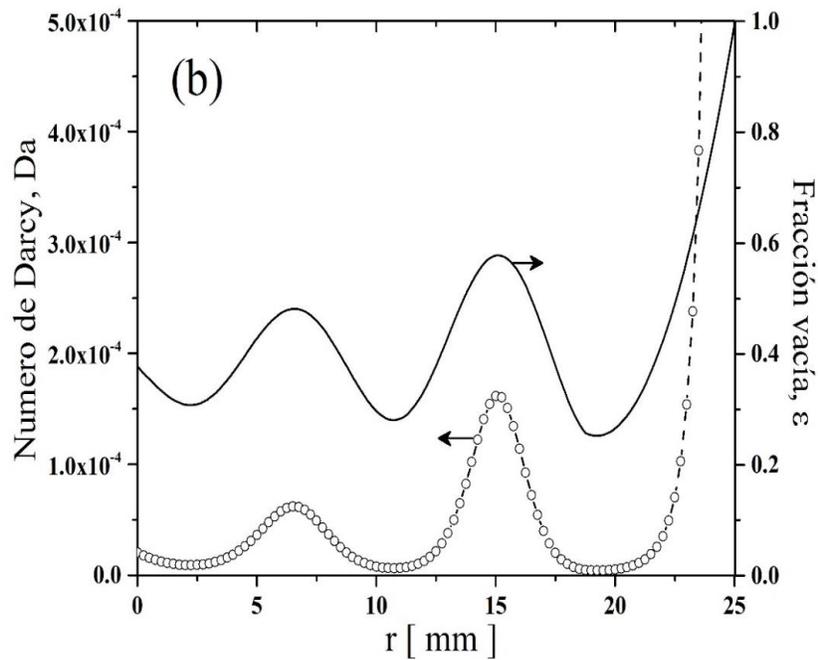
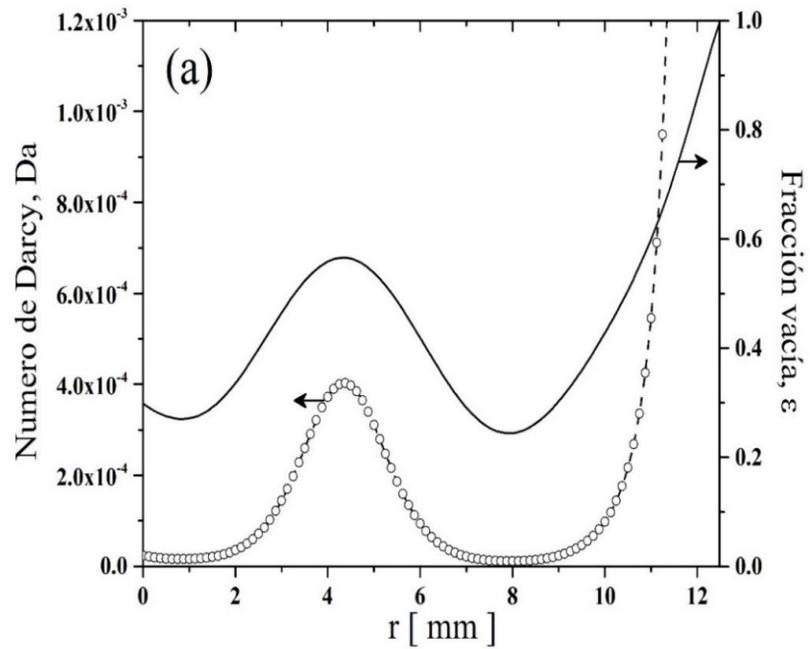
importancia de considerar el perfil de velocidad en el transporte convectivo de calor y masa [9,12,14,19,89]. Los perfiles de fracción vacía y los perfiles del número de Darcy ( $Da=K/Rt^2$ ) para los tres lechos empacados estudiados en este trabajo se muestran en las figura 2.4 a diferentes relaciones de  $d_t/d_p$ , 3.1, 5.1 y 6.1. Como se observa en la Figura 2.4a, existen dos regiones con fracciones vacías mayores al promedio, una región está ubicada a una distancia aproximada de  $d_p/2$  desde la pared del tubo, mientras que la otra región se encuentra a un diámetro de partícula de distancia desde la pared.



**Figura 2.3 Resultados experimentales comparados con predicciones obtenidas con correlaciones para la caída de presión axial a diferentes  $Re_p$ .**

Un comportamiento similar se observa en los lechos empacados que presentan una relación de  $d_t/d_p$  de 5.1 y 6.1, pero en estos casos se identifican tres y cuatro regiones con fracciones vacías mayores al promedio, respectivamente. En estas regiones, se espera que la velocidad intersticial sea alta, por lo tanto la hidrodinámica se considera cuando se estudia este tipo de sistemas [12]. Por otro lado, la magnitud del número de Darcy proporciona información acerca de los términos que deben considerarse en el modelo hidrodinámico en un lecho empacado. En las figuras 2.4a, 2.4b y 2.4c, también se muestran los perfiles del número de Darcy para los tres lechos empacados. Como se observa en las figuras,  $Da$  varía a lo largo del radio del tubo debido a la relación de  $d_t/d_p$  de los tres

sistemas, notando un comportamiento no Darcyano en zonas con mayor fracción vacía  $Da > 10^{-4}$  [33,88]. Estos valores de  $Da$ , indican que todos estos sistemas están fuertemente influenciados por las interacciones, viscosas e inerciales [34], entre el fluido y las superficies del sólido contenidos en los lechos empacados [35], por lo tanto, estos mecanismos son considerados en los modelos hidrodinámicos correspondientes.



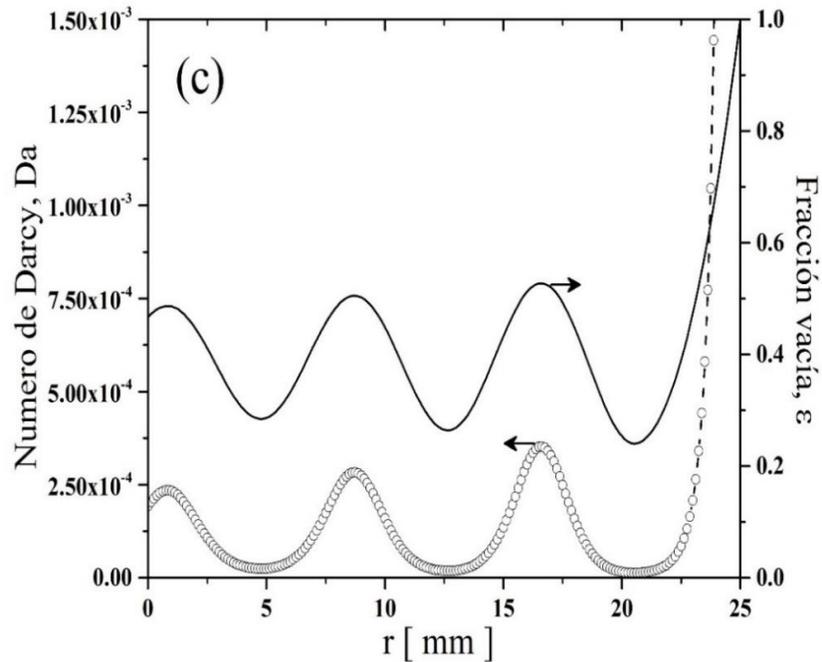
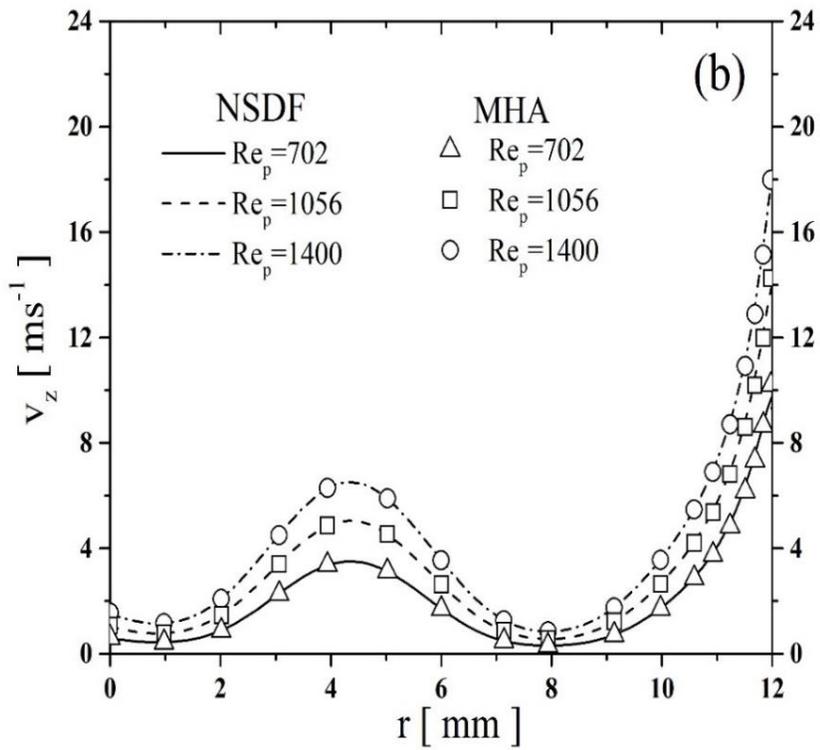
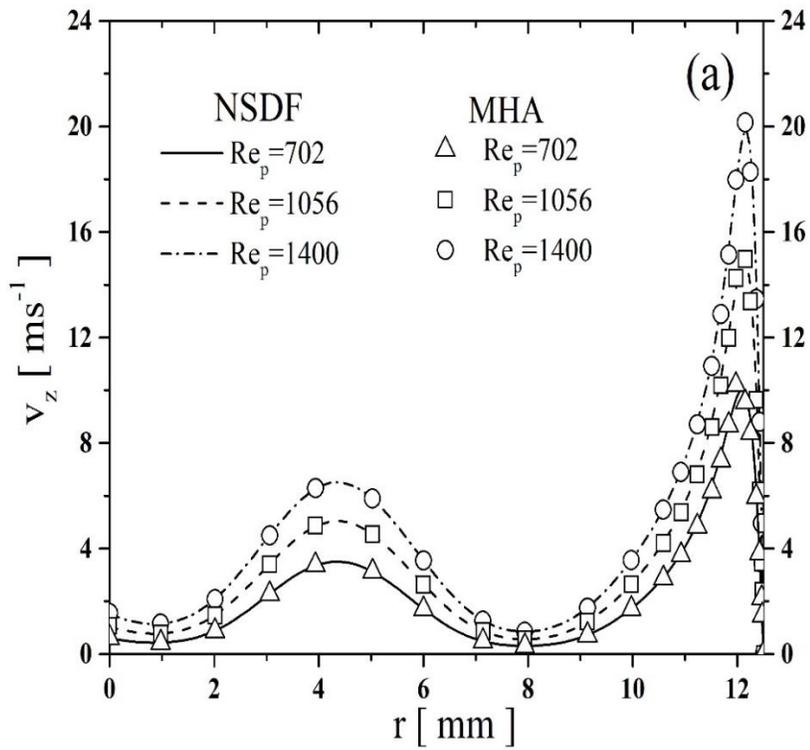
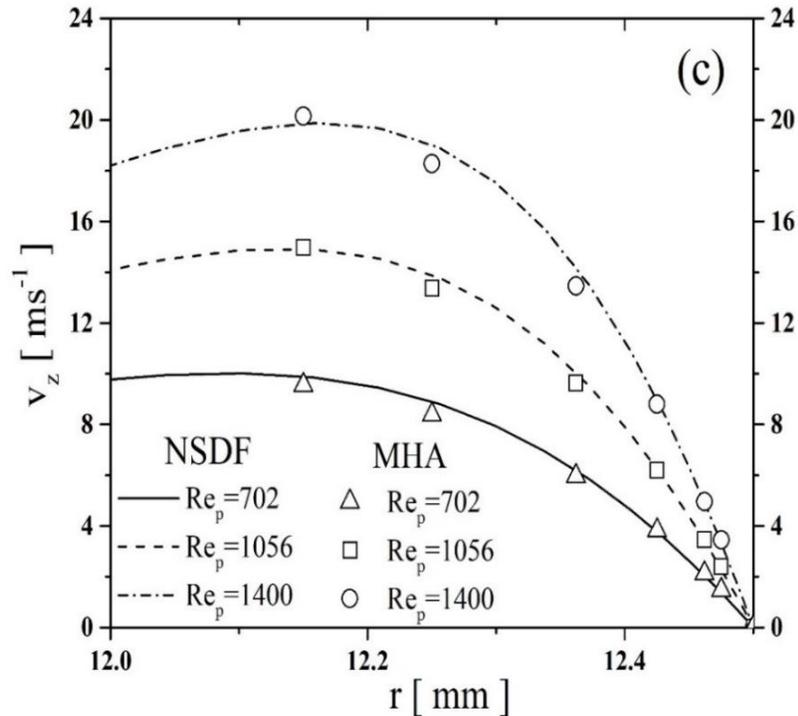


Figura 2.4 Perfil de fracción vacía radial (-) y la distribución radial del número de Darcy (o): (a)  $d_i/d_p=3.1$ ; (b)  $d_i/d_p=5.1$ ; (c)  $d_i/d_p=6.1$ .

## 2.5.2 Perfiles de Velocidad

La Figura 2.5a muestra una comparación de los perfiles de velocidad axiales para el lecho empacado con una relación de  $d_i/d_p=3.1$ , evaluados con el modelo de NSDF, ecuaciones (2.1)-(2.8), y el modelo hidrodinámico aproximado que considera dos zonas: la región central, ecuaciones (2.13)-(2.15) y la región cercana a la pared, Ecuación (2.37). Estos perfiles de velocidad se obtienen a diferentes  $Re_p$ , en un intervalo de 700-1400, valores normalmente utilizados en la operación de este lecho empacado como reactor catalítico a nivel industrial [3,9,12]. El MHA presenta resultados similares a los obtenidos con NSDF, por ejemplo, las fracciones vacías mayores corresponden a las mayores velocidades axiales intersticiales a lo largo de la dirección radial del lecho empacado. Además, existen posiciones radiales donde la velocidad intersticial pseudo local es hasta siete veces mayor que la velocidad de entrada, elucidando la importancia de tomar en cuenta la hidrodinámica cuando se modela este tipo de sistemas que presentan una baja relación  $d_i/d_p$ .





**Figura 2.5** Perfiles de velocidad axial obtenidos con el MHA y NSDF para un lecho empacado con  $d_t/d_p=3.1$  a diferentes  $Re_p$ : (a) dos regiones; (b) región central; (c) región cercana a la pared.

De los resultados obtenidos con el MHA, se puede elucidar que los términos de Darcy y Forchheimer contenidos en el modelo hidrodinámico, ecuaciones (2.13)-(2.15), son suficientes para capturar los fenómenos viscosos e inerciales en la región central ( $0 < r < \eta$ ), ver Figura 2.5b, esto coincide con lo reportado en diversos trabajos [80,90,91], donde se menciona que las partículas empacadas tienen una mayor influencia al paso del fluido que la pared del tubo en esta región. Por otro lado, en la zona cercana a la pared ( $\eta < r < R_t$ ), para describir los perfiles de velocidad no son necesarios los términos de Darcy y Forchheimer, Ecuación (2.37), sin embargo se debe considerar una viscosidad efectiva relacionada con la turbulencia causada por la interacción entre las superficies sólidas y el fluido encontradas en esta región, ver Figura 2.5c. El MHA es finalmente evaluado con datos experimentales de velocidad para dos lechos empacados diferentes. Uno tiene una relación de  $d_t/d_p=5.1$  y operado a un  $Re_p=618$ , ver Figura 2.6a, y el otro presenta una relación de  $d_t/d_p=6.1$  y fue operado a una  $Re_p=516$ , ver Figura 2.6b.

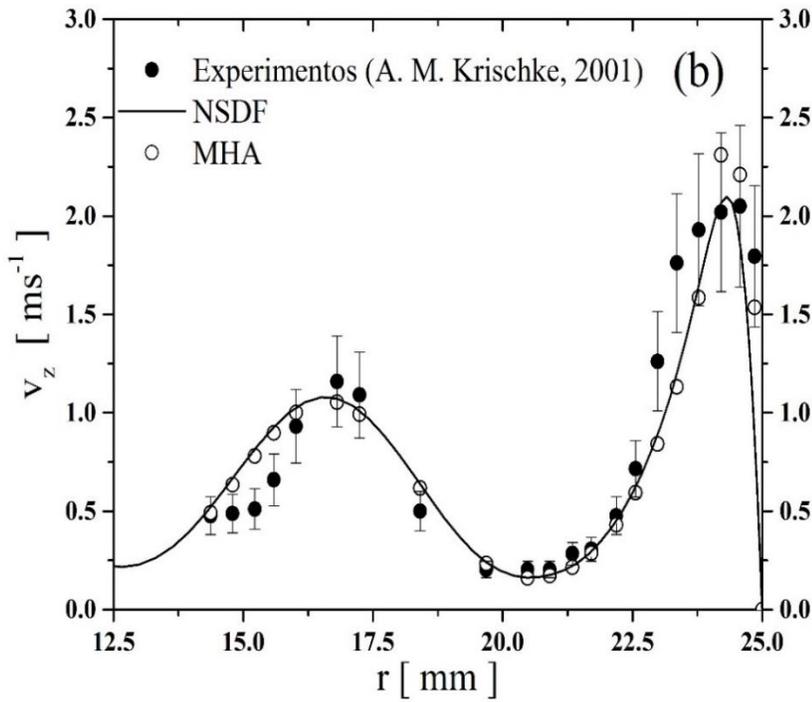
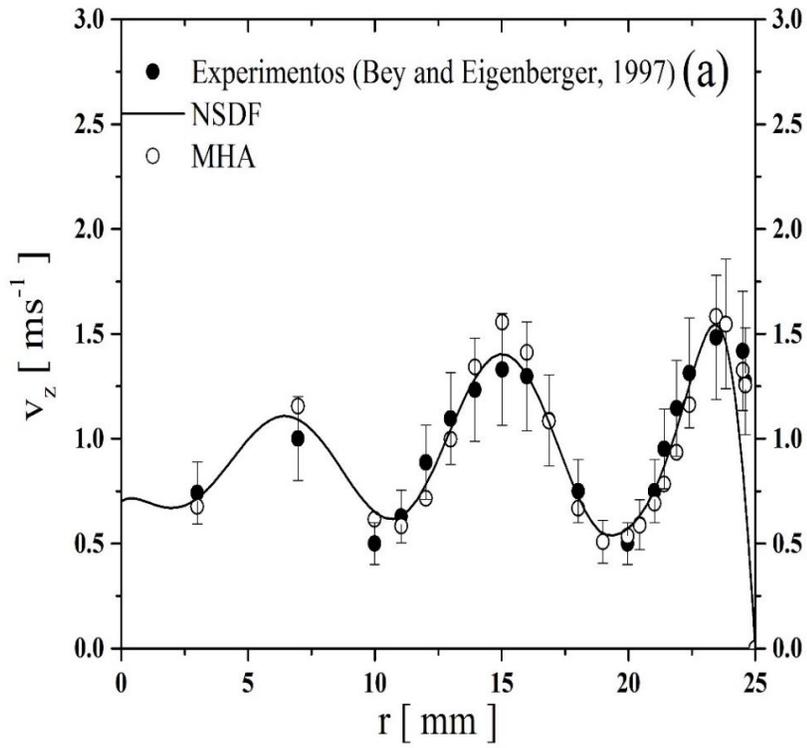


Figura 2.6 Resultados experimentales comparados con los perfiles de velocidad evaluados con el MHA y NSDF para un lecho empacado a diferentes  $Re_p$ : (a)  $d_t/d_p=5.1$ ; (b)  $d_t/d_p=6.1$ .

La Figura 2.6 presenta una comparación entre NSDF, MHA y datos experimentales de velocidad. Ambos modelos son capaces de ajustarse a las observaciones experimentales, validando el grado de confianza de ambas aproximaciones. La Tabla 2.1 muestra las viscosidades efectivas, las viscosidades turbulentas, las velocidades máximas locales y los parámetros hidrodinámicos ( $\alpha$  y  $\beta$ ), para cada uno de los sistemas estudiados. La confianza del ajuste y el significado estadístico de la regresión es observado a partir del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), que presentan valores mayores a 0.95. Las constantes  $\alpha$  y  $\beta$ , así como las viscosidades turbulentas son estadísticamente significativos considerando su reducido intervalo de confianza.

**Tabla 2.1 Parámetros estimados ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\mu_t$ ) y sus correspondientes coeficientes de determinación utilizando el MHA para los tres sistemas estudiados.**

Parámetro	$\alpha$			$\beta$		
	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior
$d_t/d_p = 5.1$						
$Re_p = 618$	5.74	4.12	7.36	2.513	2.22	2.805
$d_t/d_p = 6.1$						
$Re_p = 516$	522.56	105.11	940.02	3.256	1.75	4.763
$d_t/d_p = 3.1$						
$Re_p (702,1056,1400)$	1083.2	1040.38	1126.03	1.105	1.09	1.12
Parámetro	$\mu_t (kg m^{-1} s^{-1})$				$\mu_{eff} (kg m^{-1} s^{-1})$	$v_{zmax} (ms^{-1})$
	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	$R^2$		
$d_t/d_p = 5.1$						
$Re_p = 618$	$1.68 \times 10^{-3}$	$1.41 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	0.916	$1.7 \times 10^{-3}$	1.59
$d_t/d_p = 6.1$						
$Re_p = 516$	$3.32 \times 10^{-4}$	$1.88 \times 10^{-4}$	$5.21 \times 10^{-4}$	0.883	$3.5 \times 10^{-4}$	2.519
$d_t/d_p = 3.1$						
$Re_p = 702$	$0.46 \times 10^{-4}$	$0.38 \times 10^{-4}$	$0.53 \times 10^{-4}$	0.994	$0.64 \times 10^{-4}$	10.23
$Re_p = 1056$	$0.37 \times 10^{-4}$	$0.32 \times 10^{-4}$	$0.42 \times 10^{-4}$	0.996	$0.55 \times 10^{-4}$	15.53
$Re_p = 1400$	$0.4 \times 10^{-4}$	$0.34 \times 10^{-4}$	$0.45 \times 10^{-4}$	0.995	$0.58 \times 10^{-4}$	20.56

Como se observa en la Tabla 2.1, la velocidad máxima intersticial se incrementa conforme aumenta el  $Re_p$  debido a que los fenómenos inerciales presentes en esta región son dominantes para un  $d_i/d_p=3.1$  [33,49]. Los valores estimados de  $\alpha$  y  $\beta$  se encuentran en el orden de magnitud que los reportados en la literatura para lechos empacados con  $d_i/d_p$  menores a 8. La magnitud de las viscosidades turbulentas obtenidas con el MHA es similar a la reportada en otros trabajos donde emplean CFD, utilizando las ecuaciones promediadas de Navier Stokes acoplada a los modelos de  $\kappa$ - $\varepsilon$ , por ejemplo, la viscosidad turbulenta vía CFD (modelo de  $\kappa$ - $\varepsilon$ ) fue de  $5.0 \times 10^{-5} \text{ kg (m s)}^{-1}$ , mientras que en este trabajo bajo las mismas condiciones geométricas y de operación, la viscosidad turbulenta fue de  $4.6 \times 10^{-5} \text{ kg (m s)}^{-1}$ . Por otro lado, en la Tabla 2.2, se presentan los puntos de intersección ( $\eta$ ), las caídas de presión y los diámetros de tubo efectivos, calculados mediante el MHA para todos los lechos empacados analizados en este trabajo.

