

Comportamiento de un óxido mixto multimetálico  
(MoVTeNbO) como catalizador para la deshidrogenación  
oxidativa de etano en un reactor de lecho empacado

Tesis que presenta  
Gamaliel Che Galicia  
Para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)



Casa abierta al tiempo

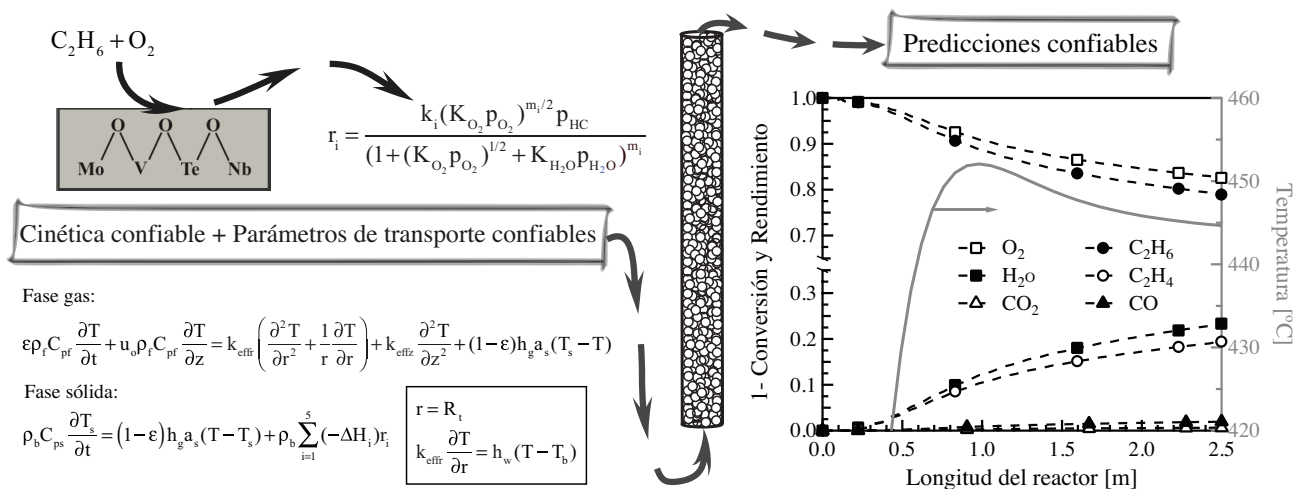
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Iztapalapa

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

## Comportamiento de un óxido mixto multimetálico (MoVTeNbO) como catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano en un reactor de lecho empacado

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta  
Gamaliel Che Galicia



Asesores: Prof. Dr. Carlos O. Castillo Araiza  
Prof. Dr. Richard S. Ruiz Martínez

Marzo 2016

Asesores:

Prof. Dr. Carlos O. Castillo Araiza    Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Prof. Dr. Richard S. Ruiz Martínez    Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Comité Evaluador:

Prof. Dr. Hugo de Lasa                    University of Western Ontario

Prof. Dr. Benito Serrano Rosales    Universidad Autónoma de Zacatecas

Prof. Dr. Rafael Maya Yescas        Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Prof. Dr. Héctor F. Puebla Núñez    Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco

Prof. Dr. Carlos O. Castillo Araiza    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  
México D.F., Mexico  
Tel.: +52 55 5804 4648

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 mi esposa Helena y mis hijos Pablo e Isaac*



# Agradecimientos

Este trabajo debe mucho a las ideas, sugerencias, ayuda y ánimo de muchas personas, a las que me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, por supuesto, quiero agradecer al director de este trabajo de investigación, Omar, por ofrecerme un proyecto interesante y desafiante. Valoro todas las sugerencias que has realizado con respecto a mi carrera y a la vida. Gracias por ser un buen asesor y un verdadero amigo. También un especial agradecimiento a mi co-asesor, Richard, por el tiempo que dedicó a este proyecto, por sus valiosas observaciones y por contribuir en mi desarrollo profesional.

Deseo agradecer a los miembros de mi comité de evaluación: Hugo de Lasa, Benito Serrano, Rafael Maya y Héctor Puebla por ofrecer generosamente su tiempo, apoyo, guía y buena voluntad durante la revisión de este documento.

A Jaime S. Valente, Roberto Quintana y Felipe López por su valiosa participación en el proyecto.