**Tabla 2.2 Valores calculados con el MHA de los puntos de intersección, la caída de presión axial y los espesores de la capa límite para los lechos empacados estudiados.**

Parámetro	$\Delta p_z \text{ (Nm}^{-2}\text{)}$	$\eta \text{ (mm)}$	$\delta \text{ (mm)}$
$d_i/d_p = 5.1$			
$Re_p = 618$	$0.0227 \times 10^4$	23.05	1.95
$d_i/d_p = 6.1$			
$Re_p = 516$	$0.111 \times 10^4$	24.27	0.73
$d_i/d_p = 3.1$			
$Re_p = 702$	$9.8 \times 10^3$	11.96	0.54
$Re_p = 1056$	$1.85 \times 10^4$	12.02	0.48
$Re_p = 1400$	$2.93 \times 10^4$	12.06	0.44

Es importante señalar que un incremento en el valor de  $Re_p$  causa un incremento en el valor de  $\eta$ , como se observa en la Tabla 2.2, esto se debe a que los efectos inerciales son favorecidos en la región cercana a la pared, a pesar de las resistencias causadas por las superficies de las partículas y de la misma pared del tubo, sin embargo, los valores del espesor de la capa límite disminuyen de acuerdo a la teoría de la capa límite [78].

## 2.6 Conclusiones

La hidrodinámica en un reactor de lecho empacado a nivel industrial con una relación de diámetro de tubo a partícula menor ( $d_t/d_p < 8$ ) es esencial debido a que la distribución de la fracción vacía tiene un efecto considerable en los perfiles de velocidad y como se observará en los siguientes capítulos tendrá un efecto en los perfiles de temperatura y concentración desarrollados en el interior del lecho. Sin embargo, en diversos trabajos se ha despreciado el efecto de la hidrodinámica cuando se modela un reactor industrial debido a la complejidad de la ecuación de Navier Stokes Darcy-Forchheimer utilizada para describir observaciones de velocidad. En este estudio, un modelo hidrodinámico aproximado se ha propuesto para describir perfiles de velocidad en reactores de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ .

El modelo hidrodinámico aproximado desacopla en dos regiones los diferentes fenómenos que ocurren al paso del fluido en el interior del lecho empacado; la región central, donde se ha verificado que las interacciones entre el sólido y el fluido son predominantes y la región cercana a la pared, donde los efectos inerciales son mayores y se caracteriza mediante una viscosidad turbulenta que se estima a partir de datos experimentales de velocidad para dos sistemas con relaciones de  $d_t/d_p$  diferentes.

Al comparar los perfiles de velocidad obtenidos con el modelo hidrodinámico aproximado y con el modelo de Navier Stokes Darcy-Forchheimer para todos los casos, el mayor error (10%) es observado en la región cercana a la pared, específicamente en la zona donde se ubica la velocidad axial máxima, esto es debido a la compleja interacción que existe entre las fuerzas viscosas e inerciales, pero también turbulentas, causadas por la pared del tubo y las partículas contenidas en esta región.

---

## CAPÍTULO 3

---

# TRANSFERENCIA DE CALOR EN AUSENCIA DE REACCIÓN

## 3.1 Introducción

Para lograr una adecuada predicción del comportamiento que se observa en un reactor catalítico de lecho fijo a nivel industrial, considerando que se tiene un modelo cinético adecuado, se necesita tener valores apropiados de los parámetros de transporte de calor y de masa que intervienen en el modelo del reactor. Diversas correlaciones se han reportado en la literatura para calcular los parámetros de transporte de masa y éstas permiten describir el comportamiento observado en reactores que manejan una relación de  $d_t/d_p \leq 8$  [12,13,92]. No obstante, esto no sucede con los parámetros de transferencia de calor, particularmente con la conductividad efectiva radial ( $k_{effr}$ ) y el coeficiente de transferencia de calor en la pared del tubo ( $h_w$ ) [12,13,19,92]. La mayoría de los estudios de transporte de calor en ausencia de reacción se han llevado a cabo en lechos empacados que operan de forma no-isotérmica no-adiabática [12,13,19,93]. Los perfiles de temperatura que se observan en estos sistemas se ajustan normalmente con un modelo pseudo-homogéneo en dos dimensiones espaciales. No obstante, pocos son los estudios de transporte de calor en ausencia de reacción que consideran un modelo hidrodinámico para considerar el efecto de los perfiles de velocidad en la transferencia de calor durante la estimación de  $h_w$  y  $k_{effr}$  [12,19], lo que es esencial cuando se tiene un lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p \leq 8$  [12,13,19,92]. Por lo tanto en este capítulo se estudia la transferencia de calor en ausencia de reacción para un sistema a escala piloto y se persiguen esencialmente dos objetivos: el primero es evaluar el modelo hidrodinámico aproximado, acoplado esta aproximación a un modelo de transferencia de calor y así describir los

perfiles de temperatura en un lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p=3.1$ . El otro objetivo es estimar los parámetros de transferencia de calor,  $k_{effz}$ ,  $k_{effr}$  y  $h_w$ , considerando el efecto de la hidrodinámica en la transferencia de calor en un lecho empacado mediante el uso de los dos modelos hidrodinámicos analizados en el capítulo 2. Además, en este análisis, se exponen las ventajas computacionales de utilizar el MHA en lugar del modelo de NSDF.

En la sección 3.2 se presentan los antecedentes sobre estudios de transferencia de calor en lechos empacados que manejan una relación de  $d_t/d_p$  menor a 8. En la sección 3.3 se describe el sistema experimental utilizado para obtener los datos experimentales de temperatura utilizados en la estimación de los parámetros. En la sección 3.4 se muestra el modelo de transporte de calor que se utiliza en este estudio para predecir los perfiles de temperatura. En la sección 3.5 se muestran los perfiles de temperatura obtenidos al acoplar los modelos hidrodinámicos, NSDF y MHA, con el modelo de transporte de calor así como un análisis de los parámetros de transporte de calor estimados con ambas aproximaciones. Por último en la sección 3.6 se describen las principales conclusiones sobre el estudio de transferencia de calor en un lecho empacado en ausencia de reacción con una baja relación de  $d_t/d_p$ .

### **3.2 Transferencia de calor en ausencia de reacción**

Los reactores de lecho empacado que operan en forma no isotérmica y no adiabática se distinguen por presentar una alta sensibilidad a cambios pequeños en las condiciones de operación, pero sobre todo, en algunas ocasiones surgen puntos calientes en el interior del reactor que tienen un efecto no favorable en su comportamiento [3,13,94]. La mayoría de los estudios sobre esta clase de reactores han tenido por objetivo desarrollar modelos para describir su comportamiento en estado estacionario y transitorio [3,12,13,89]. Algunos de los cuales han tenido como principal interés prevenir la presencia de puntos calientes proponiendo diferentes criterios que den como resultado una operación segura del sistema de reacción [13,94], ya que normalmente en su operación existe una temperatura en la que el reactor opera óptimamente en términos de selectividad al hidrocarburo de interés, conversión del hidrocarburo de alimentación y desactivación reversible e irreversible del catalizador [12,95]. Debido a lo anterior, es crucial un estudio de la transferencia de calor en lechos empacados, principalmente los que operan a relaciones de  $d_t/d_p < 8$ . En un gran número de

publicaciones se ha estudiado la transferencia de calor de lechos empacados, sin embargo son pocos los que han logrado una descripción satisfactoria entre la temperatura predicha y la observada. La falla en la predicción se ha relacionado con una no adecuada consideración de la hidrodinámica en los procesos de transferencia de calor y masa que tienen lugar en el interior del reactor [9,12,89]. Desde los años 80s surgen los primeros estudios de transferencia de calor en lechos empacados, como se observa en la Figura 2.1 del capítulo 2, sin embargo son pocos los que han considerado el efecto de la hidrodinámica en estos estudios.

Delmas y Froment (1988) [4] demostraron que existen considerables diferencias entre los perfiles de temperatura y concentración evaluados con, un modelo que considera flujo pistón y un modelo pseudo homogéneo en dos dimensiones para la oxidación parcial de orto xileno en un reactor de lecho empacado con esferas. Las diferencias radican en la consideración de la fracción vacía radial del lecho en la contribución dinámica de las correlaciones para evaluar los coeficientes de transferencia de calor efectivos  $h_w$  y  $k_{effr}$ . Además estas diferencias se agudizan cuando la relación  $d_r/d_p$  es menor. Papageorgiou y Froment (1995) [9], extendieron el estudio anterior al incorporar el campo de velocidad en las ecuaciones de transporte de masa y calor con reacción. En ambos trabajos utilizaron las ecuaciones de Navier-Stokes que acoplan los términos de Darcy y Forchheimer para describir los perfiles de velocidad. Los resultados muestran diferencias importantes en los perfiles de temperatura obtenidos con dos diferentes correlaciones para los coeficientes de transferencia de calor que consideran los perfiles de fracción vacía y de velocidad. En estos trabajos no se consideró el efecto de la hidrodinámica en la transferencia de masa y calor interfacial, vía los coeficientes interfaciales. Si bien los resultados muestran el efecto de la hidrodinámica en el comportamiento de un reactor industrial, las simulaciones no se compararon con observaciones industriales.

Daszkowshi y Eigenberger (1992) [89], Castillo-Araiza y col. (2007 y 2010) [12,19], y Koning y col. (2003) [17] realizaron estudios hidrodinámicos y de transferencia de calor para las reacciones de oxidación de propano, orto xileno y monóxido de carbono, respectivamente, comparando sus modelos con observaciones experimentales. Daszkowshi y Eigenberger (1992) [89] demostraron que un modelo con flujo pistón no es capaz de describir los experimentos de transferencia de calor con reacción, a diferencia del modelo que considera los perfiles de velocidad, mediante la inclusión

de las ecuaciones de Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer. Koning y col. (2003) [17] reportaron que al considerar la distribución radial de la fracción vacía en el modelo de transferencia de calor sin reacción, se mejoran las estimaciones de los coeficientes de transferencia de calor, resultando en una mejor descripción de los perfiles de temperatura y de concentración en el interior del reactor cuando tiene lugar la reacción. Por último en los trabajos de Castillo-Araiza y col. (2007 y 2010) [12,19] consideraron estudios independientes sobre la hidrodinámica y el transporte de calor con y en ausencia de reacción química. Ellos encontraron que el modelo de Navier-Stokes Darcy-Forchheimer, utilizando una ecuación empírica para describir los perfiles de fracción vacía y estimando la magnitud de los efectos viscosos e inerciales de datos experimentales de caída de presión, aparenta ser la aproximación más adecuada para predecir los perfiles de velocidad en el lecho de estudio. Además para el estudio de transporte de calor sin reacción se estimó el coeficiente de transporte de calor en la pared ( $h_w$ ) y la conductividad térmica efectiva radial ( $k_{eff}$ ). Los ajustes de temperatura que se obtienen con la aproximación clásica, que modela el transporte de calor al considerar flujo uniforme en el lecho, se compararon cuando se consideran los campos de velocidad y el perfil de fracción vacía en el lecho, así como su aproximación de capa límite. Los perfiles de temperatura observados en el lecho empacado sin reacción se ajustan bien con el modelo que considera los coeficientes de transferencia de calor estimados con la aproximación de capa límite en los balances de masa y energía. Sin embargo al incluir el modelo hidrodinámico y los coeficientes estimados con la aproximación de capa límite, en la ecuación del reactor, se presentan predicciones no adecuadas. De este estudio se destaca que las observaciones bajo condiciones de reacción se predijeron satisfactoriamente sin considerar la hidrodinámica pero utilizando los coeficientes estimados con la aproximación de capa límite.

En los últimos años, se han propuesto varias técnicas experimentales así como diferentes métodos de estimación para determinar los coeficientes de transferencia de calor ( $h_w$  y  $k_{eff}$ ) bajo diferentes condiciones [19,93]. Sin embargo, la mayoría de estos trabajos presentan algunas incertidumbres debido a la complejidad experimental que presentan este tipo de sistemas, por ejemplo: (i) un control experimental inadecuado en las fronteras del lecho, e.g. un inadecuado control en la temperatura de entrada conduce a valores incorrectos que provocan una fuente de incertidumbre; (ii) el empleo de técnicas invasivas en la medición de los perfiles de temperatura axiales y radiales genera perturbaciones en las condiciones del lecho, e.g. la ubicación de sensores axiales/radiales

de temperatura en el interior de lecho empacado pueden tener un efecto importante, ya sea como fuente de incertidumbre de la medición o como una variable decisiva en la determinación de los puntos de ubicación de los sensores para obtener las mejores mediciones; y (iii) los efectos fenomenológicos que no se consideran en el modelo, e.g. efectos hidrodinámicos debido a las características del lecho que ocasionan una no idealidad en el fluido (flujo pistón). Por lo tanto, es evidente que al considerar un buen diseño de experimentos, la obtención de datos experimentales con la menor incertidumbre posible y plantear un modelo que considere todos los fenómenos que ocurren en el interior del lecho, es posible modelar adecuadamente la transferencia de calor en un lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ . Para ello, es necesario que en la estimación de los parámetros de transferencia de calor se considere un análisis estadístico y fenomenológico que respalde la confiabilidad de los parámetros estimados.

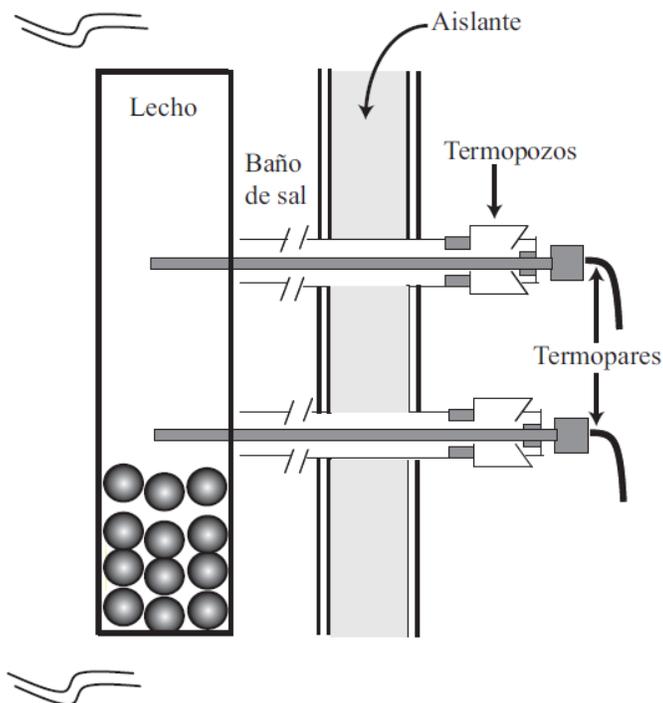
Con base a lo anterior, en esta investigación se llevará a cabo la estimación de  $h_w$ ,  $k_{effz}$  y  $k_{effr}$  utilizando una base datos experimentales de transferencia de calor en ausencia de reacción obtenidos por Lopez-Isunza (1983) [3] y Mongkhonsi y col. (1992) [7]. Estas observaciones se realizaron en un reactor a escala piloto, las condiciones de operación se describen en la sección 3.3. Estas observaciones se ajustarán utilizando un modelo de transferencia de calor pseudo homogéneo en dos dimensiones considerando el efecto de la hidrodinámica al acoplar este modelo con los modelos MHA y NSDF que describen los perfiles de velocidad.

### 3.3 Sistema experimental

Los datos experimentales utilizados en este estudio fueron tomados de los trabajos previos reportados por Lopez-Isunza (1983) [3] y Mongkhonsi y col. (1992) [7]. El sistema fue un reactor empacado tubular con una longitud del tubo de 2.6 m, un diámetro interno de 2.5 cm y un espesor de pared de 0.25 cm, el cual está inmerso en un baño de sal de fundida (una mezcla de 59% en peso de nitrato de potasio y 41% en peso de nitrito de sodio) que actúa como medio de transferencia de calor. Como material de empaque se utilizaron esferas de V/TiO<sub>2</sub> proporcionadas por von Heyden, con un diámetro de partícula de 8mm, lo cual conduce a una relación de  $d_t/d_p=3.1$ . En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones de operación que se utilizaron en el estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción.

**Tabla 3.1 Condiciones de operación para el estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción**

	Valor
Temperatura del baño de sal, °C	396
Velocidad de flujo de aire, Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	2 y 4
Presión de entrada, atm	1.38
Temperatura de entrada, °C	105



**Figura 3.1 Diagrama esquemático del sistema de lecho empacado experimental que muestra la colocación de los termopares durante la operación.**

La Figura 3.1 muestra el sistema experimental donde se observa el arreglo de termopozos que permitió monitorear la temperatura a lo largo de la posición axial y radial en el lecho. El baño de sal fundida se calentó con resistencias eléctricas de tres etapas el cual se manejó mediante un controlador de temperatura. El baño de sal se mantuvo en  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  a partir del *set-point* en la mayor parte del baño debido a la inyección de aire para asegurar un buen mezclado. Las mediciones de temperatura se realizaron con termómetros de resistencias de platino de 3 mm y termopares de cromo-aluminio de 1.5 mm los cuales tenían la capacidad de ubicarse en cualquier punto radial

dentro del reactor. Los datos que son utilizados para la estimación de los parámetros de transporte de calor, se dividen en dos conjuntos de experimentos bajo las condiciones presentadas en la Tabla 3.1. En el primer conjunto se tienen perfiles axiales de temperatura mientras que para el segundo conjunto de experimentos se cuenta con perfiles radiales de temperatura a diferentes posiciones del lecho. Para más detalles sobre el sistema experimental de los estudios de transferencia de calor en ausencia de reacción se pueden consultar en los trabajos de López-Isunza (1983) [3] y Mongkhonsi y col. (1992) [7] donde se pueden encontrar el conjunto completo de los perfiles de temperatura.

### 3.4 Modelo de transporte de calor

El sistema estudiado es un lecho empacado que opera de forma no-isotérmica y no-adiabática, donde el perfil de temperatura se describe con un modelo pseudo-homogéneo de dos dimensiones espaciales, que considera despreciable la diferencia entre la temperatura del fluido y la de la fase sólida. El transporte radial de calor a través del lecho se representa por la conductividad térmica radial efectiva ( $k_{\text{effr}}$ ), la conductividad térmica axial efectiva ( $k_{\text{effz}}$ ) y, en la interfaz, entre el lecho y la pared del tubo se utiliza un coeficiente de transferencia de calor de pared ( $h_w$ ) para describir la transferencia de calor en esta zona. El modelo se basa en las siguientes suposiciones: el fluido es newtoniano, los parámetros físicos y de transporte no cambian con la temperatura, la distribución de la temperatura del baño a lo largo del lecho es uniforme y el modelo hidrodinámico considera únicamente la componente de velocidad axial, como una función del radio y la longitud del lecho. La componente de velocidad radial se considera despreciable [19,33]. Por lo tanto el modelo de transferencia de calor está dado por:

$$(\rho_f C_{p_f} + \rho_B C_{p_s}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f C_{p_f} \varepsilon v_z \frac{\partial T}{\partial z} = k_{\text{effr}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{\text{effz}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

La condición inicial es:

$$t = 0 \quad T(0, r, z) = T_0 \quad (3.2)$$

Las condiciones de frontera son:

$$z = 0 \quad v_{z0} \rho_f C_{p_f} T_0 = v_{z0} \rho_f C_{p_f} T - k_{\text{effz}} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.3)$$

$$z = L \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (3.4)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (3.5)$$

$$r = R_t \quad -k_{\text{effr}} \frac{\partial T}{\partial r} = h_w (T - T_b) \quad (3.6)$$

donde  $T_0$  y  $T_b$  son la temperatura de entrada y la temperatura del baño de sal, respectivamente;  $v_z$  es la velocidad axial intersticial;  $r$  y  $z$  son las posiciones radiales y axiales en el lecho empacado respectivamente;  $\varepsilon$  es la fracción vacía pseudo local;  $C_{pf}$  y  $C_{ps}$  son las capacidades caloríficas del fluido y del sólido, respectivamente;  $\rho_f$  y  $\rho_B$  son las densidades del fluido y del lecho, respectivamente;  $k_{\text{effr}}$  y  $k_{\text{effz}}$  son las conductividades térmicas efectivas radial y axial, respectivamente, y  $h_w$  es el coeficiente de transporte de calor en la pared.

El MHA, dado por las ecuaciones (2.13) y (2.37), y el modelo de NSDF, ecuaciones (2.1)-(2.8), de manera independiente, se acoplan al modelo de transferencia de calor, ecuaciones (3.1)-(3.6) para describir los datos experimentales y se utilizan en la estimación de los parámetros de transporte de calor. El método utilizado para la estimación de los parámetros de transporte de calor es similar al empleado para estimar los parámetros hidrodinámicos, ver sección 2.4.3. Además, en este estudio de transferencia de calor, la estimación de los parámetros se lleva a cabo en estado transitorio a diferencia de otros trabajos que normalmente lo resuelven en estado estacionario [19,89]. También, es importante señalar que el mecanismo de conducción axial se considera en el modelo de transporte de calor sin considerar isotropía entre los mecanismos conductivos axial y radial [19]. Sin embargo, con el objetivo de evitar alguna correlación estadística de  $k_{\text{effz}}$  con los otros dos parámetros de transporte de calor, la conductividad térmica axial efectiva se estima de datos experimentales independientes obtenidos de un lecho adiabático donde la conducción axial es el mecanismo dominante [19].

### 3.5 Resultados y discusión

La estimación de  $k_{\text{effr}}$  y  $h_w$  se llevó a cabo utilizando como valores iniciales de estimación, los valores reportados Castillo-Araiza y col., (2007) [19]. Estos valores,  $h_w=1052.6 \text{ kJ m}^{-2} (\text{hr K})^{-1}$  y  $k_{\text{effr}}= 9.72 \text{ kJ (m hr K)}^{-1}$ , se estimaron bajo la consideración de isotropía ( $k_{\text{effz}}=k_{\text{effr}}$ ), que al parecer

es insuficiente considerando que los gradientes de temperatura observados en los primeros 30 centímetros del lecho empacados son significativos, ver Figura 3.2. El ajuste de los perfiles de temperatura en el lecho empacado, considerando que la velocidad intersticial se evalúa con alguno de los modelos hidrodinámicos, el modelo de NSDF o el MHA, se realizó utilizando el modelo de transporte de calor en estado transitorio bajo el régimen de no isotropía en la conductividad ( $k_{effz} \neq k_{effr}$ ), dado por las ecuaciones (3.1)-(3.6), junto con el conjunto de datos experimentales reportados por López-Isunza (1983) [3]. La Figura 3.2 presenta el ajuste de los datos experimentales, para los perfiles de temperatura axial a un  $Re_p$  de 700 y 1400, ver Figura 3.2a, y los perfiles de temperatura radiales a una posición axial de 10 cm, ver Figura 3.2b. La descripción de los perfiles de temperatura a estos dos  $Re_p$  es adecuada considerando la distorsión de los perfiles de temperatura normalmente observados en este tipo de experimentos [3,7] debido al termopozo que está adherido a la pared del tubo. La precisión del ajuste y el significado estadístico de la regresión se evalúan por medio del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), que presenta valores mayores que 0.9;  $R^2$  y los valores estimados de  $h_w$  y  $k_{effr}$  se observan en la Tabla 3.2. Ambos parámetros de transferencia de calor son estadísticamente significativos considerando su reducido intervalo de confianza.

**Tabla 3.2 Valores estimados de los parámetros de transporte de calor y los coeficientes de determinación correspondientes del modelo de transferencia de calor utilizando NSDF y MHA para un lecho empacado con  $d/d_p=3.1$ .**

Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	$R^2$
$Re_p=702$				
$k_{effr} \text{ kJ}(m_r \text{ h K})^{-1}$	2.911 <sup>a</sup>	2.447 <sup>a</sup>	3.374 <sup>a</sup>	0.9206
$h_w \text{ kJ } m_r^{-2} (\text{h K})^{-1}$	300.234 <sup>a</sup>	287.94 <sup>a</sup>	312.529 <sup>a</sup>	
$k_{effr} \text{ kJ}(m_r \text{ h K})^{-1}$	2.939 <sup>b</sup>	2.472 <sup>b</sup>	3.406 <sup>b</sup>	0.9206
$h_w \text{ kJ } m_r^{-2} (\text{h K})^{-1}$	322.853 <sup>b</sup>	309.746 <sup>b</sup>	335.96 <sup>b</sup>	
$Re_p=1400$				
$k_{effr} \text{ kJ}(m_r \text{ h K})^{-1}$	2.901 <sup>a</sup>	2.684 <sup>a</sup>	3.118 <sup>a</sup>	0.9789
$h_w \text{ kJ } m_r^{-2} (\text{h K})^{-1}$	418.47 <sup>a</sup>	402.657 <sup>a</sup>	434.284 <sup>a</sup>	
$k_{effr} \text{ kJ}(m_r \text{ h K})^{-1}$	2.902 <sup>b</sup>	2.684 <sup>b</sup>	3.121 <sup>b</sup>	0.9789
$h_w \text{ kJ } m_r^{-2} (\text{h K})^{-1}$	432.672 <sup>b</sup>	416.364 <sup>b</sup>	448.98 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Estimados con NSDF, <sup>b</sup> Estimados con MHA

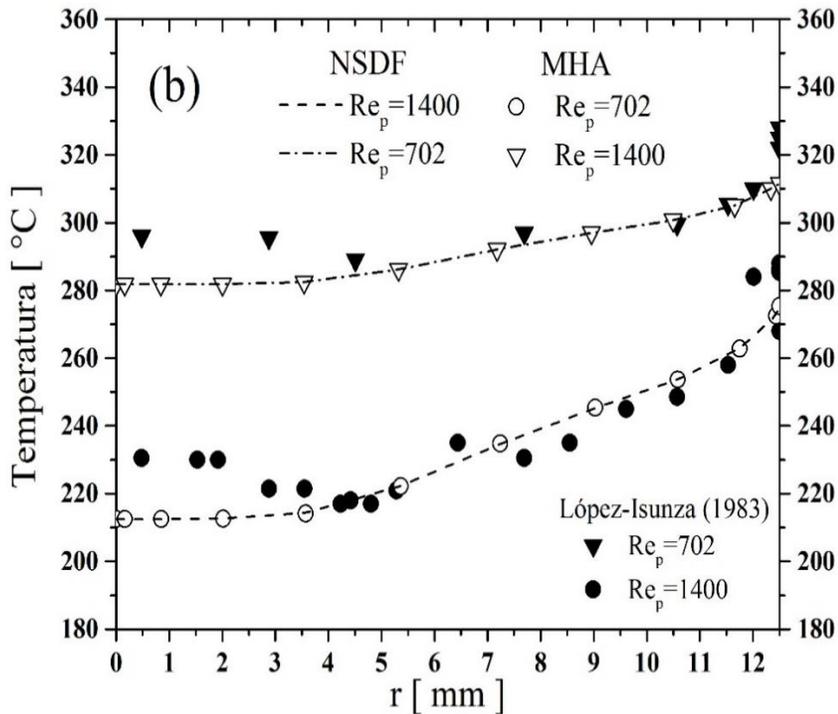
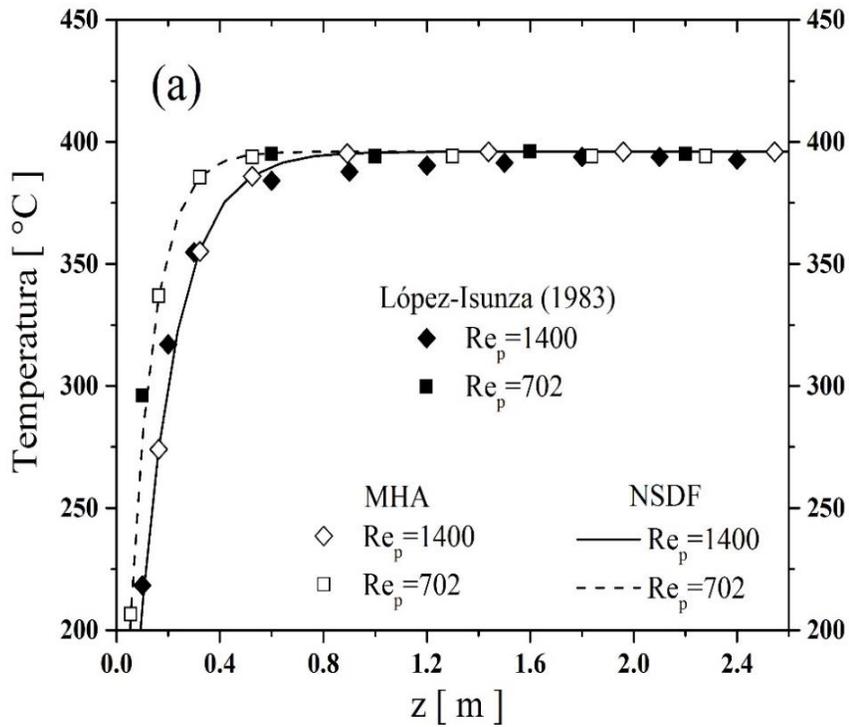


Figura 3. 2 Ajuste de los datos experimentales con los perfiles de temperatura utilizando el MHA y NSDF para un lecho empacado con  $d_i/d_p=3.1$  a dos diferentes  $Re_p$  (700 y 1400): (a) perfiles de temperatura axiales; (b) perfiles de temperatura radiales a una posición axial de 10 cm.

Como se puede observar en la Tabla 3.2, los valores de los parámetros de transporte de calor estimados y sus intervalos de confianza, ambos modelos hidrodinámicos, MHA y NSDF, conducen a valores de  $h_w$  y  $k_{effr}$  estadísticamente significativos, sin embargo, la diferencia radica en los tiempos de computo utilizados para evaluar el algoritmo de estimación debido a que el modelo de NSDF requirió 60 horas de tiempo de computo mientras que para el MHA solo fueron necesarios 60 minutos, siendo evidente el rendimiento del modelo propuesto.

Los resultados anteriores elucidan dos características del MHA, una certidumbre fenomenológica y sus ventajas computacionales comparadas con el modelo convencional, NSDF, aspectos que son importantes en señalar debido a su futura aplicabilidad cuando se modela o se optimizan este tipo de sistemas bajo condiciones de reacción. Además, los valores estimados de  $h_w$  y  $k_{effr}$  son diferentes a los valores utilizados como puntos iniciales y a los obtenidos con correlaciones reportadas en la literatura. Por ejemplo, para un  $Re_p$  de 1400, el valor estimado de  $h_w$  con MHA es  $418.47 \text{ kJ m}^{-2} (\text{h K})^{-1}$ , y el valor inicial fue de  $1052.6 \text{ kJ m}^{-2} (\text{hr K})^{-1}$ , la diferencia radica en no considerar isotropía debido a que en este trabajo se estimó la  $k_{effz}$  a partir de datos experimentales independientes. Así mismo, al comparar los resultados obtenidos a las mismas condiciones que se manejaron en este trabajo, ver Tabla 3.2, con los parámetros de transferencia de calor evaluados con las correlaciones reportadas por Dixon (1997) [96] ( $h_w = 982.6 \text{ kJ m}^{-2} (\text{h K})^{-1}$ ;  $k_{effr} = 7.85 \text{ kJ (m h K)}^{-1}$ ) y Bey y Eigenberger (2001) [92] ( $h_w = 901.1 \text{ kJ m}^{-2} (\text{h K})^{-1}$  y  $k_{effr} = 14.5 \text{ kJ (m h K)}^{-1}$ ), se observa una diferencia notable, en este caso el efecto de incluir un modelo hidrodinámico en el modelo de transferencia de calor es observado. Por último los parámetros de transferencia de calor estimados en este estudio pueden ser considerados con cierta confianza debido a las características mencionadas anteriormente y puedan ser utilizados en el modelado de reactores industriales que presentan las mismas características [12,14,97]. Además, es importante señalar que el problema del transporte de calor relacionado con la alta correlación estadística de  $h_w$  y  $k_{effr}$  aún no se ha resuelto completamente y por lo tanto nuevas aproximaciones deben ser propuestas en futuros estudios.

### 3.6 Conclusiones

El estudio de transporte de calor en un lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  en ausencia de reacción se realizó con la finalidad de conseguir dos objetivos importantes. El primero fue predecir datos experimentales de los perfiles de temperatura axiales y radiales para un lecho empacado a escala piloto con un relación de  $d_t/d_p=3.1$ , mediante un modelo pseudo homogéneo de transferencia de calor donde el efecto de la hidrodinámica es facilitado por los modelos hidrodinámicos expuestos en el capítulo anterior, el modelo de Navier Stokes acoplado a los términos de Darcy y Forchheimer y el modelo hidrodinámico propuesto. El segundo fue estimar parámetros efectivos de transporte de calor,  $h_w$ ,  $k_{effr}$  y  $k_{effz}$ , con la menor incertidumbre estadística y que serán utilizados en el modelado de un reactor catalítico para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano a etileno a las mismas condiciones del estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción.

Otro punto importante que resulta de la comparación de los resultados obtenidos con los dos modelos hidrodinámicos fue la reducción del tiempo de cómputo utilizado para la estimación de los parámetros de transporte de calor, esta reducción fue del 98 % en tiempo de cómputo al utilizar el modelo hidrodinámico aproximado para obtener valores estimados similares a los obtenidos con el modelo de Navier Stokes. Este aspecto es importante en señalar debido a su futura aplicabilidad cuando se modela o se optimizan este tipo de sistemas bajo condiciones de reacción.

---

## CAPÍTULO 4

---

# MODELADO DE UN REACTOR DE LECHO EMPACADO PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO

## 4.1 Introducción

El etileno es uno de los químicos más importantes en la industria utilizado como materia prima para la producción de polietileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, etilbenceno, alcohol etílico y acetato de vinilo. La producción convencional de etileno ha sido a través del craqueo térmico con vapor, donde los hidrocarburos y el vapor son calentados a temperaturas altas (entre 800 y 900 °C) y a presión atmosférica [112]. La deshidrogenación catalítica de parafinas es una alternativa del craqueo térmico y por un largo tiempo ha sido un proceso comercializado. Sin embargo, la restricción del equilibrio termodinámico, la desactivación catalítica irreversible y la rápida formación de coque son las principales limitaciones de tales procesos [113]. Además, las condiciones de reacción son más severas con hidrocarburos que presentan cadenas de carbono pequeñas, por lo tanto para la deshidrogenación de etano, la limitación termodinámica es mayor [39]. Como se ha mencionado anteriormente un proceso alternativo para la producción de etileno es la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO), un proceso que ha sido estudiado con mayor interés en los últimos años. El diseño del reactor es esencial para implementar esta reacción a nivel industrial, debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación, donde el control de la temperatura de reacción aparenta ser el factor clave para mantener una selectividad alta hacia el etileno. Particularmente en procesos exotérmicos, los reactores multitubulares de lecho empacado son utilizados para remover el calor generado del lecho empacado. Hasta 30,000 tubos con una relación de  $d_i/d_p$  menores a 10 son empleados para minimizar los gradientes radiales de temperatura

y enriquecer la relación entre el área de transferencia de calor y el volumen de reacción. El conjunto de tubos son inmersos en una coraza donde fluye un medio de enfriamiento apropiado. A pesar de que la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano se ha estudiado ampliamente en un amplio intervalo de catalizadores, son pocos los grupos de investigación que abordan los aspectos de ingeniería de la reacción para implementarla a nivel industrial. La mayoría de las publicaciones reportan estudios de la deshidrogenación oxidativa de alcanos con cadenas grandes, como el propano y el butano, mientras que los trabajos sobre el etano son escasos [47]. Por lo tanto en este capítulo, se estudia el comportamiento de un reactor de lecho empacado, con una relación de  $d_t/d_p=3.1$ , para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno sobre un catalizador de óxido mixto multimetalico (MoVTaNbO/TiO<sub>2</sub>). La información obtenida con la hidrodinámica, a través de los perfiles de velocidad evaluados con los modelos analizados en el capítulo 2 (NSDF y MHA), y la transferencia de calor, por medio de los parámetros de transporte estimados en el capítulo 3, son transferidas a un modelo del reactor pseudo heterogéneo de dos dimensiones para elucidar el comportamiento del reactor industrial.

En la sección 4.2 se presentan las generalidades y los antecedentes sobre el modelado de reactores catalíticos de lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p$  menor a 10, particularmente los utilizados para llevar a cabo la DHO de etano a etileno. En la sección 4.3 se presenta el modelo utilizado para describir el comportamiento de un reactor de lecho empacado a nivel industrial. Además de especificar las condiciones de operación del reactor, el modelo cinético utilizado en las simulaciones es descrito en esta sección. En la sección 4.4 se presentan los resultados de este capítulo, incluyendo la comparación de las predicciones obtenidas con el modelo del reactor cuando se utilizan los modelos hidrodinámicos descritos en el capítulo 2, NSDF y MHA. Por último en la sección 4.5 se describen las principales conclusiones sobre el modelado de un reactor catalítico de lecho empacado a nivel industrial con una baja relación de  $d_t/d_p$ .

## 4.2 Generalidades y antecedentes

Los reactores multitubulares de lecho empacado se han utilizado en una amplia gama de reacciones exotérmicas, por ejemplo la oxidación de SO<sub>2</sub>, la síntesis de amoníaco, procesos de transformación de hidrocarburos que van desde reacciones de craqueo de la industria petroquímica hasta reacciones de oxidación parcial importantes; tales como la fabricación de anhídrido ftálico a partir de o-xileno

o naftaleno así como la producción de óxido de etileno a partir de etileno [13]. Es común que este tipo de reactores sean sensible a las condiciones de operación, donde cualquier perturbación en el sistema pueda causar un comportamiento inseguro que resulte en daños físicos del reactor, así como el catalizador y con ello aumente el riesgo al personal que opera estos sistemas si cualquiera de los reactivos o productos sean explosivos. Por estas razones, la simulación a través de un modelo matemático ofrece beneficios considerables para el estudio de este tipo de sistemas. A este respecto, el papel del modelo es el de una herramienta adicional para interpretar los resultados y para determinar las condiciones de operación no deseadas de modo que puedan evitarse o bien se puedan abordarse con cuidado. Los primeros estudios acerca de los reactores de lecho empacado donde se llevan a cabo reacciones exotérmicas se presentan a principios del siglo XX con el trabajo de Taylor en 1919 [114], sin embargo es a partir de los años 70s cuando se consideran las primeras aproximaciones que conllevan el efecto de la fracción vacía y la variación de la velocidad del fluido en los modelos de transferencia de calor y en el modelo del reactor con una relación de  $d_t/d_p$  menor a 10 [12,74,115-117].

Ya que el modelo del reactor es un punto clave para el diseño de un nuevo proceso, y en vista de que la producción de etileno a través de la DHO de etano a escala comercial sigue siendo un reto importante. La industria y la academia han centrado su investigación en la reacción catalítica de DHO de etano para producir etileno [98,99,100] con la finalidad de hacer frente a su creciente demanda y también, como un esfuerzo a reducir el impacto ambiental y el consumo de energía de los procesos comerciales convencionales. Desde los años 90s surgen los primeros estudios teóricos de la DHO de etano en diferentes configuraciones del reactor a escala piloto, sin embargo hasta el momento, en ningún estudio se ha considerado en el modelo del reactor el efecto de la hidrodinámica a pesar de la configuración del reactor ( $d_t/d_p < 10$ ) y las condiciones de flujo que se manejan en estos estudios. Por ejemplo, Al-Sherenhy y col. (1998) [118] 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 puntos calientes y así lograr un incremento en la conversión de etano del 30% con 2000 puntos de inyección, sin embargo, el modelo pseudo homogéneo utilizado no considera ningún termino de transporte de masa o calor, a pesar de las condiciones de operación utilizadas y la relación de  $d_t/d_p$  manejada, y solo fue utilizado el término de reacción expresado mediante una cinética obtenida para un catalizador de MoVNb en un

intervalo de temperaturas de 275 a 325 °C. Por otro lado, López y col. (2008) [47] extendieron el estudio anterior al modelar un reactor multitubular de lecho empacado con 10,000 tubos con una longitud de 4 m y manejando la misma relación de  $d_t/d_p$ . Este estudio se centra en el efecto de la variación de diferentes parámetros 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 homogéneo utilizado no considera ningún fenómeno de dispersión de masa o calor en ninguna dirección. A pesar de ello, los autores sugieren que en futuros trabajos, se deben considerar los fenómenos de dispersión y los gradientes radiales de temperatura, manteniendo la línea de la distribución de oxígeno en el reactor. En 2011, Rodríguez y col [106], realizan una comparación entre un reactor de lecho fijo y un reactor con distribución controlada de oxígeno mediante una membrana. Ellos concluyen que las tasas de reacción y la velocidad de generación de calor pueden ser controladas por medio del flujo de permeación del oxígeno a través de la membrana conduciendo a un mejor control de temperatura en el interior del reactor, sin embargo el modelo utilizado en las simulaciones es similar a los trabajos anteriores. Por último, Fattahi y col. (2013) [39] analizaron el efecto de instalar 5 puntos de inyección de oxígeno en un reactor de lecho empacado con una longitud de 20 m y a las mismas condiciones utilizadas en el estudio de López y col. (2008) [47]. Los resultados muestran selectividades mayores y un mejor control de la temperatura en el interior del reactor, sin embargo en el modelo se persiste en disminuir los efectos de transporte.

En los estudios anteriores, los fenómenos de dispersión de masa y calor y las resistencias externas se consideran despreciables debido al diámetro de tubo y los flujos altos que se manejan, por lo tanto los perfiles radiales de temperatura y concentración son planos. Como se mencionó anteriormente, el manejo de una relación de  $d_t/d_p$  menor a 10 conlleva a considerar el impacto en el comportamiento del reactor (conversión y selectividad) de los huecos formados a lo largo del lecho empacado y a su vez en los perfiles de velocidad y temperatura en el interior del lecho, como lo han señalado otros estudios [12,89,115,117].