En especial me gustaría dar las gracias a mi familia. A mi esposa, Helena, por estar siempre a mi lado, amarme, apoyarme y creer en mí. Por ser un apoyo fundamental a lo largo de todo este proceso y por hacer innumerables sacrificios para poder llegar a este punto, esta tesis también considérala tuya. A mis hijos, Pablo e Isaac, por la felicidad, la motivación y el equilibrio que traen a mi vida. A mis padres, Ismael, Lourdes y Cristina, por haberme inculcado el amor por el aprendizaje así como por su continuo apoyo y aliento. A mis dos hermanos Aldo e Ismael y mi hermana Déborah por su apoyo incondicional y gran cariño. Sin una familia detrás de mí, dudo que estaría hoy en este lugar.

A Dios por la vida y la fuerza que me dio durante todo este proyecto.

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.

Gamaliel



# Resumen

La investigación descrita en esta tesis se centró en el estudio del comportamiento de un reactor industrial de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  para producir etileno a través de la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano, utilizando un óxido mixto multimetálico (MoVTeNbO) como catalizador. A este respecto, con la finalidad de predecir el comportamiento del reactor de manera exitosa se abordaron diversos temas relacionados con la cinética de la reacción, la hidrodinámica y los fenómenos de transporte de calor que ocurren en el reactor industrial de lecho empacado.

En primer lugar se evaluó el comportamiento catalítico de un material prometedor (MoV-TeNbO) para llevar a cabo la reacción de DHO de etano bajo diferentes condiciones de reacción (temperaturas de 400–480 °C, presiones parciales de oxígeno, etano y etileno de 5.0–24.2 kPa, y un espacio-velocidad de 10–140  $g_{cat} h/mol_{HC}$ ). Con base en los resultados experimentales, se estudió el tipo de mecanismo cinético que controla la reacción de DHO de etano sobre el catalizador MoVTeNbO. Por lo tanto, se propusieron varios modelos cinéticos con base en los formalismos de LHHW, ER y MvK, los cuales se sometieron a una rigurosa estimación de parámetros así como a una evaluación de criterios fisico-químicos y estadísticos para obtener el modelo cinético más adecuado. Los resultados experimentales demuestran que el etileno es el producto primario y que la formación de  $CO_x$  se lleva a cabo a partir de etano y etileno. Se encontró que las velocidades de reacción son menos sensibles a los cambios en la presión parcial del oxígeno que a los cambios en la presión parcial de los hidrocarburos (etano y etileno), lo cual justifica parcialmente la alta actividad y selectividad de este sistema catalítico. El modelo cinético de ER mostró el mejor ajuste de los datos experimentales así como la mejor significancia estadística. Este modelo considera varios aspectos observados experimentalmente tales como: el efecto negativo que tiene agua adsorbida sobre las velocidades de reacción así como el débil efecto que tiene la presión parcial de alimentación del oxígeno sobre la conversión de etano y la



selectividad hacia etileno. A este respecto, puesto que la actividad del catalizador depende en gran medida de la labilidad del oxígeno, parece ser que el oxígeno que participa en las reacciones se libera rápidamente a partir de las primeras capas del catalizador MoVTenbO, lo que explica en cierta manera su alta selectividad hacia etileno.

En cuanto a la hidrodinámica y el transporte de calor en el reactor de lecho empacado. El perfil de velocidad se describe utilizando la ecuación de Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer, la cual considera una correlación empírica para describir el perfil de fracción vacía y una correlación de caída de presión, que en conjunto con observaciones de caída de presión se utiliza para describir las resistencias viscosas e inerciales en lecho. Asimismo, tomando en cuenta el efecto de la hidrodinámica y el perfil de fracción vacía radial en el reactor de lecho empacado, se interpretan datos de transferencia de calor en un lecho empacado para estimar los parámetros de transporte de calor ( $k_{er}$  y  $h_w$ ), en los cuales se consideraron observaciones de temperatura tanto en la dirección axial como en la dirección radial. Los resultados revelan que el considerar observaciones en la dirección radial no sólo mejora el ajuste del modelo, si no también conlleva a una notablemente mejora en la significancia estadística de los parámetros de transporte de calor estimados. Además, el ajuste de los perfiles de temperatura cuando no se considera la hidrodinámica es casi tan bueno como cuando se consideran los perfiles de velocidad en el lecho, no obstante, existe una gran diferencia en los parámetros de transporte obtenidos, lo que puede generar una inadecuada descripción de los perfiles de temperatura y concentración en el modelado del reactor. Por lo que, los resultados sugieren que el acoplamiento de la influencia del campo de velocidad en el modelo de transferencia de calor es indispensable para la estimación de parámetros de transporte confiables, los cuales representan de manera implícita los fenómenos hidrodinámicos pertinentes en sus valores estimados.