Una gran variedad de formulaciones catalíticas se han reportado en la literatura para llevar la DHO de etano a etileno [45,99,107,110]. A este respecto, el óxido mixto multimetalico con base en Mo, V, Te y Nb es, sin lugar a dudas, es uno de los materiales más eficientes y eficaces para la DHO

de etano, ya que presenta una destacada actividad y selectividad hacia etileno [45,46,101,102]. Por lo que, previendo una posible aplicación futura de este material catalítico para la DHO de etano a escala comercial requiere, como primer paso, el diseño conceptual del reactor catalítico. Sin embargo debido a la exotermicidad de las reacciones involucradas en la DHO de etano, principalmente relacionadas con el calor liberado durante la formación  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ) a partir de etano y etileno, el diseño del reactor se vuelve una compleja tarea para la ingeniería química. Como se mencionó anteriormente, un reactor catalítico de lecho empacado con baja relación de diámetro tubo partícula ( $d_t/d_p < 10$ ) parece ser una opción adecuada para llevar a cabo la DHO de etano utilizando como catalizador el óxido multimetalico ( $\text{MoVTenbO}$ ) [13,103], ya que esta configuración promueve la eliminación rápida del calor generado, maximiza el rendimiento del producto deseable, y evita la fuerte desactivación del catalizador mediante el proceso de sinterización [12,92,104,105], como se ha observado para otras reacciones exotérmicas de oxidación parcial. Che-Galicia y col. (2015) [14] es el primer estudio que considera de manera indirecta el efecto de la hidrodinámica en el modelo de un reactor de lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p=3$  para llevar a cabo la DHO de etano, utilizando como catalizador el óxido multimetalico ( $\text{MoVTenbO}$ ), mediante los coeficientes de transferencia de calor, siguiendo la metodología propuesta por Castillo-Araiza y col. (2007) [19]. Entre sus principales resultados, los autores confirman la diferencia que existe entre los perfiles de temperatura evaluados con diferentes conjuntos de parámetros, que incluyen o no la hidrodinámica, observando puntos calientes en las simulaciones obtenidas con la aproximación clásica (flujo pistón). Otros estudios han reportado resultados similares para otros sistemas de reacción, donde concluyen que las mejores predicciones de observaciones experimentales se logran con coeficientes de transferencia de calor que toman en cuenta el efecto de la hidrodinámica [12,17,89,115]. Adicionalmente, un estudio de sensibilidad paramétrica es propuesto, variando la temperatura del medio de enfriamiento y la concentración de alimentación de los reactivos, sin embargo, no se considera otro flujo de entrada y los perfiles de velocidad no se incluyen directamente en el modelo del reactor debido al esfuerzo computacional requerido. Por lo tanto, este trabajo predice el comportamiento de un reactor de lecho empacado a escala industrial operado de manera no isotérmica y no adiabática para llevar a cabo la DHO de etano sobre un catalizador de óxido mixto multimetalico ( $\text{MoVTenbO/TiO}_2$ ). En el modelo se considera el efecto de la hidrodinámica por medio de los coeficientes de transporte de calor estimados en el capítulo 3 y directamente en el modelo del

reactor mediante las aproximaciones hidrodinámicas analizadas en el capítulo 2 a diferentes flujos de entrada.

### **4.3 Modelo del reactor de lecho empacado a escala industrial**

Normalmente, el comportamiento de un reactor catalítico multitubular de lecho empacado se predice mediante el modelado de un solo tubo, suponiendo, con cierta certidumbre, que todos los tubos se comportan prácticamente de la misma manera [13,16]. Debido a esto en este trabajo se elucida la aplicación del modelo hidrodinámico propuesto (MHA) al acoplarlo a un modelo del reactor y comparar las simulaciones con las evaluadas al utilizar el modelo convencional (NSDF) en el mismo modelo del reactor a las mismas condiciones de operación. La fiabilidad de las simulaciones se basa en el enfoque de modelado propuesto por nuestro grupo de trabajo [12,14,19,104], el cual permite la predicción del comportamiento observado de un reactor catalítico de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ .

En la Tabla 4.1 se presentan las condiciones de operación y los parámetros utilizados en las simulaciones que se realizan en este estudio mediante el modelo del reactor de lecho empacado a nivel industrial. Es importante señalar que las dimensiones del reactor y del catalizador son las mismas que fueron utilizadas en el estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción [3,7]. La densidad del catalizador activo calculada es ca. 75 kg/m, este valor corresponde a la fase activa del catalizador MoVTeNbO impregnada sobre la superficie externa de los pellets de TiO<sub>2</sub> empacados en el reactor. La capa activa del catalizador se considera de un espesor de 0.15 mm dado que las limitaciones al transporte de masa y calor intrapartícula son despreciables a estas condiciones. Asimismo, la alimentación al reactor consiste en una mezcla de etano, oxígeno y un gas inerte con composición definida. Por lo tanto, la relación a la entrada de O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> se seleccionó estratégicamente para estar fuera de la región explosiva.

**Tabla 4.1 Dimensiones del reactor, dimensiones del catalizador, los parámetros y las condiciones de operación utilizada en el modelo del reactor.**

	Valor	Referencias
<b>Dimensiones del reactor y del catalizador</b>		
L, m <sub>r</sub>	2.6	[3]
dt, m <sub>r</sub>	0.025	[12,3]
dp, m <sub>s</sub>	0.0082	[12,3]
ε, m <sub>r</sub> <sup>3</sup> m <sub>r</sub> <sup>-3</sup>	0.5	[3]
ρ <sub>B</sub> , kg <sub>cat</sub> m <sub>r</sub> <sup>-3</sup>	75	[14]
<b>Condiciones de operación</b>		
P, atm	1	[14]
T <sub>b</sub> , °C	400 – 480	[14]
T <sub>0</sub> , °C	200	[14]
Re <sub>p</sub>	702 – 1400	[14]
Flujo, Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	2 – 4	[3]
Concentración de alimentación de etano	9	[14]
Concentración de alimentación de oxígeno	7	[14]
<b>Propiedades del fluido y parámetros</b>		
ρ <sub>f</sub> , kg m <sub>r</sub> <sup>-3</sup>	0.52 – 0.46	Calculada
C <sub>p</sub> <sub>f</sub> , kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1.142	Calculada
C <sub>p</sub> <sub>s</sub> , kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	0.689	[14]
k <sub>effz</sub> , kJ (m <sub>r</sub> h K) <sup>-1</sup>	190.5	Calculada
D <sub>effr</sub> , m <sub>r</sub> <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	32	[3]
D <sub>effz</sub> , m <sub>r</sub> <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	53	[3]
k <sub>g</sub> , m <sub>r</sub> <sup>3</sup> m <sub>s</sub> <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	576	[3]
h <sub>g</sub> , kJ m <sub>s</sub> <sup>-2</sup> (h K) <sup>-1</sup>	928.8	[3]

El modelo pseudo heterogéneo en dos dimensiones se basa en las relaciones generales de conservación promediadas de masa y energía pero considerando parámetros de transporte efectivos. Este modelo utiliza los modelos hidrodinámicos, MHA y NSDF, para describir los perfiles de velocidad y los parámetros de transferencia de calor estimados de los estudios en ausencia de reacción (ver, Capítulo 3). Por lo tanto, el modelo del reactor de lecho empacado está dado por:

Fase Gas:

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_n}{\partial z} = D_{\text{effr}} \left( \frac{\partial^2 C_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_n}{\partial r} \right) + D_{\text{effz}} \frac{\partial^2 C_n}{\partial z^2} + \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) k_g a_s (C_{ns} - C_n) \quad (4.1)$$

$$\rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon v_z \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = k_{\text{effr}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{\text{effz}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (1-\varepsilon) h_g a_s (T_s - T) \quad (4.2)$$

Fase Sólida:

$$(1-\varepsilon) \frac{\partial C_{ns}}{\partial t} = (1-\varepsilon) k_g a_s (C_n - C_{ns}) + \rho_B \sum_{i=1}^N v_{ni} r_i \quad (4.3)$$

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1-\varepsilon) h_g a_s (T - T_s) + \rho_B \sum_{i=1}^N (-\Delta H_i) r_i \quad (4.4)$$

Las condiciones iniciales son:

$$t = 0; \quad C_n(0, r, z) = C_n(0, r, z)_{ss}; C_{ns}(0) = C_{ns}(0)_{ss} \quad (4.5)$$

$$t = 0; \quad T(0, r, z) = T(0, r, z)_{ss}; T_s(0) = T_s(0)_{ss} \quad (4.6)$$

Las condiciones de frontera son:

$$z = 0; \quad v_{z0} C_{n0} = v_{z0} C_n - D_{\text{effz}} \frac{\partial C_n}{\partial z}; \quad v_{z0} \rho_f C_{pf} T_0 = v_{z0} \rho_f C_{pf} T - k_{\text{effz}} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4.7)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial C_n}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (4.8)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4.9)$$

$$r = Rt; \quad \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0; \quad -k_{\text{effr}} \frac{\partial T}{\partial r} = h_w (T - T_b) \quad (4.10)$$

donde  $C_n$  es la concentración molar del componente  $n$  en la fase gas,  $D_{\text{effr}}$  es el coeficiente de dispersión de masa radial,  $D_{\text{effz}}$  es el coeficiente de dispersión de masa axial,  $\rho_B$  es la densidad de lecho empacado,  $\rho_f$  es la densidad del fluido,  $C_{pf}$  es la capacidad de calor específica del fluido,  $C_{ps}$  es la capacidad calorífica del sólido,  $k_{\text{effr}}$  es la conductividad térmica efectiva radial,  $k_{\text{effz}}$  es la conductividad térmica efectiva axial y  $h_w$  es el coeficiente de transferencia de calor en la pared.

El comportamiento del reactor se evalúa mediante la conversión de los reactivos, así como por el rendimiento del producto. La conversión se define como:

$$X_n = \frac{\text{número de moles de } n \text{ que reaccionaron}}{\text{número de moles de } n \text{ alimentados}} \quad n = \text{C}_2\text{H}_6 \text{ o } \text{O}_2 \quad (4.11)$$

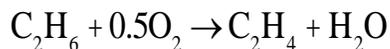
mientras que el rendimiento del producto  $n$  se define como:

$$Y_n = \frac{\text{número de moles de producto } n \text{ formados}}{\text{número de moles de etano alimentados}} \quad n = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}_2, \text{CO} \text{ y } \text{H}_2\text{O}$$

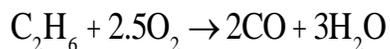
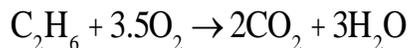
(4.12)

El modelo cinético para la DHO de etano sobre un catalizador de óxido mixto multimetalico, utilizado en este trabajo fue el reportado por Che-Galicia y col. en 2015 [14]. Los autores reportaron que el modelo de Eley-Rideal presento una buena predicción de los datos experimentales, a partir de una comparación entre diferentes modelos cinéticos. El mecanismo de reacción considera reacciones paralelas y consecutivas y está basado en lo siguiente:

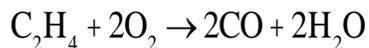
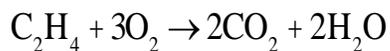
- El etileno es producido de la deshidrogenacion oxidativa de etano ( $r_1$ ):



- El etano también puede ser oxidado para formar  $\text{CO}_2$  ( $r_2$ ) y/o  $\text{CO}$  ( $r_3$ ):



- El etileno producido también puede ser reaccionar para para formar  $\text{CO}_2$  ( $r_4$ ) y/o  $\text{CO}$  ( $r_5$ ):



Las ecuaciones que describen las velocidades de reacción para la deshidrogenación oxidativa de etano sobre el catalizador de MoVTenbO están en función de las presiones parciales de los componentes en fase gas y están dadas por las siguientes expresiones:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6} \theta_{\text{O}} \quad (4.13)$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_2\text{H}_6} \theta_{\text{O}}^{m_2} \quad (4.14)$$

$$r_3 = k_3 p_{C_2H_6} \theta_O^{m_3} \quad (4.15)$$

$$r_4 = k_4 p_{C_2H_4} \theta_O^{m_4} \quad (4.16)$$

$$r_5 = k_5 p_{C_2H_4} \theta_O^{m_5} \quad (4.17)$$

El cálculo de  $r_i$  incluye un coeficiente de velocidad denotado por  $k_i$ , un coeficiente de adsorción en equilibrio para el componente  $n$  representado por  $K_n$ , la presión parcial del reactante  $n$  es representado por  $p_n$ , la fracción de sitios ocupados por el oxígeno es denotado por  $\theta_O$ , la fracción de sitios activos  $\theta_*$  y el orden de reacción relaciona a la presión parcial de la fase gas es representada por  $m_i$ . La fracción de sitios ocupados por el oxígeno, la fracción de sitios activos y los parámetros cinéticos son determinados como sigue:

$$\theta_O = (K_{O_2} p_{O_2})^{\frac{1}{2}} \theta_* \quad (4.18)$$

$$\theta_* = \frac{1}{1 + (K_{O_2} p_{O_2})^{\frac{1}{2}} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (4.19)$$

$$k_i = \exp \left[ A_i' - \frac{E_{A,i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (4.20)$$

$$K_n = \exp \left[ \frac{\Delta S_n^\circ}{R} - \frac{\Delta H_n^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (4.21)$$

donde  $A_i'$  es el logaritmo natural del factor pre-exponencial de la reacción  $i$ ,  $E_{A,i}$  es el factor de energía de activación para la reacción  $i$ ,  $T$  es la temperatura de reacción,  $T^*$  es la temperatura promedio de reacción (450°C),  $\Delta S_n^\circ$  es la entropía de adsorción estándar del componente  $n$ ,  $\Delta H_n^\circ$  es la entalpía de adsorción estándar del componente  $n$  y  $R$  es la constante universal de los gases.

En la Tabla 4.2 se presentan los parámetros cinéticos estimados a partir de datos experimentales para el catalizador de MoVTeNbO, reportado por Che-Galicia y col. en 2015 [14]. El modelo resultante, ecuaciones (4.1)-(4.21), está dado en términos de un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales parabólicas, el cual se resuelve numéricamente por el método de colocación ortogonal empleando 10 y 50 puntos de colocación interiores en las coordenadas radiales y axiales, respectivamente, utilizando polinomios de Legendre [82]. Posteriormente, el conjunto resultante de ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelve por un método de Runge-Kutta [109].

**Tabla 4.2** Parámetros cinéticos utilizados en las simulaciones reportadas por Che-Galicia y col. (2015).

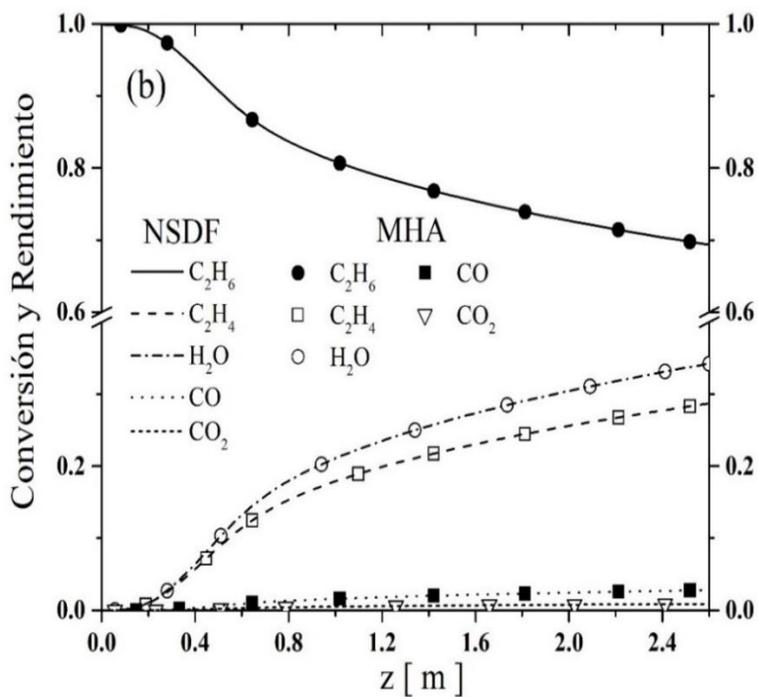
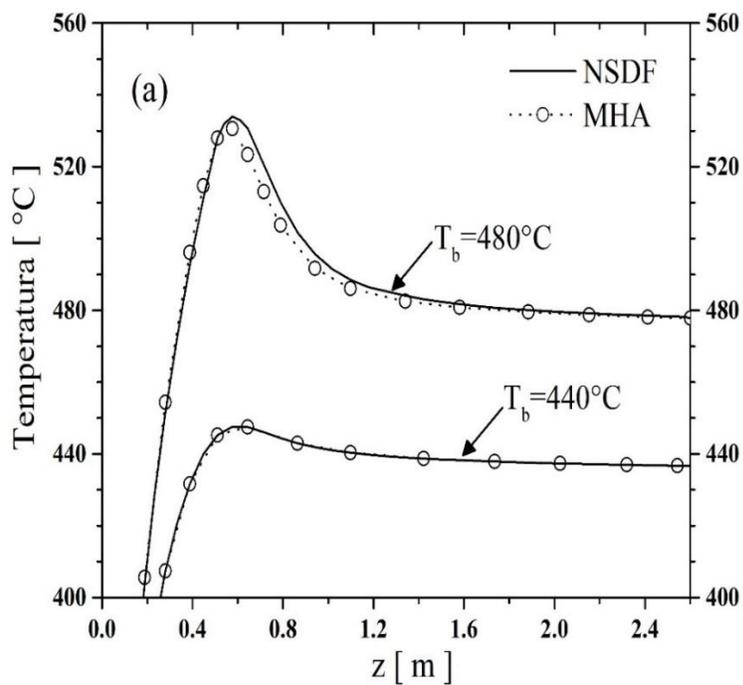
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior
$A'_1, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}} \text{h})^{-1}$	5.50E + 00	5.49E + 00	5.52E + 00
$A'_2, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}} \text{h})^{-1}$	6.86E - 01	6.84E - 01	6.88E - 01
$A'_3, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}} \text{h})^{-1}$	1.58E + 00	1.57E + 00	1.58E + 00
$A'_4, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}} \text{h})^{-1}$	2.60E + 00	2.59E + 00	2.61E + 00
$A'_5, \text{mmol}(\text{g}_{\text{cat}} \text{h})^{-1}$	7.87E - 01	7.84E - 01	7.90E - 01
$E_{A,1}, \text{kJ mol}^{-1}$	9.05E + 01	9.02E + 01	9.07E + 01
$E_{A,2}, \text{kJ mol}^{-1}$	1.65E + 02	1.64E + 02	1.66E + 02
$E_{A,3}, \text{kJ mol}^{-1}$	1.50E + 02	1.49E + 02	1.50E + 02
$E_{A,4}, \text{kJ mol}^{-1}$	1.39E + 02	1.38E + 02	1.39E + 02
$E_{A,5}, \text{kJ mol}^{-1}$	1.32E + 02	1.31E + 02	1.32E + 02
$-\Delta S_{\text{O}_2}^0, \text{J}(\text{mol K})^{-1}$	2.15E + 02	2.14E + 02	2.16E + 02
$-\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0, \text{J}(\text{mol K})^{-1}$	4.20E + 01	4.19E + 01	4.21E + 01
$-\Delta H_{\text{O}_2}^0, \text{kJ mol}^{-1}$	4.56E + 01	4.55E + 01	4.57E + 01
$-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0, \text{kJ mol}^{-1}$	1.28E + 02	1.28E + 02	1.28E + 02
$m_2$	9.22E - 01	9.19E - 01	9.24E - 01
$m_3$	9.06E - 01	9.03E - 01	9.08E - 01
$m_4$	1.23E + 00	1.22E + 00	1.23E + 00
$m_5$	9.05E - 01	9.02E - 01	9.08E - 01

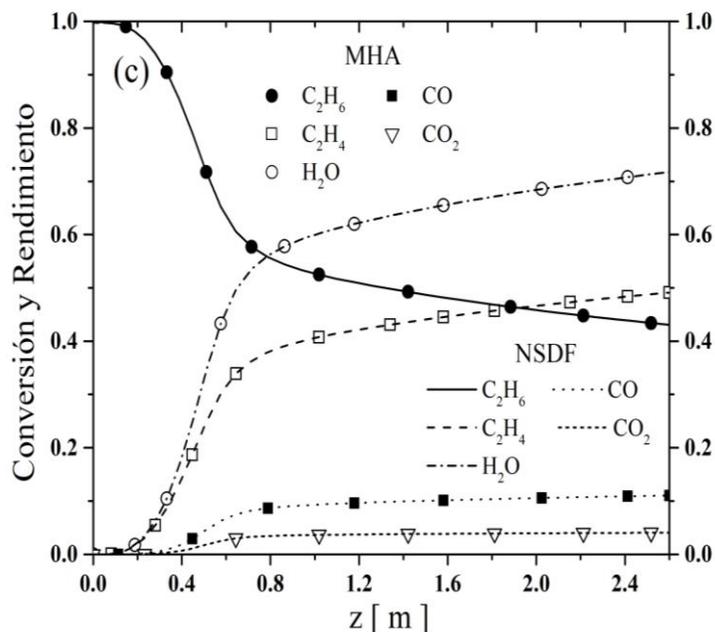
#### 4.4 Resultados y discusión

A pesar de que hasta el momento no hay una planta piloto a nivel mundial para la producción de etileno mediante la DHO de etano, esta tecnología aparente ser una de las alternativas más prometedoras para producir etileno y así evitar los principales problemas relacionados con las limitaciones termodinámicas y de energía que presentan los procesos convencionales [14,100]. Con respecto a ello, el catalizador de óxido mixto multimetalico MoVTenbO ha mostrado ser uno de los materiales con mayor efectividad y eficiencia para llevar a cabo la DHO de etano a escala

laboratorio [110,111]. Para prever la posibilidad de la futura aplicación de este material a escala comercial, se requiere del diseño conceptual de este reactor catalítico. Debido a la exotermicidad de la reacción de DHO, el reactor catalítico de lecho empacado con enfriamiento en la pared con una baja relación de diámetro de tubo a partícula ( $d_t/d_p = 3.1$ ) es propuesto en este trabajo como una opción comercial adecuada [103]. Varios investigadores han considerado el reactor catalítico de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  para simular el posible comportamiento de la DHO de etano sobre diferentes sistemas catalíticos, incluyendo la formulación MoVTenbO [14,39,47], sin embargo estos estudios son cuestionables debido al uso de modelos cinéticos no confiables y despreciando el efecto de la baja relación de  $d_t/d_p$  en el campo de velocidad y, por lo tanto, en el transporte de calor y masa.

Esta sección presenta un estudio de sensibilidad paramétrica para evaluar el comportamiento de MoVTenbO externamente depositado en  $TiO_2$  durante la DHO de etano en un reactor de lecho empacado a nivel industrial. Particularmente, las simulaciones con cambios en la temperatura del baño de enfriamiento (400 °C y 480°C) y el número de Reynolds de partícula (700 y 1400) son analizadas y discutidas. Las simulaciones se llevaron a cabo mediante un modelo pseudo heterogéneo en dos dimensiones, ecuaciones (4.1)-(4.21), acoplado con los modelos hidrodinámicos, NSDF y MHA, y utilizando los parámetros de transferencia de calor,  $h_w$ ,  $k_{effr}$  y  $k_{effz}$  estimados para el sistema estudiado. El modelo cinético utilizado en estas simulaciones, ecuaciones (4.13)-(4.21), es específico para el catalizador utilizado en este estudio y fue desarrollado en previos estudios por nuestro grupo de investigación [14,110].