Finalmente, considerando el modelo cinético de ER y los parámetros de transporte de calor que contienen el efecto de la hidrodinámica, se simuló el comportamiento catalítico del catalizador MoVTenbO para la DHO de etano en un reactor catalítico de lecho empacado a escala industrial con una baja relación  $d_t/d_p$ . Los resultados de la simulación indican que la temperatura del baño y la concentración de alimentación del etano son las variables más importantes que determinan el rendimiento del reactor. Sin embargo, a pesar de que el aumento de estas variables tiene un impacto positivo sobre la conversión de etano, a su vez conducen a un incremento considerable de la temperatura generando la aparición de puntos calientes que

pueden causar daño en la estructura del catalizador y provocar una disminución considerable en la selectividad hacia etileno. Además, el vapor de agua presenta un efecto importante en comportamiento del reactor afectando directamente las velocidades de reacción. Con base en los resultados obtenidos, el reactor de lecho empacado representa una alternativa prometedora para la industria petroquímica para llevar a cabo la DHO de etano sobre un catalizador MoVTeNbO, el cual es altamente selectivo hacia etileno.

[Esta página se dejó en blanco intencionalmente]

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>a</b>
<b>Índice general</b>	<b>e</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>i</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>m</b>
<b>Notación</b>	<b>ñ</b>
<b>English summary</b>	<b>1</b>
1. Introduction . . . . .	1
1.1. Motivation . . . . .	1
1.2. Problem statement . . . . .	3
2. Chemical kinetics of the ODH of ethane . . . . .	4
2.1. Introduction . . . . .	4
2.2. Experimental procedures . . . . .	5
2.3. Kinetic modeling . . . . .	6
2.4. Results and discussion . . . . .	12
2.5. Conclusions . . . . .	17
3. Hydrodynamics and heat transfer without reaction . . . . .	18
3.1. Introduction . . . . .	18
3.2. Hydrodynamics . . . . .	19
3.3. Heat transfer in the absence of reaction . . . . .	26
3.4. Conclusions . . . . .	33
4. Modeling a packed bed reactor for the ODH of ethane . . . . .	34

4.1.	Introduction . . . . .	34
4.2.	Reactor model . . . . .	35
4.3.	Results and discussion . . . . .	38
4.4.	Conclusions . . . . .	47
5.	Conclusions . . . . .	48
<b>1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>51</b>
1.1.	Motivación . . . . .	51
1.2.	Planteamiento del problema . . . . .	56
1.3.	Hipótesis . . . . .	58
1.4.	Objetivos . . . . .	58
1.4.1.	General . . . . .	58
1.4.2.	Particulares . . . . .	58
1.5.	Organización de la tesis . . . . .	59
<b>2.</b>	<b>Cinética química de la deshidrogenación oxidativa de etano</b>	<b>61</b>
2.1.	Introducción . . . . .	62
2.2.	Procedimientos experimentales . . . . .	64
2.2.1.	Catalizador . . . . .	64
2.2.2.	Experimentos cinéticos . . . . .	65
2.3.	Modelado cinético . . . . .	71
2.3.1.	Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson . . . . .	72
2.3.2.	Modelo Eley-Readel . . . . .	75
2.3.3.	Modelo Mars van Krevelen . . . . .	76
2.3.4.	Modelos Mars-van Krevelen-Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson . . . . .	78
2.3.5.	Estimación de parámetros . . . . .	81
2.4.	Resultados y discusión . . . . .	84
2.4.1.	Experimentos . . . . .	84
2.4.2.	Modelado cinético . . . . .	88
2.5.	Conclusiones . . . . .	102

<b>3. Hidrodinámica y transferencia de calor en ausencia de reacción</b>	<b>105</b>
3.1. Introducción . . . . .	106
3.2. Hidrodinámica . . . . .	107
3.2.1. Perfiles de fracción vacía . . . . .	109
3.2.2. Caída de presión . . . . .	112
3.2.3. Permeabilidad . . . . .	115
3.2.4. Perfiles de velocidad . . . . .	117
3.3. Transferencia de calor en ausencia de reacción . . . . .	119
3.3.1. Parte experimental . . . . .	121
3.3.2. Modelo de transporte de calor . . . . .	122
3.3.3. Estimación de parámetros de transporte de calor . . . . .	124
3.3.4. Resultados y discusión . . . . .	125
3.4. Conclusiones . . . . .	131
<b>4. Modelado de un reactor de lecho empacado para la deshidrogenación oxidativa de etano</b>	<b>133</b>
4.1. Introducción . . . . .	134
4.2. Modelo del reactor a escala industrial . . . . .	136
4.3. Resultados y discusión . . . . .	139
4.3.1. Predicciones utilizando distintos parámetros de transporte . . . . .	140
4.3.2. Predicciones utilizando distintos modelos cinéticos . . . . .	142
4.3.3. Estudio de sensibilidad paramétrica . . . . .	145
4.4. Conclusiones . . . . .	151
<b>5. Conclusiones y trabajo a futuro</b>	<b>153</b>
5.1. Conclusiones . . . . .	153
5.2. Trabajo a futuro . . . . .	154
<b>Bibliografía</b>	<b>157</b>
<b>Apéndices</b>	<b>179</b>
A. Catalizador MoVTenbO . . . . .	179

B. Criterios de cinética intrínseca . . . . .	183
C. Correlaciones para perfiles de fracción vacía . . . . .	187
D. Mecanismos de Transferencia de Calor Radial . . . . .	191
E. Curriculum Vitae . . . . .	195

# Índice de figuras

1.1.	Diagrama de flujo de los productos derivados del etileno. . . . .	53
1.2.	Desarrollo de procesos catalíticos a partir de experimentos de laboratorio. . . . .	57
2.1.	Diagrama del sistema de reacción para la evaluación catalítica de materiales para la DHO de etano a etileno. . . . .	66
2.2.	(a) Conversión de etano versus temperatura a diferentes valores de $W_{\text{cat}}/F_{\text{etano,o}}$ . (b) Selectividad hacia etileno, $\text{CO}_2$ y $\text{CO}$ versus conversión de etano. ( $T = 400\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}$ ; espacio velocidad = $23\text{--}70\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h/mol}_{\text{etano}}$ ; relación molar de entrada $\text{C}_2/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$ ). . . . .	85
2.3.	(a) Conversión de etano versus presión parcial de entrada del oxígeno. (b) Conversión de etano versus presión parcial de entrada del etano. ( $T = 440\text{ }^\circ\text{C}$ ; presión parcial de entrada del etano (u oxígeno) en un intervalo de $5.1$ a $22.3\text{ kPa}$ ; espacio-velocidad en un intervalo entre $10\text{--}140\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h/mol}_{\text{etano}}$ ). . . . .	86
2.4.	(a) Selectividad de $\text{CO}$ y $\text{CO}_2$ versus conversión de etileno. (b) Conversión de etileno versus presión parcial de entrada del oxígeno. (c) Conversión de etileno versus presión parcial de entrada del etileno. ( $T = 440\text{ }^\circ\text{C}$ ; presión parcial de entrada del etileno (u oxígeno) en un intervalo de $5.0\text{ kPa}$ a $24.2\text{ kPa}$ ; espacio-tiempo en un intervalo entre $10$ y $130\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h/mol}_{\text{etileno}}$ ) . . . . .	88
2.5.	Diagramas de paridad que comparan los flujos molares a la salida del reactor experimentales con calculados para los cinco modelos cinéticos: (a) LHHW. (b) ER. (c) MvK. (d) MvK-LHHW-1. (e) MvK-LHHW-2. Las líneas continuas son el primer bisector y las líneas discontinuas representan una desviación de $10\%$ . . . . .	90