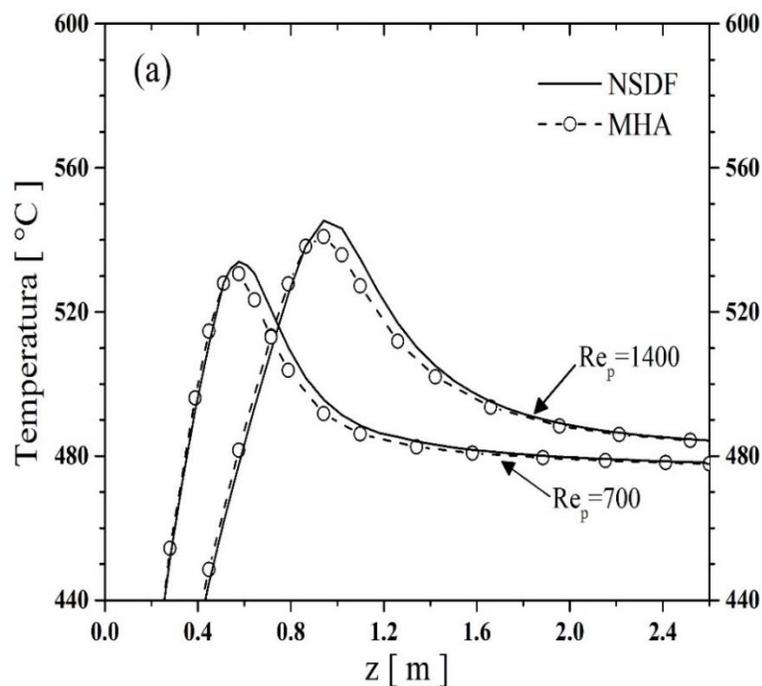


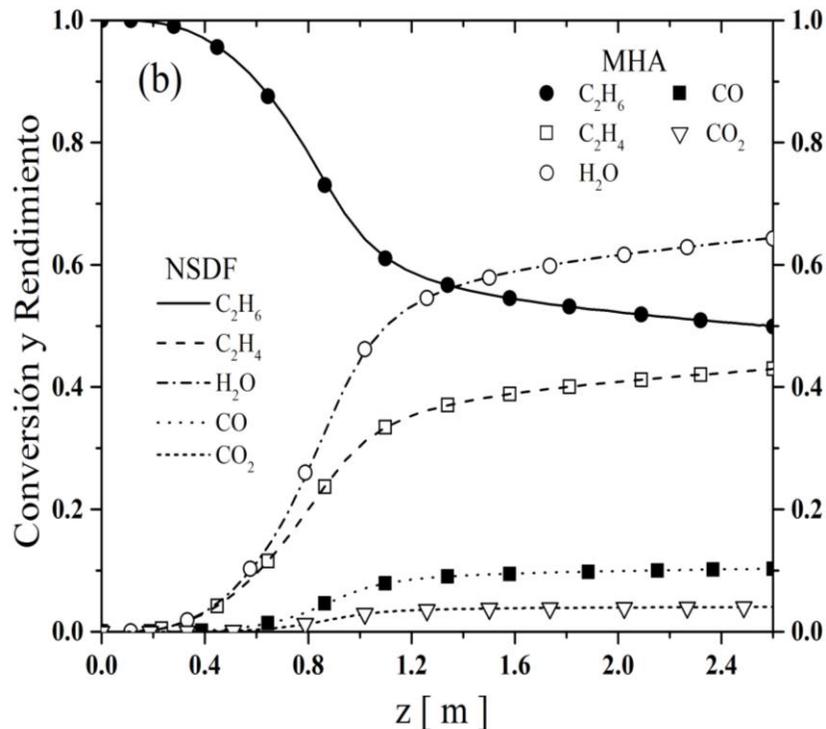


**Figura 4.1 Predicciones con el modelo del reactor utilizando el MHA y NSDF a dos diferentes temperatura de enfriamiento (440°C y 480°C) y a un  $Re_p=700$  con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a  $T_b=440^\circ C$ ; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a  $T_b=480^\circ C$ .**

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de las simulaciones en estado estacionario de los perfiles de la temperatura, la conversión de etano y el rendimiento de los diferentes productos de la reacción (etileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua) a lo largo del reactor, evaluadas, ya sea con el modelo de NSDF o con el MHA a dos diferentes temperaturas de enfriamiento (440 °C y 480 °C) y a un  $Re_p=700$ . Todas las demás condiciones de operación y geométricas del reactor y el catalizador se mantiene fijas, ver tabla 4.1. Como se puede observar en la Figura 4.1a, el valor mayor del punto caliente corresponde a la temperatura de enfriamiento superior, a una  $T_b$  de 440 °C se observa un punto caliente ligero de 451 °C, mientras que a una  $T_b$  de 480 °C resulta un punto caliente pronunciado con un incremento en la temperatura de 53 °C por arriba de la temperatura de enfriamiento. Las Figuras 4.1b y 4.1c muestran el efecto de la temperatura de enfriamiento sobre la conversión y el rendimiento. Un incremento de  $T_b$  favorece la conversión de etano pero también conduce a una mayor producción de óxidos de carbono, las reacciones no selectivas que son, esencialmente las responsables de la formación de los puntos calientes. Por otro lado, la Figura 4.2 presenta la comparación de las simulaciones en estado estacionario de los perfiles de la temperatura, la conversión de etano y el rendimiento de los

diferentes productos de la reacción (etileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua) a lo largo del reactor, evaluadas, ya sea con el modelo de NSDF y el MHA a dos diferentes números de Reynolds de partícula (700 y 1400) y a un  $T_b=480\text{ }^\circ\text{C}$ . En este caso, un valor bajo del  $Re_p$  mejora la transferencia de calor del sistema causando un punto caliente suave, ver Figura 4.2a, a un  $Re_p$  de 700 se produce un punto caliente de  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que a un  $Re_p$  de 1400 resulta un punto caliente importante de  $541\text{ }^\circ\text{C}$ , esta temperatura puede provocar un daño irreversible de las propiedades fisicoquímicas del catalizador utilizado (MoVTenbO) [14,111]. El análisis de este tipo de resultados puede definir condiciones seguras que son esenciales para mantener un balance activo, aumentar la selectividad y disminuir la desactivación del catalizador. Las Figuras 4.1b y 4.2b muestran el efecto del  $Re_p$  en la conversión y el rendimiento. Como ya se mencionó anteriormente, una disminución del  $Re_p$  favorece la conversión de etano pero también conduce a producciones de óxidos de carbono grandes. El comportamiento observado en las figuras 4.1 y 4.2, muestran tendencias similares a las observadas experimentalmente un típico reactor de lecho empacado a escala industrial utilizado para llevar a cabo reacciones altamente exotérmicas [12,23,74].





**Figura 4.2** Predicciones con el modelo del reactor utilizando el MHA y NSDF a dos diferentes  $Re_p$  (700 y 1400) y a una  $T_b=480^\circ\text{C}$  con una relación molar de entrada de  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a un  $Re_p=1400$  y una  $T_b=480^\circ\text{C}$ .

Cabe señalar, que ambos modelos hidrodinámicos, MHA y NSDF, conducen a predicciones similares del reactor y con ello se puede validar el modelo aproximado propuesto en este trabajo. Además, el tiempo requerido para resolver el modelo del reactor acoplado al MHA (156 horas) es menor al utilizado al acoplarlo con el modelo de NSDF (373 horas), demostrando las ventajas del modelo aproximado que fue resuelto analíticamente en lugar de numéricamente.

Aunado a todo lo anterior, este es el primer estudio en la literatura en modelar la DHO de etano en un reactor de lecho empacado que considera la hidrodinámica a través de los coeficientes de transporte de calor y directamente en el modelo del reactor, las simulaciones obtenidas en este trabajo se compararon con las reportadas en la literatura donde la hidrodinámica ha sido despreciada de manera directa en el modelo del reactor [14]. Las simulaciones que desprecian a hidrodinámica conducen a amplitudes pequeñas de los perfiles de temperaturas alrededor de la zona donde se ubica el punto caliente, por ejemplo, a un  $Re_p$  de 1400 y  $T_b$  de  $480^\circ\text{C}$ , el modelo reportado en la literatura [14] predice una posición y magnitud del punto caliente a 65 cm desde la

entrada del reactor y 535 °C, respectivamente, mientras que los resultados de este trabajo, donde si se considera la hidrodinámica, muestran un punto caliente de 540 °C, ubicado a 95 cm desde la entrada del reactor. Estos resultados elucidan el efecto de la hidrodinámica en ambos fenómenos, la transferencia de calor y la transferencia de masa, sugiriendo su importancia en el diseño conceptual de este tipo de reactores catalíticos, como lo han remarcado otros autores con otras reacciones altamente exotérmicas [12]. Aunque, este análisis proporciona información relevante del papel de la hidrodinámica cuando se lleva a cabo el diseño conceptual de una nueva tecnología, estudios futuros para otras tecnologías donde las observaciones industriales bajo condiciones de reacción sean disponibles deberían llevarse a cabo para llegar a conclusiones con mayor solidez.

## 4.5 Conclusiones

Para la implementación de una nueva tecnología, en este caso la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno sobre un catalizador de óxido mixto multimetalico ( $\text{MoVTeNbO/TiO}_2$ ) que se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo con baja relación de  $d_t/d_p$ , se requiere de un adecuado diseño conceptual del reactor, y el modelado ha sido una de las herramientas de ingeniería más confiable para obtener un diseño preliminar del reactor. Para tener confianza en las simulaciones del modelo, debe llevarse a cabo una adecuada determinación tanto de los parámetros cinéticos como de los parámetros de transporte de calor a partir de experimentos independientes.

Las simulaciones desarrolladas a partir del modelo pseudo heterogéneo del reactor bajo diferentes condiciones de operación sugieren que la hidrodinámica es un aspecto esencial que debe tomarse en cuenta durante el modelado de este tipo de sistemas de reacción los cuales presentan una baja relación de  $d_t/d_p$ . Además, es posible elucidar que el modelo hidrodinámico aproximado, propuesto en este trabajo, fue capaz de predecir un comportamiento del reactor similar al obtenido con el modelo de Navier Stokes Darcy-Forchheimer, particularmente se obtuvo un error no mayor al 1% en la temperatura del punto caliente a un  $Re_p$  de 1400 y una  $T_b$  de 480°C. Además en los perfiles de conversión y rendimiento se observa un comportamiento completamente similar con ambos modelos hidrodinámicos.

La aplicación directa del modelo hidrodinámico aproximado en el modelo de un reactor catalítico de lecho empacado resulto en la disminución del tiempo de cómputo requerido para obtener las simulaciones, con respecto al modelo de Navier Stokes Darcy-Forchheimer. Esta característica es importante en mencionar debido a su futura aplicabilidad en sistemas de control y de optimización de este tipo de sistemas a escala industrial.

---

## CAPÍTULO 5

---

# CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

## 5.1 Conclusiones

La creciente demanda del etileno en los últimos años ha motivado a la industria y la academia para el desarrollo de un nuevo proceso. A este respecto, la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano es una de las alternativas más prometedoras debido a sus ventajas intrínsecas. La propuesta de llevar a cabo esta reacción en un reactor catalítico de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  ha sido estudiada por algunos grupos de investigación. Sin embargo, hasta el momento, no se ha considerado el efecto de la hidrodinámica en el modelado del reactor, que es de vital importancia para la predicción de observaciones experimentales. Por lo que en este trabajo se planteó el desarrollo y la aplicación de un modelo hidrodinámico aproximado para elucidar su efecto y demostrar las ventajas que conllevan esta aproximación. Esto se refleja en las siguientes conclusiones:

- ❖ Se desarrolló un modelo hidrodinámico aproximado a partir del análisis de los fenómenos que dominan en dos regiones del lecho empacado. En la región central se demostró que las interacciones entre el fluido y el sólido son importantes y como resultado un modelo basado en los términos de Darcy y Forchheimer son suficientes para predecir los perfiles de velocidad axial en esta región. Por otro lado, en la región cercana a la pared, existe una compleja interacción entre el fluido y las superficies sólidas presentes, como son las partículas y la pared del tubo. Sin embargo, mediante un balance de fuerza viscosas, que

incluye una viscosidad efectiva, y el concepto de diámetro de tubo efectivo, basado en las características geométricas del lecho, fue posible predecir el punto máximo de velocidad, la viscosidad turbulenta y el espesor de la capa de fluido adherida a la pared en función del flujo de entrada del lecho. Además esta aproximación se validó con datos experimentales de velocidad, que sustenta su aplicación directa en estudios de transferencia de calor y de reacción.

- ❖ Se realizó un estudio de transporte de calor en ausencia de reacción para estimar los parámetros de transporte de calor,  $k_{effr}$ ,  $k_{effz}$  y  $h_w$ . Para la estimación de estos parámetros de transferencia de calor se utilizó el modelo hidrodinámico propuesto con la finalidad de que estos parámetros representen de manera implícita el efecto de la hidrodinámica en la transferencia de calor. También se utilizó el modelo de Navier Stokes acoplado a los términos de Darcy y Forchheimer para comparar los parámetros estimados y los perfiles de temperatura axial y radial con ambos modelos, resultando en un error mínimo en ambos resultados. Aunado a ello, el tiempo de cómputo requerido para obtener los resultados con el modelo hidrodinámico aproximado fue considerablemente menor al utilizado con el modelo de Navier Stokes Darcy-Forchheimer. Otro resultado importante fue considerar la no isotropía en la estimación de los coeficientes de transferencia de calor, a diferencia de otros trabajos, resultando en una buena predicción de los datos experimentales de transferencia de calor en ausencia de reacción.
- ❖ Se investigó mediante un análisis de sensibilidad paramétrica la viabilidad del proceso de la DHO de etano a escala industrial para la producción de etileno tomando en cuenta el efecto cinético y el impacto de los fenómenos hidrodinámicos, mediante la inclusión del modelo hidrodinámico aproximado en el modelo del reactor. Se encontró que las diferencias en los perfiles de temperatura, conversión y rendimiento son mínimas con respecto a los resultados obtenidos con el modelo de Navier Stokes Darcy-Forchheimer. Asimismo, en este estudio la reducción del tiempo de cómputo fue logrado con la inclusión del modelo hidrodinámico aproximado en el modelo del reactor en lugar del modelo de Navier Stokes.

Por último, cabe destacar que el modelo hidrodinámico aproximado desarrollado en este trabajo, es una potencial herramienta para ser utilizada en futuras aplicaciones, como son la optimización y control de modelos ya existentes que requieran el efecto de la hidrodinámica. También es posible que este modelo propuesto sea utilizado en otros procesos, por ejemplo; sistemas biológicos y yacimientos de hidrocarburos.

## 5.2 Trabajo a futuro

A continuación se presentan algunas sugerencias para futuros trabajos de investigación:

- ❖ Ampliar el estudio del modelo hidrodinámico aproximado con el desarrollo de un modelo en estado transitorio con la finalidad de comprender la dinámica del sistema y así ser aplicable en sistemas de control.
- ❖ Complementar el modelo hidrodinámico aproximado con la inclusión de la velocidad radial en el modelo para explicar y describir su efecto en los fenómenos de transferencia de calor y reacción.
- ❖ Considerar experimentos de transporte de calor que sean generados con algún método no invasivo a diferentes condiciones geométricas (e.g., diámetro de partícula, diámetro de tubo, geometría de la partícula) para mejorar la estimación de los parámetros de transporte de calor mediante un modelo de transferencia de calor que considere la hidrodinámica con el modelo aproximado.
- ❖ Comparar las predicciones del modelo del reactor de lecho empacado donde se lleva a cabo la deshidrogenación oxidativa de etano que incluye el efecto de la hidrodinámica mediante el modelo aproximado con observaciones experimentales que sean reportados en la literatura o implementar una metodología experimental para obtenerlos.
- ❖ Aplicar el modelo hidrodinámico aproximado en algún estudio de control o de optimización con la finalidad de verificar las ventajas computacionales que conlleva el utilizar este modelo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Taylor G., Heat of reaction of ammonia oxidation, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11 (1919) 1221.
- [2] P. H. Calderbank, K. Chandrasekharan y C. Fumagalli, The prediction of the performance of packed-bed catalytic reactors in the air-oxidation of o-xylene, *Chemical Engineering Science* 32 (1977) 1435-1443.
- [3] F. López-Isunza, Steady state and dynamic behavior of an industrial fixed bed catalytic reactor, PhD Thesis, University of London: Imperial College, 1983.
- [4] H. Delmas y G. Froment, A simulation model accounting for structural radial nonuniformities in fixed bed reactors, *Chemical Engineering Science* 43 (1988) 2281-2287.
- [5] H. F. Rase, *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics*, first ed., Butterworth Publishers, Massachusetts, USA 1990.
- [6] G. Eigenberger, Fixed-Bed Reactors, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol B4 (1992) 199-238.
- [7] T. Mongkhonsi, F. López-Isunza y L. Kershenbaum, The distortion of measured temperature profiles in fixed-bed reactors, *Trans IChemE* 70 (1992) 255-264.
- [8] B. Rosendall y B. Finlayson, Transport effects in packed-bed oxidation reactors, *Computers Chemical and Engineering* 19 (1995) 1207-1218.
- [9] J. Papageorgiou y G. Froment, Simulation models accounting for radial voidage profiles in fixed-bed reactors, *Chemical Engineering Science* 50 (1995) 3043-3056.
- [10] J. Papageorgiou y G. Froment, Phthalic anhydride synthesis. Reactor optimization aspects, *Chemical Engineering Science* 51 (1996) 2091.
- [11] A. Anastasov, A study of the influence of the operating parameters on the temperature of the hot spot in a fixed bed reactor, *Chemical Engineering Journal* 86 (2002) 287.

- [12] 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, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6845-6853.
- [13] G. F. Froment, K. B. Bischoff y J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, third ed., John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, USA 2011.
- [14] G. Che-Galicia, R. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza y C. Castillo-Araiza, Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTaNbO/TiO<sub>2</sub> catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor, *Chemical Engineering Journal* 280 (2015) 682-694.
- [15] F. López-Isunza y L. Kershenbaum L., The role of reversible changes in catalyst activity in the observed multiple steady states during partial oxidation dynamics, *Chemical Engineering Science* 47 (1992) 2817-2822.
- [16] A. Anastasov, An investigation of the kinetic parameters of the o-xylene oxidation process carried out in a fixed bed of high-productive vanadia-titania catalyst, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 89-98.
- [17] G. Koning, A. Kronberg y W. Van Swaaij, Modeling of Heat and Mass Transport in Wall-Cooled Tubular Reactors, *Chemistry for Sustainable Development* 11 (2003) 37-46.
- [18] A. Cornelio, Dynamic Modelling of an industrial ethylene oxide reactor, *Indian Chemical Engr.* 48 (2006) 164-177.
- [19] C. Castillo-Araiza, H. Jiménez-Islas y F. López-Isunza, Heat-transfer studies in packed-bed catalytic reactors of low tube/particle diameter ratio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7426-7435.
- [20] A. Dixon, G. Walls, H. Stanness, M. Nijemeisland y E. Hugh, Experimental Validation of High Reynolds Number CFD Simulations of Heat Transfer in a Pilot-Scale Fixed Bed Tube, *Chemical Engineering Journal* 200-202 (2012) 344-356.
- [21] M. Morales, C. Spinn y J. Smith, Velocities and effective thermal conductivities in packed beds, *Industrial and Engineering Chemistry* 43 (1951) 225-232.
- [22] M. Behnam, A. Dixon, M. Nijemeisland y E. Stitt, A new approach to fixed bed radial heat transfer modeling using velocity fields from computational fluid dynamics simulations, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 15244-15261.
- [23] D. Asensio, M. Zambon, G. Mazza y G. Barreto, Heterogeneous Two-Region Model for Low-Aspect-Ratio Fixed-Bed Catalytic Reactors. Analysis of Fluid-Convective Contributions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 3587-3605.

- [24] G. D. Wehinger, Particle-resolved CFD simulations of catalytic flow reactors, PhD Thesis, Technical University of Berlin, 2016.
- [25] S. Logtenberg y A. Dixon, Computational fluid dynamics studies of the effects of temperature-dependent physical properties on fixed-bed heat transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 739-747.
- [26] M. Nijemeisland y A. Dixon, Comparison of CFD Simulations to Experiment for Convective Heat Transfer in a Gas- Solid Fixed Bed, *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 231-246.
- [27] Venneri, M. Govindarao y G. Froment, Voidage profiles in packed beds of spheres, *Chemical Engineering Science* 41 (1986) 533-539.
- [28] J. Tobis y D. Ziolkowski, Modelling of heat transfer at the wall of a packed-bed apparatus, *Chemical Engineering Science* 43 (1988) 3031-3036.
- [29] O. Bey y G. Eigenberger, Fluid flow through catalyst filled tubes, *Chemical Engineering Science* 52 (1997) 1365-1376.
- [30] Z. Cheng y W. Yuan, Estimating radial velocity of fixed beds with low tube-to-particle diameter ratios, *AIChE Journal* 43 (1997) 1319-1324.
- [31] M. Giese, K. Rottschäfer y D. Vortmeyer, Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow, *AIChE Journal* 44 (1998) 484-490.
- [32] Subagyo, N. Standish y G. Brooks, A new model of velocity distribution of a single-phase fluid flowing in packed beds, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 1375-1385.
- [33] C. Castillo-Araiza y F. Lopez-Isunza, Hydrodynamic Models for Packed beds with low-to-Particle diameter ratio, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 6 (2) 1-14.
- [34] H. Darcy, *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Dalmon, Paris, 1856.
- [35] Forchheimer, *Tratado de hidraulica*, Labor, Barcelona, 1935.
- [36] H. Brinkman, A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles, *Applied Scientific Research A1* (1947) 27-34.
- [37] A. De Klerk, Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio, *AIChE Journal* 49 (2003) 2022-2029.
- [38] I. Ziolkowska y D. Ziolkowski, Experimental analysis of isothermal gas flow filed in tubes packed with spheres, *Chemical Engineering and Processing* 40 (2001) 221-233.
- [39] M. Fattahi, M. Kazemini, F. Khrasheh, A. Darvishi y A. Rashidi, Fixed-Bed Multi-Tubular Reactors for Oxidative Dehydrogenation in Ethylene Process, *Chemical Engineering & Technology* 36 (2013) 1691-1700.