2.6. (a) Fracción de sitios versus temperatura con una relación molar de entrada $C_2/O_2/N_2=9/7/84$ y espacio velocidad de $70 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ ; y (b) Fracción de sitios versus espacio velocidad con una relación molar de entrada $C_2/O_2/N_2=9/7/84$ y $T = 440 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	97
3.1. Perfiles de fracción vacía radiales: (a) comparación entre datos experimentales con las predicciones de varios modelos para una relación de $d_t/d_p = 5.6$ ; y (b) predicciones de varios modelos para una relación de $d_t/d_p = 3.12$ . . . . .	111
3.2. Observaciones de caída de presión (López-Isunza, 1983) y su correspondiente ajuste a través de la Ecuación de Ergun (1952) y estimando los parámetros $\alpha$ y $\beta$ (Castillo-Araiza et al., 2007). . . . .	115
3.3. (a) Predicciones de la permeabilidad ; y (b) número de Darcy para un lecho empacado con una relación de $d_t/d_p = 3.12$ . . . . .	116
3.4. Perfiles de velocidad axial en el lecho empacado a diferentes flujos: (a) perfiles dimensionales; y (b) perfiles adimensionales. . . . .	119
3.5. Diagrama esquemático del sistema de lecho empacado experimental que muestra la colocación de los termopares durante la operación. . . . .	123
3.6. Comparación entre los perfiles de temperatura experimentales y las predicciones de los cuatro casos: (a) perfiles axiales para un $Re_p=700$ ; (b) perfiles radiales para un $Re_p=700$ ; (c) perfiles axiales para un $Re_p=1050$ ; (d) perfiles radiales para un $Re_p=1050$ ; (e) perfiles axiales para un $Re_p=1400$ y (f) perfiles radiales para un $Re_p=1400$ . . . . .	126
3.7. Conductividad térmica efectiva, coeficiente de transferencia de calor en la pared, número de Peclet y número de Biot versus el número de Reynolds de partícula para los cuatro casos. . . . .	130

4.1. Perfiles de temperatura axiales en el reactor utilizando diferentes parámetros de transporte de calor: (a) Comparación entre las predicciones y las observaciones para la oxidación parcial de <i>o</i> -xileno sobre un catalizador de $V_2O_5/TiO_2$ a: $T_b=376$ °C, relación molar de <i>o</i> -xileno/aire=1/99 y $T_o=190$ °C (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2011); y (b) predicciones para la DHO de etano sobre el catalizador $MoVTeNbO/TiO_2$ a: $T_b=440$ °C, relación molar de $C_2H_6/O_2/N_2=7/9/84$ y $T_o=200$ °C. . . . .	142
4.2. Predicciones del reactor utilizando diferentes modelos cinéticos a una $T_b=440$ °C con una relación molar de entrada de $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ y un $Re_p=1400$ : (a) Perfiles de temperatura para los tres modelos cinéticos; (b) Perfiles de conversión y rendimiento para el modelo ER; (c) Perfiles de conversión y rendimiento para el modelo LHHW; (d) Perfiles de conversión y rendimiento para el modelo MvK. . . . .	143
4.3. Predicciones del reactor cuando el $Re_p$ incrementa 350 con una relación molar de $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ y una $T_b=440$ °C: (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a $2$ $Nm^3/h$ ; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a $3$ $Nm^3/h$ ; (d) Perfiles de conversión y rendimiento a $4$ $Nm^3/h$ . (Para (b)–(d): (●) $X_{C_2H_6}$ ; (□) $X_{O_2}$ ; (○) $Y_{C_2H_4}$ ; (■) $Y_{H_2O}$ ; (▲) $Y_{CO}$ y (△) $Y_{CO_2}$ ). . . . .	146
4.4. Predicciones del reactor cuando $T_b$ incrementa $40$ °C con una relación molar de $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ y un $Re_p=1400$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a $T_b=400$ °C; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a $T_b=440$ °C; (d) Perfiles de conversión y rendimiento a $T_b=480$ °C. (Para (b)–(d): (●) $X_{C_2H_6}$ ; (□) $X_{O_2}$ ; (○) $Y_{C_2H_4}$ ; (■) $Y_{H_2O}$ ; (▲) $Y_{CO}$ y (△) $Y_{CO_2}$ ). . . . .	148
4.5. Predicciones del reactor cuando la concentración de alimentación de etano se incrementa a diferentes % mol con una $T_b = 440$ °C y un $Re_p=1400$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a $1$ % mol de etano; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a $9$ % mol de etano; (d) Perfiles de conversión y rendimiento a $18$ % mol de etano; Perfiles de conversión y rendimiento a $27$ % mol de etano (Para (b)–(e): (●) $X_{C_2H_6}$ ; (□) $X_{O_2}$ ; (○) $Y_{C_2H_4}$ ; (■) $Y_{H_2O}$ ; (▲) $Y_{CO}$ y (△) $Y_{CO_2}$ ). . . . .	150
4.6. Fracción de sitios a lo largo del reactor a diferentes $T_b$ con una relación molar de entrada $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ . . . . .	151