- [40] R. Brelsford, Rising demand, low-cost feed spur ethylene capacity growth. *Oil & Gas Journal* 112 (2014) 90-98.
- [41] Petróleos Mexicanos. “Anuario Estadístico 2014”. Consultado el 10 de diciembre de 2016. URL <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/AnuarioEstadistico.aspx>.
- [42] F. Cavani, N. Ballarini y A. Cericola, Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?, *Catalysis Today* 127 (2007) 113-131.
- [43] G. Centi, F. Cavani y F. Trifiro, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [44] H. Zimmermann y R. Walzl. Ethylene. En: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 465-529. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [45] P. Botella, E. Garcia-González, A. Dejoz, J. M. López-Nieto, M. I. Vázquez y J. González-Calbet, Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 428-438.
- [46] B. Solsona, M. I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción y J. M. López-Nieto, Selective oxidation of propane and ethane on diluted Mo-V-Nb-Te mixed-oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 252 (2007) 271-280.
- [47] E. López, E. Heracleous, A. Lemonidou, D. Borio, Study of a multitubular fixed-bed reactor for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal* 145 (2008) 308-315.
- [48] S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Chemical Engineering Progress* 48 (1952) 89-94.
- [49] B. Eisefeld, K. Schnitzlein, A new pseudo-continuous model for the fluid flow in packed beds, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 4105-4117.
- [50] M. A. Al-Juaied, D. Lafarga y A. Varma, Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 395-402.
- [51] O. Galan, V. G. Gomes, J. Romagnoli y K. F. Ngian, Selective Oxidation of Ethylene in an Industrial Packed-Bed Reactor: Modelling Analysis and Optimization, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 7 (2009) 1-26.
- [52] A. Peschel, F. Karts, H. Freud y K. Sundmacher, Analysis and optimal design of a ethylene oxide reactor, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 6453-6469.

- [53] J. Marivoet, P. Teodoroiu y S. J. Wajc, Porosity, velocity and temperature profiles in cylindrical packed beds, *Chemical Engineering Science* 29 (1974) 1836-1840.
- [54] J. Drahos, J. Cermak, I. Ziolkowska y D. Ziolkowski, Stastical Analysis of Local Gas Velocities at the Exit from a Packed Bed, *The Chemical Engineering Journal* 24 (1982) 71-80.
- [55] C. E. Schwartz y J. M. Smith, Flow Distribution in Packed Beds, *Industrial and Engineering Chemistry* 45 (1953) 1209-1218.
- [56] Y. Cohen y A. B. Metzner, Wall Effects in Laminar Flow of Fluids through Packed Beds, *AIChE Journal* 27 (1981) 705-715.
- [57] D. A. Nield, Alternative Model for Wall Effect in Laminar Flow of a Fluid through Packed Column, *AIChE Journal* 29 (1983) 688-689.
- [58] C. McGreavy, E. A. Foumeny y K. H. Javed, Characterization of transport properties for fixed bed in terms of local bed structure and flow distribution, *Chemical Engineering Science* 41 (1986) 787-797.
- [59] I. Ziolkowska y D. Ziolkowski, Modelling of gas interstitial velocity radial distribution over a cross-section of a tube packed with a granular catalyst bed, *Chemical Engineering Science* 48 (1993) 3283-3292.
- [60] I. Ziolkowska y D. Ziolkowski, Modelling of gas interstitial velocity radial distribution over cross-section of a tube packed with a granular catalyst bed: effects of granule shape and of lateral gas mixing, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 2491-2502.
- [61] B. C. Chandrasekhara y D. Vortmeyer, Flow Model for Velocity Distribution in Fixed Porous Beds Under Isothermal Conditions, *Thermo and Fluid Dynamics* 12 (1979) 105-111.
- [62] D. Vortmeyer y R. P. Winter, Impact of Porosity and Velocity Distribution on the Theoretical Prediction of Fixed-Bed Chemical Reactor Performance, *Chemical Reaction Engineering* 5 (1982) 49-61.
- [63] D. Vortmeyer y J. Schuster, Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method, *Chemical Engineering Science* 38 (1983) 1691-1699.
- [64] G. W. Johnson y R. S. Kapner, The dependence of axial dispersion on non-uniform flows in beds of uniform packing, *Chemical Engineering Science* 45 (1990) 3329-3339.
- [65] E. A. Foumeny y H. Pahlevanzadeh, Evaluation of Plug Flow Assumption in Packed Beds, *Chemical Engineering and Technology* 13 (1990) 161-171.

- [66] E. A. Foumeny y J. Ma, Non-Darcian Non-Isothermal Compressible Flow and Heat Transfer in Cylindrical Packed Beds, *Chemical Engineering and Technology* 17 (1994) 50-60.
- [67] M. A. Latifi, A. Naderifar y N. Midoux, Velocity gradient at the wall of a packed bed reactor with single phase liquid flow: measurements and modelling, *Chemical Engineering and Processing* 36 (1997) 251-254.
- [68] C. K. Harris, D. Roekaerts, F.J.J. Rosendal, F.G.J. Buitendijk, Ph. Daskopoulos, A.J.N. Vreenegoor, H. Wang, *Computational Fluid Dynamics for Chemical Reactor Engineering*, *Chemical Engineering Science* 51 (1996) 1569-1594.
- [69] B. Lloyd, R. Boehm, Flow and Heat Transfer around a Linear Array of Spheres, *Numerical Heat Transfer, Part A* 26 (1994) 237.
- [70] M. T. Dalman, J. H. Merkin, C. McGreavy, Laminar Film Heat Transfer for the Cooling of Packed Beds, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 86 (1984a) 521.
- [71] M. T. Dalman, J. H. Merkin, C. McGreavy, Modeling of the Fluid Flow and Heat Transfer at the Edge of a Fixed Bed, *Numerical Heat Transfer* 7 (1984b) 429.
- [72] M. T. Dalman, J. H. Merkin, C. McGreavy, A Model for Enhanced Cooling near the Edge of a Packed Bed, *Numerical Heat Transfer* 9 (1986a) 97.
- [73] M. T. Dalman, J. H. Merkin, C. McGreavy, Fluid Flow and Heat Transfer Past Two Spheres in a Cylindrical Tube. *Computational Fluids* 14 (1986b) 267.
- [74] F. Mousazadeh, H. Van Den Akker, R. Mudde, Direct numerical simulation of an exothermic gas-phase reaction in a packed bed with random particle distribution, *Chemical Engineering Science* 100 (2013) 259-265.
- [75] D. Mehta, M. Hawley, Wall Effect in packed columns, *I & E C Process design and Development* 8 (1969) 280-282.
- [76] S. Palle, S. Aliabadi, Direct simulation of structured wall bounded packed beds using hybrid FE/FV methods, *Computers & Fluids* 88 (2013) 7303-742.
- [77] R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Transport phenomena*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [78] H. Schlichting, *Boundary-Layer Theory*, seventh ed., McGraw-Hill, New York, 1979.
- [79] T. Atmakidis, E. 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 (2009) 404-410.

- [80] B. Einfeld, K. Schnitzlein, The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 4321-4329.
- [81] W. Stewart, M. Caracotsios, J. Sorensen, Parameter estimation from multiresponse data, *AIChE Journal* 38 (1992) 641-650.
- [82] J. Villadsen, M. L. Michelsen., *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1978.
- [83] H. H. Rosenbrock, An automatic method for finding the greatest or least value of a function, *The Computer Journal* 3 (1960) 175-184.
- [84] P. T. Boggs, J. R. Donaldson, R. H. Bird, Algorithm 676 ODRPACK: Software for Weighted Orthogonal Distance Regression, *ACM Transactions on Mathematical Software* 15 (1989) 348-364.
- [85] A. M. Krischke, *Modellierung und experimentelle Untersuchung von Transportprozessen in Schüttungen*, Fortschritt-Berichte, VDI. 3, Nr. 713, 2001.
- [86] I. Ziolkowska, D. Ziolkowski, Fluid flow inside packed beds, *Chem. Eng. Process.* 23 (1988) 137-164.
- [87] H. Freund, T. Zeiser, F. Huber, E. Klemm, G. Brenner, F. Durst, G. Emig, Numerical simulations of single phase reacting flows in randomly packed fixed-bed reactors and experimental validation, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 903-910.
- [88] H. Jiménez-Islas, *Mathematical modeling of the momentum, heat and mass transport in porous media*, PhD Thesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 1998.
- [89] T. Daszkowski y G. Eigenberger, A reevaluation of fluid flow, heat transfer and chemical reaction in catalyst filled tubes, *Chemical Engineering Science* 47 (1992) 2245-2250.
- [90] Y. Choi, S. Kim, D. Kim, A semi-empirical correlation for pressure drop in packed beds of spherical particles, *Transp. Porous Med.* 75 (2008) 133-149.
- [91] K. Allen, T. Von Backstrom, D. Kroger, Packed bed pressure drop dependence on particle shape, size distribution, packing arrangement and roughness, *Powder Technology* 246 (2013) 590-600.
- [92] O. Bey, G. Eigenberger, Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes, *Int. J. Therm. Sci.* 40 (2001) 152-164.
- [93] P. C. Borman, J. G. Borkink, K. Westerterp, Heat transport in a wall heated tubular packed bed reactor at elevated pressures and temperatures, *Chemical Engineering Communications* (1992).

- [94] E. M. Assaf, I. L. Giordano, C. A. Nascimiento, Thermal Runaway of ethylene oxidation reactors: Prevision through neuronal networks, *Chemical Engineering Science* 51 (1996).
- [95] A. I. Anastasov, The behaviour of a low-productive non-pretreated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>(anatase) catalyst for oxidation of o-xylene to phthalic anhydride, *Chemical Engineering Journal* 109 (2005).
- [96] A. Dixon, Heat transfer in fixed beds at very low(<4) tube-to-particle diameter ratio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3053-3064.
- [97] B. Jiang, L. Hao, L. Zhang, Y. Sun, X. Xiao, Numerical investigation of flow and heat transfer in a novel configuration multi-tubular fixed bed reactor for propylene, *Heat Mass Transfer* 51 (2015) 67-84.
- [98] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffins, *Catalysis Review*, 38 (1996) 413-438.
- [99] M. A. Bañares, Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review, *Catalysis Today*, 51 (1999) 319-348.
- [100] C. A. Gartner, A. C. Veen, J. A. Lercher, Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3196-3217.
- [101] J. López Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez, A. Dejoz, The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesised MoVTaNb catalysts, *Chemical Communications*, 17 (2002) 1906-1907.
- [102] J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, J. M. López Nieto, Chemical Structural, and Morphological Changes of a MoVTaNb Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Ethane, *ACS Catalysis*, 4 (2014a) 1292-1301.
- [103] P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifiro, *The technology of Catalytic Oxidations*, Technip, Paris, (2001).
- [104] C. Castillo-Araiza, F. Lopez-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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Chemical Engineering Journal* 176-177 (2011) 26-32.
- [105] D. Wen, Y. Ding, Heat Transfer of gas flow through a packed bed, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 3532-3542.
- [106] M. L. Rodríguez, D. E. Ardisson, E. López, M. N. Pedernera, D. O. Borio, Reactor Designs for Ethylene Production via Ethane Oxidative Dehydrogenation Comparison of Performance, *Industrial y Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 2690-2697.

- [107] Z. Skoufa, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective Ni<sub>0.85</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>x</sub> catalyst, *Chemical Engineering Science* 84 (2012) 48-56.
- [108] M. Winterberg, E. Tsotsas, Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed bed, *AIChE Journal* 46 (2000) 1084-1088.
- [109] L. Lapidus, J. Seinfeld, *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations*, Academic Press, New York, 1971.
- [110] G. Che-Galicia, R. Quintana-Solorzano, R. Ruiz-Martinez, J. Valente, C. Castillo-Araiza, Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTenbO catalytic system, *Chemical Engineering Journal* 252 (2014) 75-88.
- [111] J. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, J. López-Nieto, Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTenb Mixed-Oxide Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 1775-1786.
- [112] T. Ren, M. Patel, K. Blok, Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, *Energy* 31 (2006) 425-451.
- [113] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Bora, T. Imai, P. R. Pujado, Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 397-419.
- [114] G. Taylor, Heat of reaction of ammonia oxidation, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11 (1919) 1121.
- [115] J. J. Lerou, G. F. Froment, Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors, *Chemical Engineering Science* 32 (1977) 853-861.
- [116] G. Eigenberger, W. Ruppel, Problems of Mathematical modelling of industrial fixed-bed reactors, *Germany Chemical Engineering* 9 (1986) 74-83.
- [117] G. B. Liu, K. T. Yu, X. G. Yuan, C. J. Liu, A computational Transport Model for Wall-Cooled Catalytic Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 2656-2665.
- [118] F.A. Al-Sherehy, A.M. Adris, M.A. Soliman, R. Hughes, Avoidance of flammability and temperature runaway during oxidative dehydrogenation using a distributed feed, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 3965-3976.
- [119] N.S. Cheng, Wall effect on pressure drop in packed beds, *Powder Technology* 210 (2011) 261-266.

[120] H.P.A. Calis, J. Nijenhuis, B.C. Paikert, F.M. Dautzenberg, C.M. van den Bleek, CFD modelling and experimental validation of pressure drop and flow profile in a novel structured catalytic reactor packing, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1713-1720.

[121] R. Di Felice, L.G. Gibilaro, Wall effects for the pressure drop in fixed beds, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 3037-3040.

## APÉNDICE A

### ESTUDIO DE LOS DISTINTOS FENÓMENOS QUE DESCRIBE LA ECUACIÓN DE NAVIER STOKES DARCY-FORCHHEIMER

La ecuación de Navier Stokes acoplada a los términos de Darcy-Forchheimer (NSDF), es el modelo convencional utilizado para describir los perfiles de velocidad en lechos empacados que presentan relaciones de  $d_t/d_p$  menores a 10. Algunos estudios [29,31,33,108] han mostrado la contribución de algunos de los fenómenos que describe esta ecuación con la finalidad de identificar cuáles son los que tienen un mayor efecto en el perfil de velocidad. En este apéndice se realiza un análisis de orden de magnitud de la ecuación de NSDF, similar al utilizado para derivar las soluciones aproximadas de la teoría de la capa limite [77,78]. El objetivo de este análisis es conocer de una manera aproximada la contribución de algunos de los fenómenos involucrados e identificar las zonas donde estos fenómenos tienen un mayor efecto. Además, se evalúa la contribución de cada uno de los términos que constituyen la ecuación de NSDF para verificar los resultados derivados del análisis de orden de magnitud, y se resuelve de manera numérica la ecuación de NSDF bajo las condiciones de algunos casos de estudio propuestos, esto con la finalidad de fortalecer todas las suposiciones planteadas en este análisis.

En el capítulo 2, sección 2.3, se describió las características principales de la ecuación de Navier Stokes acoplada a los términos de Darcy y Forchheimer. Si el término viscoso se desarrolla considerando la variación radial de la fracción vacía, surgen seis sub-términos viscosos y la ecuación de NSDF toma la siguiente forma:

$$\rho_f \left[ \varepsilon \frac{\partial v_z}{\partial t} + \varepsilon^2 v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu_f \left( \varepsilon \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \frac{\varepsilon}{r} + 2 \frac{\partial v_z}{\partial r} \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} + v_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r^2} + v_z \frac{1}{r} \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} + \varepsilon \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) - \left( \frac{\mu_f}{K} \varepsilon v_z + \frac{\rho_f}{K_z} \varepsilon^2 v_z^2 \right) + \varepsilon \rho_f g_z \quad (\text{A.1})$$

En el primer análisis se evalúa el orden de magnitud de algunos de los componentes de esta ecuación. Para ello se utilizan tres cantidades como referencia: la velocidad máxima ( $v_{z\max}$ ), el radio ( $Rt$ ) y la longitud del tubo ( $L$ ). En este tipo de sistemas, la suposición de que  $Rt \ll L$  es razonable y por ello se pueden realizar varios cálculos aproximados de órdenes de magnitud.

Debido a que  $v_z$  varía desde cero en la superficie de la pared del tubo hasta  $v_{z\max}$  en la interregión ( $r=\eta$ ), entonces podemos afirmar que:

$$\frac{\partial v_z}{\partial r} = O\left(\frac{v_{z\max}}{Rt}\right) \quad (\text{A.2})$$

Donde  $O$  significa “orden de magnitud de”. De manera semejante, la máxima variación en  $v_z$  sobre la magnitud  $L$  del tubo será  $v_{z\max}$ , de modo que:

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = O\left(\frac{v_{z\max}}{L}\right) \quad (\text{A.3})$$

Ahora es posible calcular el orden de magnitud del término convectivo y los sub-términos viscosos 1 y 6, de manera que:

$$v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = O\left[\frac{(v_{z\max})^2}{L}\right]; \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} = O\left(\frac{v_{z\max}}{Rt^2}\right); \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = O\left(\frac{v_{z\max}}{L^2}\right) \quad (\text{A.4})$$

Esto sugiere que:

$$\frac{\partial v_z}{\partial r} \ll \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2}; \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \ll \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \quad (\text{A.5})$$

De modo que los sub-términos viscosos 2 y 3 y el sub-término viscoso axial de la Ecuación (A.1) se pueden despreciar, sin embargo, este análisis no considera el efecto de la fracción vacía y las propiedades físicas del fluido. Además, los otros sub-términos viscosos de la ecuación requieren la primera y segunda derivada de la fracción vacía, sin mencionar que calcular el orden de magnitud de las constantes de permeabilidad ( $K$  y  $K_z$ ) sería complicado. Por lo tanto, la propuesta es calcular de manera explícita cada uno de los términos y sub-términos de la Ecuación (A.1) considerando el análisis de orden de magnitud anterior y las siguientes condiciones: los términos fuente como son la presión y la gravedad se consideran en este análisis, pero el término de acumulación no es

considerado, los demás términos y sub-términos viscosos de la ecuación se evalúan a diferentes puntos radiales, la fracción vacía y sus respectivas derivadas, se evalúa mediante la correlación de Bey y Eigenberger [29] y el sistema propuesto para evaluar será el que maneja una relación de  $d_t/d_p=6$  bajo un  $Re_p=516$ .

En la Tabla A.1 se muestra los valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (A.1). La velocidad máxima fue evaluada con la ecuación de NSDF bajo ninguna restricción, es decir considerando todos los términos de la ecuación de NSDF y a las condiciones del sistema con  $d_t/d_p=6$ . La selección de los puntos radiales fue bajo la consideración de los puntos bajos y altos de la fracción vacía en la región central del lecho, como se muestra en la Figura 2.4c, ver sección 2.5.1, que corresponden al perfil de fracción vacía para el lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p=6$ . También en la Tabla A.1 se pueden observar el porcentaje de contribución de cada uno de los términos con respecto al término de Forchheimer que en este caso es el de mayor contribución.

**Tabla A.1 Valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (A.1) en diferentes puntos radiales para un lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p=6$  y  $Re_p=516$ .**

r [ m ]	0.00075		0.00475		0.00875		0.0126		0.0166	
$\rho_f \varepsilon^2 \left( \frac{v_{zmax}^2}{L} \right)$	1.251	0.06%	0.416	0.008%	1.35	0.07%	0.357	0.006%	1.426	0.078%
$\mu_r \varepsilon \left( \frac{v_{zmax}}{Rt} \right)$	0.119	0.005%	0.068	0.001%	0.123	0.006%	0.063	0.001%	0.127	0.006%
$\mu_r \left( \frac{v_{zmax}}{Rt} \right) \frac{\varepsilon}{r}$	3.972	0.19%	0.361	0.007%	0.354	0.018%	0.126	0.002%	0.191	0.01%
$2\mu_r \left( \frac{v_{zmax}}{Rt} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial r}$	0.057	0.002%	-0.014	0.0002%	-0.037	0.001%	-0.025	0.0004%	-0.033	0.001%
$\mu_r v_{zmax} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r^2}$	-9.54	0.45%	10.45	0.204%	-11.44	0.59%	12.454	0.219%	-13.18	0.721%
$\mu_r v_{zmax} \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \frac{1}{r}$	0.956	0.045%	-0.03	0.0007%	-0.05	0.002%	-0.025	0.0004%	-0.025	0.001%
$\mu_r \varepsilon \left( \frac{v_{zmax}}{L^2} \right)$	$7.4 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}\%$	$4.2 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-7}\%$	$7.7 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-6}\%$	$3.9 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-7}\%$	$7.9 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-6}\%$
$\frac{\mu_r}{K} \varepsilon v_{zmax}$	308.08	14.7%	1848.19	36.11%	262.52	13.61%	2282.3	40.13%	235.79	12.9%
$\frac{\rho_f}{K_z} \varepsilon^2 v_{zmax}^2$	2089.11	100%	5116.82	100%	1928.46	100%	5686.0	100%	1827.6	100%
$\varepsilon \left( \frac{\partial P_z}{\partial z} + \rho_g g_z \right)$	554.33	26.5%	319.8	6.25%	576.77	29.9%	296.24	5.2%	591.81	32.38%

Como se observa en la Tabla A.1, los sub-términos viscosos 3 y 6 (la contribución viscosa axial) son menores al primer sub-término viscoso, esto verifica el resultado del análisis de orden de magnitud, Ecuación (A.5), sin embargo, el sub-término viscoso 2 es mayor al primer sub-termino

viscoso lo cual no coincide con el análisis de orden de magnitud. También se observa que los términos de Darcy y Forchheimer son mayores a los otros términos de la ecuación, esto fortalece la hipótesis propuesta en este trabajo y bajo la cual se basa el modelo en la región central. Por último, la contribución del término inercial es mayor con respecto a todos los sub-términos viscosos pero aun así el término de Forchheimer es el dominante de acuerdo a los porcentajes de contribución calculados.

Para verificar algunos de los resultados obtenidos con el análisis anterior, se resuelve de forma numérica la Ecuación (A.1), para ello es necesario adimensionalizar las variables  $r$  y  $z$ , resultando en:

$$\rho_f \left[ \varepsilon \frac{\partial v_z}{\partial t} + \frac{\varepsilon^2 v_z}{L} \frac{\partial v_z}{\partial \zeta} \right] = \frac{\mu_f}{Rt^2} \left( \varepsilon \frac{\partial^2 v_z}{\partial \xi^2} + \frac{\partial v_z}{\partial \xi} \frac{\varepsilon}{\xi} + 2 \frac{\partial v_z}{\partial \xi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} + v_z \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} + v_z \frac{1}{\xi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right) + \frac{\mu_f \varepsilon}{L^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \zeta^2} - \left( \frac{\mu_f}{K} \varepsilon v_z + \frac{\rho_f}{K_z} \varepsilon^2 v_z^2 \right) - \varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \varepsilon \rho_f g_z \quad (A.6)$$

La ecuación (A.6) se resuelve bajo las mismas condiciones del sistema con una relación de  $d_t/d_p=6$  y un  $Re_p=516$ , considerando los siguientes casos;

- Caso A: En este caso se consideran todos los términos de la Ecuación (A.1), este caso se considera como el de referencia
- Caso B: En este caso no se incluye el término inercial de la Ecuación (A.1).
- Caso C: En este caso solo se incluyen los términos de Darcy y Forchheimer y el término fuente.
- Caso D: En este caso no se incluyen los sub-términos 3, 4 y 5.

En la Figura A.1 se muestra la comparación entre los perfiles de velocidad obtenidos con los casos A y B. Como se observa, los perfiles de velocidad obtenidos con ambos casos son completamente similares, por lo tanto las interacciones fluido-fluido tiene una contribución menor con respecto a las interacciones viscosas entre las partículas y el fluido o las interacciones entre la pared y el fluido, con esto es posible considerar despreciable el término inercial en el modelo de NSDF, como lo han reportado algunos estudios [29,31,108].

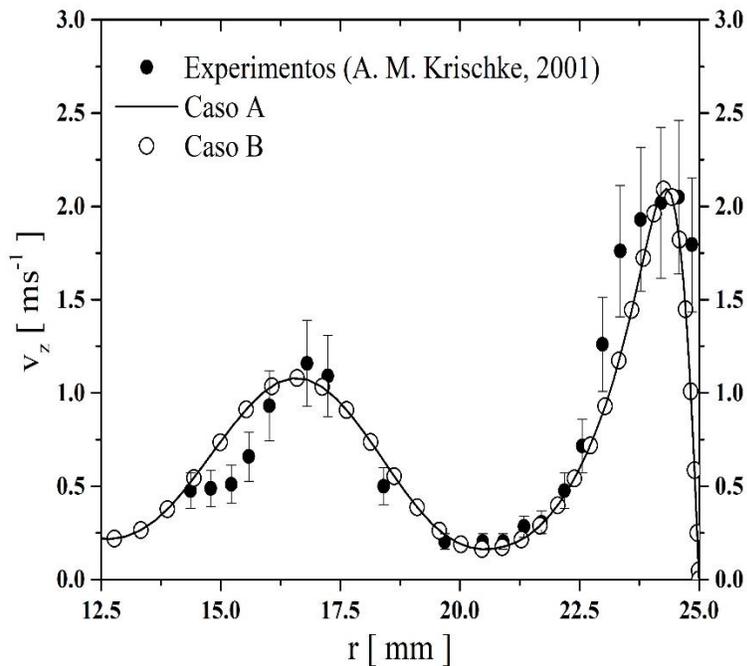


Figura A.1 Perfiles de velocidad axial obtenidos con el Caso A (Referencia) y el Caso B para un lecho empacado con  $d_i/d_p=6$  a un  $Re_p$  de 516.

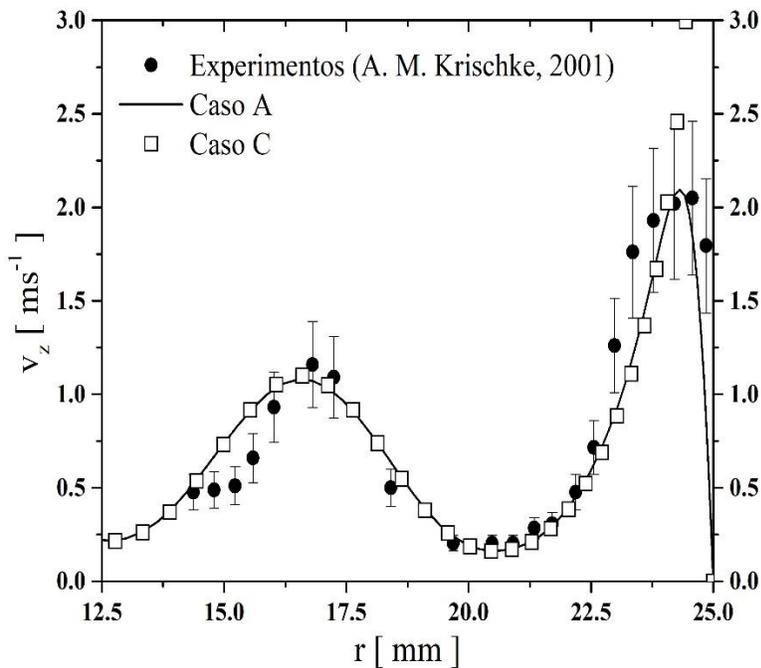
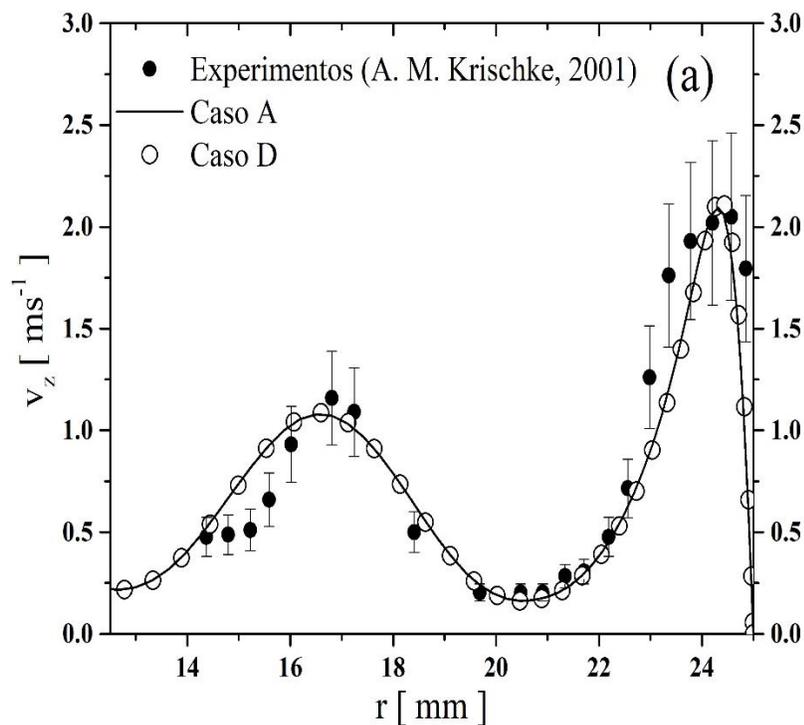
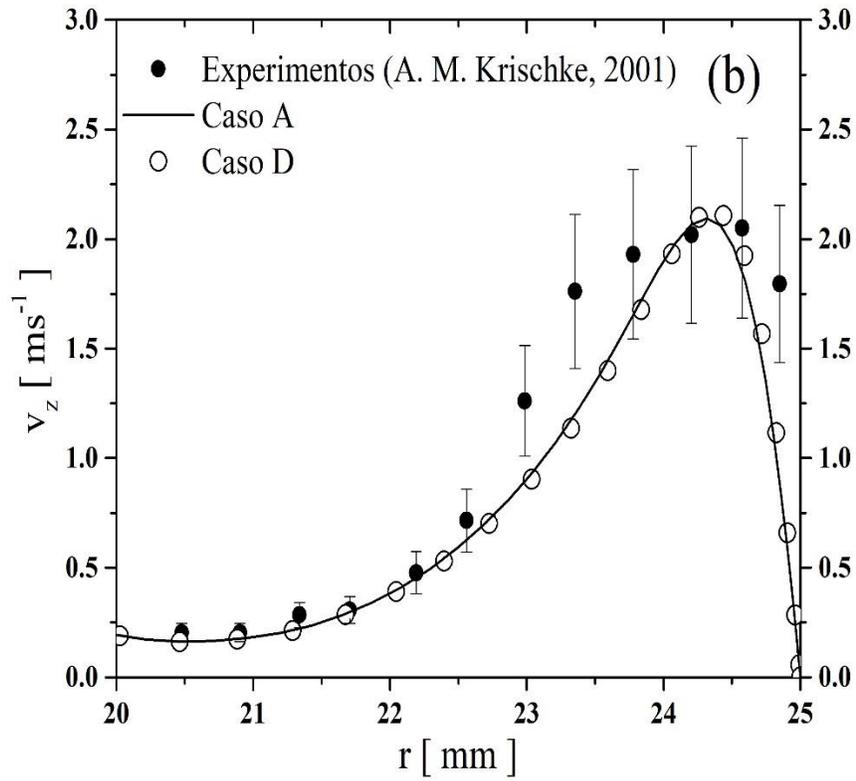


Figura A.2 Perfiles de velocidad axial obtenidos con el Caso A (Referencia) y el Caso C para un lecho empacado con  $d_i/d_p=6$  a un  $Re_p$  de 516.

Por otro lado, las interacciones sólido-fluido, que son descritas por los términos de Darcy y Forchheimer, tienen una mayor contribución en la región central hasta un punto donde los efectos viscosos provocados por la pared son importantes, como se muestra en la Figura A.2, donde se comparan los perfiles de velocidad obtenidos con los casos A y C. Esto reafirma la hipótesis planteada para desarrollar el modelo hidrodinámico aproximado en la región central del lecho, donde se consideran dominantes las interacciones sólido-fluido y que son determinadas por los términos de Darcy y Forchheimer. En la Figura A.3 se presenta una comparación entre los perfiles de velocidad obtenidos con los casos A y D. El efecto de despreciar la contribución de la primera y segunda derivada de la fracción vacía en el modelo no es evidente en la región central, como se muestra en la Figura A.3a, sin embargo si se hace un acercamiento en la región cercana a la pared, es apreciable un efecto mínimo, es decir existe una pequeña diferencia entre los perfiles de velocidad obtenidos, pero no mayor al 6%, ver Figura A.3b. Este es un resultado importante de señalar, debido a que en varios trabajos [33,66,89] sobre el estudio de la hidrodinámica en lechos empacados esta suposición es considerada, es decir no se toma en cuenta la dependencia radial de la fracción vacía en el término viscoso de la ecuación de Navier Stokes acoplada a los términos de Darcy y Forchheimer. Por lo tanto esta suposición puede ser considerada en la ecuación de Navier Stokes acoplada a los términos de Darcy y Forchheimer y en el modelo hidrodinámico aproximado.



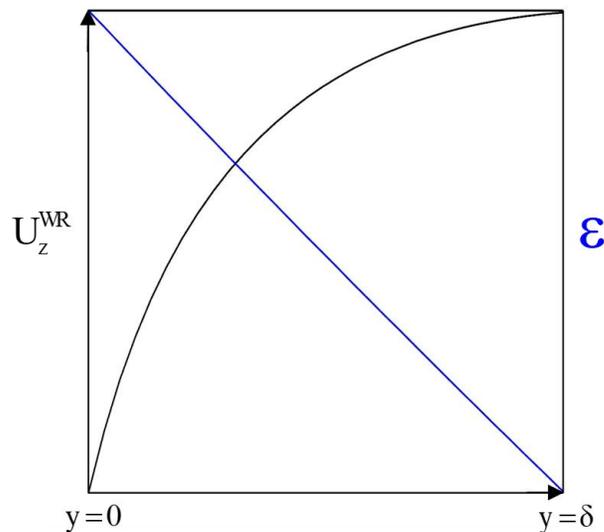


**Figura A.3** Perfiles de velocidad axial obtenidos con el Caso A (Referencia) y el Caso D para un lecho empacado con  $d_t/d_p=6$  a un  $Re_p=516$ : (a) región central; (b) región cercana a la pared.

## APÉNDICE B

### ESTUDIO DE LOS DISTINTOS FENÓMENOS QUE DESCRIBE EL MODELO HIDRODINÁMICO APROXIMADO EN LA REGIÓN CERCANA A LA PARED

El modelo hidrodinámico aproximado para describir los perfiles de velocidad en la región cercana a la pared, en lechos empacados que presentan relaciones de  $d_t/d_p$  menores a 10, fue desarrollado a partir de algunas suposiciones que se describieron en la sección 2.4.2. Con la finalidad de validar estas suposiciones, en este apéndice se realiza un análisis de orden de magnitud del modelo hidrodinámico aproximado propuesto (Ecuación 2.16), similar al utilizado para derivar las soluciones aproximadas de la teoría de la capa limite [77,78]. El objetivo de este análisis es conocer de una manera aproximada la contribución de algunos de los fenómenos involucrados. Además se evalúan de manera directa cada uno de los términos que constituyen la ecuación del modelo hidrodinámico aproximado para verificar los resultados derivados del análisis de orden de magnitud y por último se resuelve de manera numérica la ecuación del modelo hidrodinámico aproximado bajo las condiciones de algunos casos de estudio propuestos con la finalidad de fortalecer todas las suposiciones planteadas en este análisis.



**Figura B.1** Esquema de la región cercana a la pared del lecho empacado donde se muestra el perfil general de la velocidad y la fracción vacía.

En el capítulo 2, sección 2.4.2, se describió las características principales del modelo hidrodinámico aproximado en la región cercana a la pared. En este modelo se utilizó la variable  $x=(Rt-r)/\delta$  para adimensionalizar cada punto radial en la región cercana a la pared, sin embargo en este análisis el dominio en la dirección radial se cambia con la finalidad de que el espesor de la pseudo capa límite sea la longitud característica, por lo tanto esta región está limitada desde  $y=0$  hasta  $y=\delta$ , con esto surge una variable equivalente y está definida como:

$$x = \frac{Rt-r}{\delta} = \frac{y}{\delta} \quad (\text{B.1})$$

Por lo tanto la ecuación para evaluar la viscosidad efectiva es modificada, resultando en:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_f \left( 1 + \theta_t \frac{y}{\delta} \right) \quad (\text{B.2})$$

En la Figura B.1 se muestra el cambio del dominio radial, los valores limitantes y los perfiles de velocidad y de la fracción vacía de forma general. Por lo tanto, la Ecuación (2.16) de la sección 2.4.2 que representa el modelo hidrodinámico aproximado en esta región toma la siguiente forma, considerando que la curvatura de la superficie del tubo se desprecia debido al pequeño espesor de la región cercana a la pared [78]:

$$\rho_f \varepsilon^2 v_z^{\text{WR}} \frac{\partial v_z^{\text{WR}}}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \mu_{\text{eff}} \frac{\partial (\varepsilon v_z^{\text{WR}})}{\partial y} \right] \quad \text{para } (0 < y < \delta) \quad (\text{B.3})$$

Sustituyendo la Ecuación (B.2) y la variable adimensional ( $U_z^{\text{WR}} = v_z^{\text{WR}}/u_s$ ) para la velocidad en la Ecuación (B.3) se obtiene lo siguiente:

$$\rho_f \varepsilon^2 u_s^2 U_z^{\text{WR}} \frac{\partial U_z^{\text{WR}}}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu_f u_s \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( 1 + \theta_t \frac{y}{\delta} \right) \frac{\partial (\varepsilon U_z^{\text{WR}})}{\partial y} \right] \quad (\text{B.4})$$

Si el término viscoso se desarrolla, considerando la variación radial de la fracción vacía, surgen cinco sub-términos viscosos y la Ecuación (B.4) toma la siguiente forma:

$$\rho_f \varepsilon^2 u_s^2 U_z^{WR} \frac{\partial U_z^{WR}}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu_f u_s \left[ \varepsilon \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \frac{d^2 U_z^{WR}}{dy^2} + \varepsilon \frac{dU_z^{WR}}{dy} \left( \frac{\theta}{\delta} \right) + 2 \frac{dU_z^{WR}}{dy} \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \frac{d\varepsilon}{dy} + U_z^{WR} \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \frac{d^2 \varepsilon}{dy^2} + U_z^{WR} \frac{d\varepsilon}{dy} \left( \frac{\theta}{\delta} \right) \right] \quad (\text{B.5})$$

Algunos de los términos y sub-términos viscosos que aparecen en esta ecuación pueden descartarse con base en argumentos de orden de magnitud. Para ello se utilizan tres cantidades como “referencias”:  $U_z^{\max}$  que está relacionada con la velocidad máxima ( $v_{z\max}$ ), el espesor de la pseudo capa limite ( $\delta$ ) y la longitud del tubo ( $L$ ). En este tipo de sistemas, la suposición de que  $\delta \ll L$  es razonable y por ello se pueden realizar varios cálculos aproximados de órdenes de magnitud.

Debido a que  $U_z^{WR}$  varía desde cero en la superficie de la pared del tubo hasta  $U_z^{\max}$  en  $y=\delta$ , entonces podemos afirmar que:

$$\frac{\partial U_z^{WR}}{\partial y} = O\left(\frac{U_z^{\max}}{\delta}\right) \quad (\text{B.6})$$

Donde  $O$  significa “orden de magnitud de”. De manera semejante, la máxima variación en  $U_z^{WR}$  sobre la magnitud  $L$  del tubo será  $U_z^{\max}$ , de modo que:

$$\frac{\partial U_z^{WR}}{\partial z} = O\left(\frac{U_z^{\max}}{L}\right) \quad (\text{B.7})$$

Ahora es posible calcular el orden de magnitud del término convectivo y el primer sub-términos viscoso, de manera que:

$$U_z^{WR} \frac{\partial U_z^{WR}}{\partial z} = O\left[\frac{(U_z^{\max})^2}{L}\right]; \quad \frac{\partial^2 U_z^{WR}}{\partial y^2} = O\left(\frac{U_z^{\max}}{\delta^2}\right) \quad (\text{B.8})$$

Esto sugiere que:

$$\frac{\partial U_z^{WR}}{\partial y} \ll \frac{\partial^2 U_z^{WR}}{\partial \delta^2} \quad (\text{B.9})$$

De modo que los sub-términos viscosos 2 y 3 se pueden despreciar con respecto al primer sub-termino viscoso, sin embargo, este análisis no considera el efecto de la fracción vacía y las propiedades físicas del fluido. Además, los otros sub-términos viscosos de la ecuación requieren la primera y segunda derivada de la fracción vacía. Por lo tanto, la propuesta es calcular de manera explícita cada uno de los términos y sub-términos de la Ecuación (B.5) considerando el análisis de orden de magnitud anterior y las siguientes condiciones: la presión se considera en este análisis, mediante la Ecuación (2.23) de la sección 2.4.2, los demás términos y sub-términos viscosos de la ecuación se evalúan a diferentes puntos radiales cercanos a la pared del tubo, la fracción vacía y sus respectivas derivadas, se evalúa mediante la correlación de De Klerk [37], definida en la sección 2.3.1 y el sistema propuesto para evaluar será el que maneja una relación de  $d_t/d_p=3$  bajo un  $Re_p=1400$ .

En la Tabla B.1 se muestra los valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (B.5). Los términos  $U_z^{\max}$ ,  $\theta_t$ , y  $\delta$  fueron evaluados con el modelo hidrodinámico aproximado bajo ninguna restricción, es decir considerando todos los términos del modelo y a las condiciones del sistema con  $d_t/d_p=3$ . También en la Tabla B.1 se pueden observar el porcentaje de contribución de cada uno de los términos con respecto al primer sub-término viscoso que en este caso es el de mayor contribución.

**Tabla B.1 Valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (B.5) en diferentes puntos radiales para un lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p=3$  y un  $Re_p=1400$ .**

y [ m ]	0.0001		0.0002		0.003		0.0004		0.00042	
$\rho_t \varepsilon^2 u_z^2 \left[ \frac{(U_z^{\max})^2}{L} \right]$	173.36	3.633%	162.83	2.205%	152.84	1.555%	143.38	1.184%	140.6	1.102%
$\mu_t u_s \varepsilon \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \left( \frac{U_z^{\max}}{\delta^2} \right)$	$4.7 \times 10^3$	100%	$7.3 \times 10^3$	100%	$9.8 \times 10^3$	100%	$1.2 \times 10^4$	100%	$1.2 \times 10^4$	100%
$\mu_t u_s \varepsilon \left( \frac{\theta}{\delta} \right) \left( \frac{U_z^{\max}}{\delta} \right)$	$1.21 \times 10^4$	254.8%	$1.17 \times 10^4$	159.6%	$1.14 \times 10^4$	116.2%	$1.1 \times 10^4$	91.38%	$1.1 \times 10^4$	85.87%
$2\mu_t u_s \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \frac{d\varepsilon}{dy} \left( \frac{U_z^{\max}}{\delta} \right)$	$1.2 \times 10^3$	26.64%	$1.9 \times 10^3$	26.91%	$2.6 \times 10^3$	27.17%	$3.3 \times 10^3$	27.44%	$3.5 \times 10^3$	27.52%
$\mu_t u_s U_z^{\max} \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \frac{d^2 \varepsilon}{dy^2}$	57.22	1.199%	91.35	1.237%	125.48	1.277%	159.61	1.318%	169.85	1.331%
$\mu_t u_s U_z^{\max} \frac{d\varepsilon}{dy} \left( \frac{\theta}{\delta} \right)$	$1.62 \times 10^3$	33.95%	$1.58 \times 10^3$	21.48%	$1.55 \times 10^3$	15.79%	$1.51 \times 10^3$	12.54%	$1.5 \times 10^3$	11.81%
$\varepsilon \left( \frac{4}{9} \alpha \frac{\mu_t}{dt_e^2} u_s + \frac{2}{3} \beta \frac{\rho_t}{dt_e} u_s^2 \right)$	$9.7 \times 10^3$	204.2%	$9.4 \times 10^3$	127.9%	$9.1 \times 10^3$	93.12%	$8.8 \times 10^3$	73.2%	$8.7 \times 10^3$	68.8%

Como se observa en la Tabla B.1, la contribución del término inercial es mínima con respecto a todos los demás términos de la ecuación (2% en promedio), por lo tanto este término se puede despreciar en la ecuación B.5. Por otro lado, la contribución del tercer sub-término viscoso es de un 27% en promedio con respecto al primer sub-termino viscoso lo cual indica un menor efecto, este resultado coincide con el análisis de orden de magnitud, sin embargo el segundo sub-término viscoso presenta una mayor contribución en algunos puntos radiales (más del 100% en los tres primeros puntos radiales). Además, el último sub-termino viscoso, que tiene la segunda derivada de la fracción vacía, tiene una contribución mínima con respecto al primer y segundo sub-término viscoso. Con base a los resultados anteriores, al parecer la contribución de la primera y segunda derivada de la fracción vacía es despreciable con respecto al término de la presión y los sub-términos viscosos 1 y 2.

Para verificar algunos de los resultados obtenidos con el análisis anterior, se resuelve de forma numérica la Ecuación (B.5), sin considerar el término inercial, ya que su contribución es mínima, acoplada al modelo hidrodinámico aproximado en la región central (Ecuación 2.13 de la sección 2.4.1). El conjunto de ecuaciones se resuelven bajo las mismas condiciones del sistema con una relación de  $d_t/d_p=3$  y un  $Re_p=1400$ , considerando los siguientes casos;

- Caso A: En este caso se consideran todos los términos de la Ecuación (B.5) a excepción del termino inercial, este caso se considera como el de referencia
- Caso B: En este caso no se incluyen los sub-términos 3, 4 y 5.

En la Figura B.2 se presenta una comparación entre los perfiles de velocidad obtenidos con los casos A y B. El efecto de despreciar los sub-términos viscosos que tienen la primera y segunda derivada de la fracción vacía en el modelo es mínimo, es decir existe una pequeña diferencia entre los perfiles de velocidad obtenidos, pero no mayor al 5%, ver Figura B.2b. Este es un resultado importante de señalar, debido a que en varios trabajos [33,66,89] sobre el estudio de la hidrodinámica en lechos empacados esta suposición es considerada, es decir no se toma en cuenta la dependencia radial de la fracción vacía en el término viscoso de la ecuación de Navier Stokes acoplada a los términos de Darcy y Forchheimer, como se demostró en el Apéndice A. Por lo tanto esta suposición puede ser considerada en el modelo hidrodinámico aproximado en la región cercana a la pared.

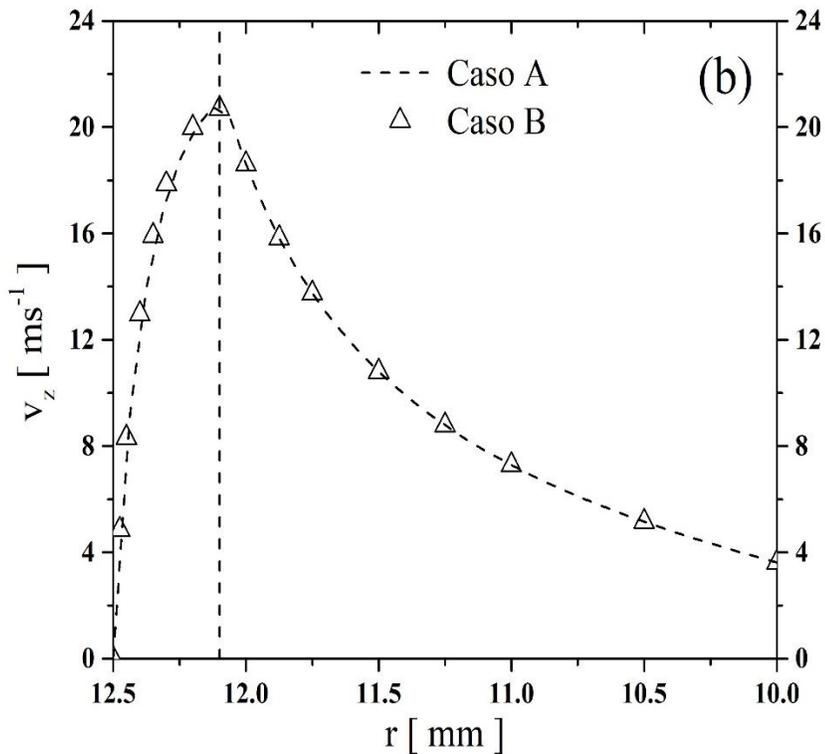
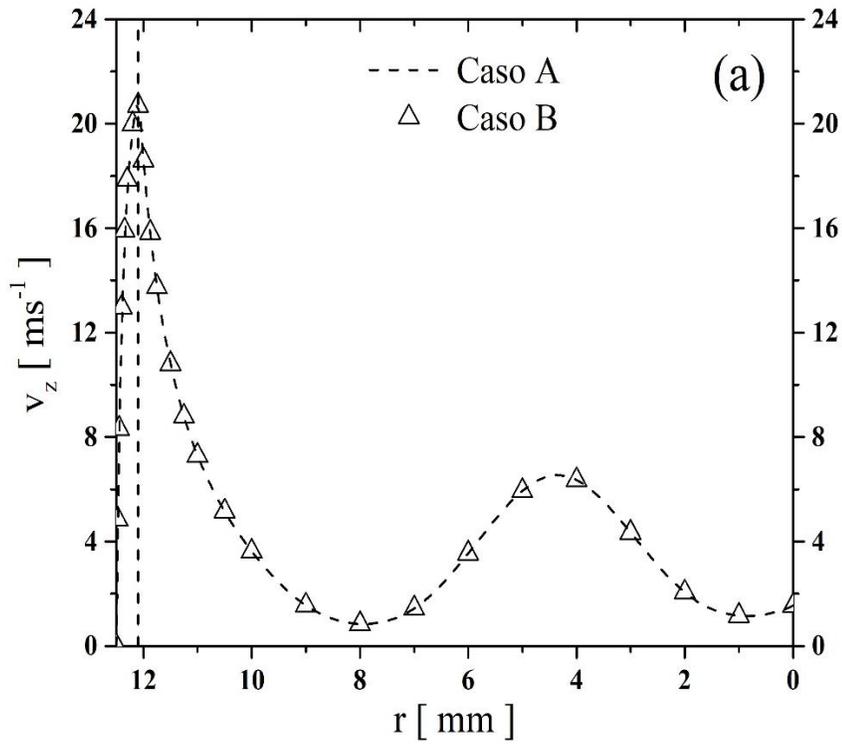


Figura B.2 Perfiles de velocidad axial obtenidos con el Caso A (Referencia) y el Caso B para un lecho empacado con  $d_t/d_p=3.1$  a un  $Re_p$  de 1400: (a) región central; (b) región cercana a la pared.

## APÉNDICE C

### ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA CURVATURA DE LA SUPERFICIE DEL TUBO EN EL MODELO APROXIMADO

El modelo hidrodinámico aproximado para describir los perfiles de velocidad en la región cercana a la pared, en lechos empacados que presentan relaciones de  $d_t/d_p$  menores a 10, fue desarrollado a partir de algunas suposiciones que se describieron en la sección 2.4.2. Una de ellas fue considerar despreciable la curvatura de la superficie del tubo debido al pequeño espesor de la pseudo capa límite con respecto al diámetro del tubo. Con la finalidad de validar esta suposición, en este apéndice se evalúan de manera directa cada uno de los términos que constituyen la ecuación del modelo hidrodinámico aproximado, considerando el análisis de orden de magnitud desarrollado en el apéndice B. Además, el modelo aproximado se resuelve de manera numérica bajo las condiciones de algunos casos de estudio propuestos con la finalidad de fortalecer las suposiciones planteadas en este análisis.

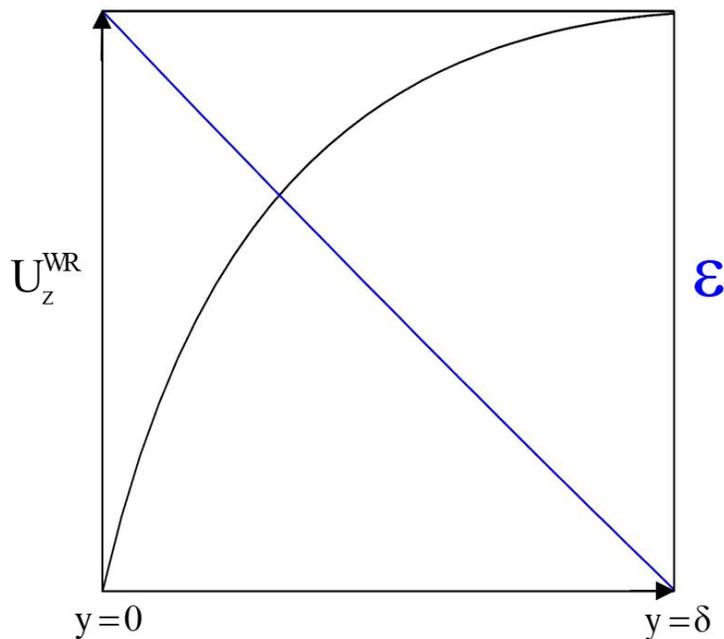


Figura C.1 Esquema de la región cercana a la pared del lecho empacado donde se muestra el perfil general de la velocidad y la fracción vacía.

En el capítulo 2, sección 2.4.2, se describió las características principales del modelo hidrodinámico aproximado en la región cercana a la pared. En este modelo se utilizó la variable  $x=(Rt-r)/\delta$  para adimensionalizar cada punto radial en la región cercana a la pared, sin embargo en este análisis el dominio en la dirección radial se cambia con la finalidad de que el espesor de la pseudo capa límite sea la longitud característica, por lo tanto esta región está limitada desde  $y=0$  hasta  $y=\delta$ , con esto surge una variable equivalente y está definida como:

$$x = \frac{Rt-r}{\delta} = \frac{y}{\delta} \quad (C.1)$$

Por lo tanto la ecuación para evaluar la viscosidad efectiva es modificada, resultando en:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_f \left( 1 + \theta_t \frac{y}{\delta} \right) \quad (C.2)$$

En la Figura C.1 se muestra el cambio del dominio radial, los valores limitantes y los perfiles de velocidad y de la fracción vacía de forma general. Por lo tanto, la Ecuación (2.16) de la sección 2.4.2 que representa el modelo hidrodinámico aproximado en esta región toma la siguiente forma, considerando que la curvatura de la superficie del tubo no es despreciable:

$$\rho_f \varepsilon^2 v_z^{\text{WR}} \frac{\partial v_z^{\text{WR}}}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \frac{1}{(Rt-y)} \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu_{\text{eff}} (Rt-y) \frac{\partial \varepsilon v_z^{\text{WR}}}{\partial y} \right) \quad \text{para } (0 < y < \delta) \quad (C.3)$$

Sustituyendo la Ecuación (C.2) y la variable adimensional ( $U_z^{\text{WR}}=v_z^{\text{WR}}/u_s$ ) para la velocidad en la Ecuación (C.3) se obtiene lo siguiente:

$$\rho_f \varepsilon^2 u_s^2 U_z^{\text{WR}} \frac{\partial U_z^{\text{WR}}}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \frac{\mu_f u_s}{(Rt-y)} \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( 1 + \theta_t \frac{y}{\delta} \right) (Rt-y) \frac{\partial (\varepsilon U_z^{\text{WR}})}{\partial y} \right] \quad (C.4)$$

Si el término viscoso se desarrolla, considerando que la fracción vacía es contante, surgen tres sub-términos viscosos y la Ecuación (C.4) toma la siguiente forma:

$$\rho_f \varepsilon u_s^2 U_z^{\text{WR}} \frac{\partial U_z^{\text{WR}}}{\partial z} = -\frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu_f u_s \left[ \left( 1 + \theta_t \frac{y}{\delta} \right) \frac{\partial^2 U_z^{\text{WR}}}{\partial y^2} - \left( 1 + \theta_t \frac{y}{\delta} \right) \frac{1}{(Rt-y)} \frac{\partial U_z^{\text{WR}}}{\partial y} + \frac{\theta_t}{\delta} \frac{\partial U_z^{\text{WR}}}{\partial y} \right]$$

(C.5)

En la Tabla C.1 se muestra los valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (C.5). Los términos  $U_z^{\max}$ ,  $\theta_t$ , y  $\delta$  fueron evaluados con el modelo hidrodinámico aproximado bajo ninguna restricción, es decir considerando todos los términos del modelo y a las condiciones del sistema con  $d_t/d_p=3$ . También en la Tabla C.1 se pueden observar el porcentaje de contribución de cada uno de los términos con respecto al tercer sub-término viscoso que en este caso es el de mayor contribución.

**Tabla C.1 Valores calculados de los términos y sub-términos viscosos de la Ecuación (C.5) en diferentes puntos radiales para un lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p=3$  y un  $Re_p=1400$ .**

y [ m ]	0.0001		0.0002		0.003		0.00035		0.0004	
$\rho_s u_s^2 \left[ \frac{(U_z^{\max})^2}{L} \right]$	224.52	1.197%	217.6	1.16%	210.83	1.12%	207.49	1.1%	206.17	1.109%
$\mu_t u_s \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \left( \frac{U_z^{\max}}{\delta^2} \right)$	$8.0 \times 10^3$	42.86%	$1.3 \times 10^4$	69.88%	$1.8 \times 10^4$	96.91%	$2.0 \times 10^4$	110%	$2.1 \times 10^4$	115%
$\frac{\mu_t u_s}{(Rt - y)} \left( 1 + \theta \frac{y}{\delta} \right) \left( \frac{U_z^{\max}}{\delta} \right)$	239.89	1.27%	394.33	2.1%	551.31	2.93%	630.76	3.36%	662.73	3.53%
$\mu_t u_s \left( \frac{\theta}{\delta} \right) \left( \frac{U_z^{\max}}{\delta} \right)$	$1.8 \times 10^4$	100%								
$\left( \frac{4}{9} \alpha \frac{\mu_t}{dt_e} u_s + \frac{2}{3} \beta \frac{\rho_t}{dt_e} u_s^2 \right)$	$1.3 \times 10^4$	74.53%								

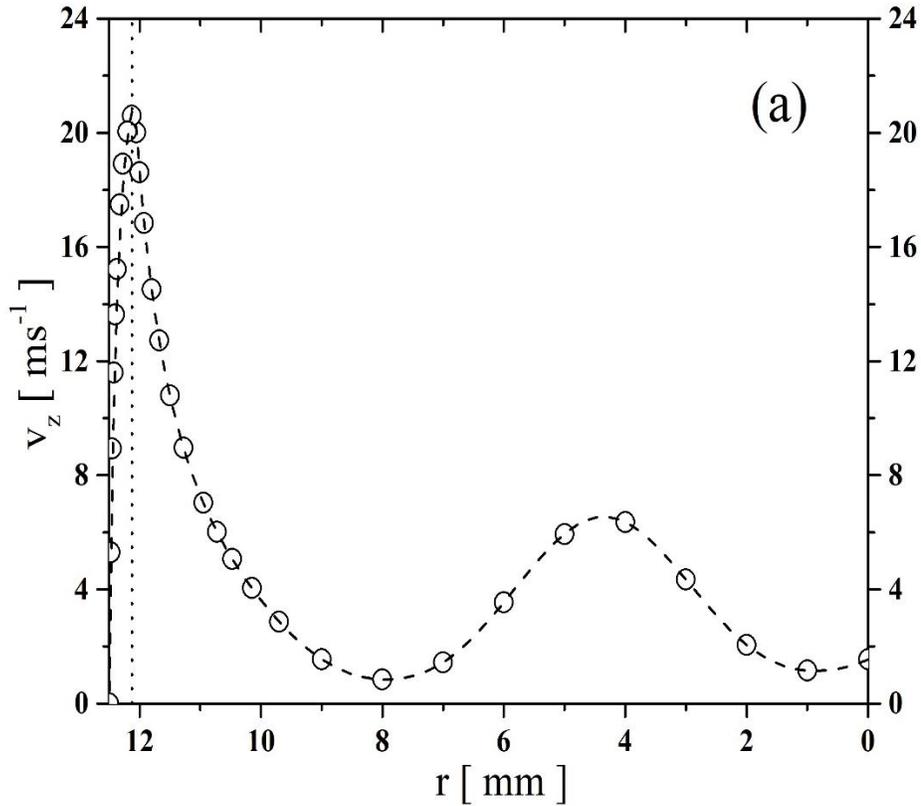
Como se observa en la Tabla C.1, la contribución del término inercial es mínima con respecto a todos los demás términos de la ecuación (1.1% en promedio), por lo tanto este término se puede despreciar en la Ecuación (C.5). Por otro lado, la contribución del segundo sub-término viscoso es de un 2.5% en promedio con respecto al cuarto sub-termino viscoso, este resultado indica que la contribución de este sub-termino es mínimo y por lo tanto se puede despreciar la curvatura de la superficie del tubo al no considerar este sub-termino viscoso en el modelo aproximado.

Para verificar el resultado obtenido con el análisis anterior, se resuelve de forma numérica la Ecuación (C.5), sin considerar el término inercial, ya que su contribución es mínima, acoplada al modelo hidrodinámico aproximado en la región central (Ecuación 2.13 de la sección 2.4.1). El conjunto de ecuaciones se resuelven bajo las mismas condiciones del sistema con una relación de  $d_t/d_p=3$  y un  $Re_p=1400$ , considerando los siguientes casos;

- Caso A: En este caso se consideran todos los términos de la Ecuación (C.5) a excepción del termino inercial, este caso se considera como el de referencia

- Caso B: En este caso no se incluye el sub-término 3 (para despreciar la curvatura de la superficie del fluido).

En la Figura C.2 se presenta una comparación entre los perfiles de velocidad obtenidos con los casos A y B. El efecto de despreciar el segundo sub-término viscoso es mínimo, es decir existe una pequeña diferencia entre los perfiles de velocidad obtenidos, pero no mayor al 7%, ver Figura C.2b. Este es un resultado importante de señalar, debido a que en varios trabajos [28,59,60] sobre el estudio de la hidrodinámica en lechos empacados esta suposición es considerada, es decir no se toma en cuenta la curvatura de la superficie del tubo en el modelo aproximado. Por lo tanto esta suposición puede ser considerada en el modelo hidrodinámico aproximado en la región cercana a la pared.



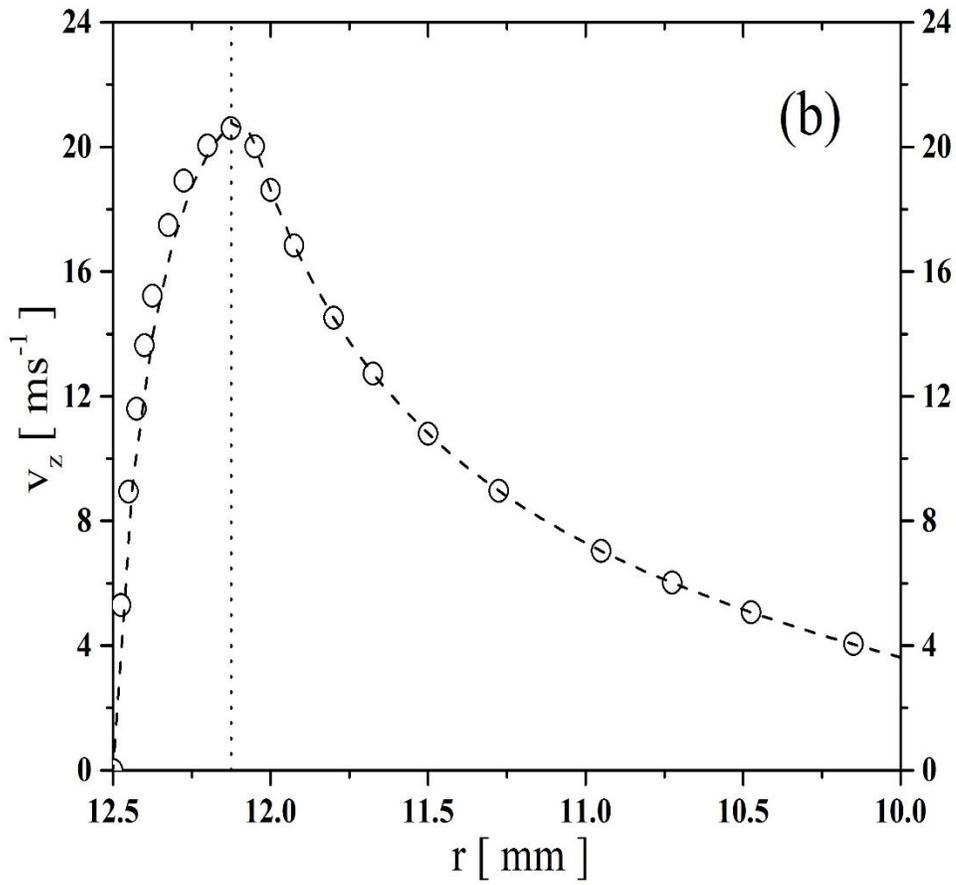


Figura C.2 Perfiles de velocidad axial obtenidos con el Caso A (Referencia) y el Caso B para un lecho empacado con  $d/d_p=3.1$  a un  $Re_p$  de 1400: (a) región central; (b) región cercana a la pared.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00069

Matrícula: 210383224

DESCRIPCIÓN DE LA  
HIDRODINÁMICA EN UN REACTOR  
DE LECHO EMPACADO MEDIANTE  
UN MODELO APROXIMADO Y SU  
EFECTO EN LA TRANSFERENCIA  
DE CALOR EN AUSENCIA Y EN  
PRESENCIA DE REACCIÓN

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 16 del mes de marzo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. CARLOS MARTINEZ VERA  
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA  
DR. RAFAEL MAYA YESCAS  
DRA. ELIZABETH MARITZA SALINAS BARRIOS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, 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: GUSTAVO APARICIO MAURICIO

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.



GUSTAVO APARICIO MAURICIO  
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. CARLOS MARTINEZ VERA

VOCAL

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAL

DR. RAFAEL MAYA YESCAS

SECRETARIA

DRA. ELIZABETH MARITZA SALINAS BARRIOS