A .1. Estructuras propuestas para las fases del catalizador MoVTeNbO: (a)  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  (también denominada como fase M1) y (b)  $\text{Te}_{0,3}\text{MO}_{3,33}$  (también denominada como fase M2). . . . . 180

D.1. Mecanismos de transferencia de calor en un lecho empacado: (a) conducción de calor a través de sólido; (b) transferencia de calor a través de la superficie de contacto del sólido; (c) transferencia de calor por radiación entre las superficies de las partículas; (d) conducción a través de la película de fluido cerca del punto de contacto sólido-sólido; (e) transferencia de calor por radiación del fluido entre los huecos de las partículas; (f) conducción dentro del fluido y (g) transferencia de calor por mezclado turbulento. . . . . 191

# Índice de tablas

2.1. Intervalo de condiciones de operación de los experimentos de la DHO de etano en estado estacionario. . . . .	68
2.2. Criterios para régimen de flujo pistón y gradientes de concentración y temperatura despreciables. . . . .	69
2.3. Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para el modelo LHHW para describir la DHO de etano. . . . .	73
2.4. Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para el modelo ER para describir la DHO de etano. . . . .	75
2.5. Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para el modelo MvK para describir la DHO de etano. . . . .	77
2.6. Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para los modelos MvK-LHHW para describir la DHO de etano. . . . .	79
2.7. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo LHHW utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO. . . . .	93
2.8. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo ER utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO. . . . .	95
2.9. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo MvK utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO. . . . .	99
2.10. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo MvK-LHHW-1 utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO. . . . .	100

2.11. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo MvK-LHHW-2 utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO. . . . .	101
3.1. Dimensiones del reactor y catalizador. . . . .	112
3.2. Condiciones de operación utilizadas en el estudio hidrodinámico. . . . .	114
3.3. Condiciones de operación para el estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción. . . . .	122
3.4. Valores de los parámetros de transporte de calor, intervalos de confianza del 95 % y t-values. . . . .	128
4.1. Dimensiones del reactor, dimensiones del catalizador, parámetros y condiciones de operación utilizadas en el modelo del reactor. . . . .	137

# Notación

## Letras Romanas

$a_s$	área interfásial por unidad de volumen de catalizador, $1/m_s$
$A'_i$	logaritmo natural del factor pre-exponential, $mmol/(g_{cat} h)$
$Bi_w = \frac{h_w R_t}{k_{er}}$	número de Biot
$Bo = \frac{u_o d_p}{D_{ez}}$	número de Bodenstein
$C_n$	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, $kmol/m_f^3$
$C_{no}$	concentración de alimentación del componente n, $kmol/m_f^3$
$C_{ns}$	concentración del componente n en fase sólida, $kmol/m_s^3$
$C_{ns,ss}$	concentración molar del componente n en la fase sólida en el estado estacionario, $kmol/m_s^3$
$C_{pf}$	calor específico del fluido, $kJ/(kg_f K)$
$C_{ps}$	calor específico del sólido, $kJ/(kg_s K)$
$d_p$	diámetro de partícula, $m_s$
$d_t$	diámetro de reactor, $m_r$
$Da = \frac{R_t^2}{K}$	número de Darcy
$D_{eff}$	coeficiente de difusividad efectiva en la partícula, $m_f^2/h$

$D_{er}$	coeficiente de dispersión radial en el lecho, $m_r^2/h$
$D_{ez}$	coeficiente de dispersión axial en el lecho, $m_r^2/h$
$E_A$	energía de activación, kJ/mol
$F_n$	velocidad de flujo molar del componente n, mmol/h
$g_z$	componente axial de la gravedad, $m/s^2$
$\vec{g}$	vector de la gravedad, $m/s^2$
$G$	flujo másico, $kg/(m^2 h)$
$h_g$	coeficiente de transferencia de calor entre la partícula y el fluido, $kJ/(m_s^2 h K)$
$h_w$	coeficiente de transferencia de calor en la pared, $kJ/(m_r^2 h K)$
$J_0$	función de Bessel de primera especie, orden cero
$k_i$	constante cinética de reacción, dep.
$k_{er}$	conductividad térmica efectiva radial, $kJ/(m_r h K)$
$k_{ez}$	conductividad térmica efectiva axial, $kJ/(m_r h K)$
$k_g$	coeficiente de transferencia de masa entre la partícula y el fluido, $m_f^3/(m_s^2 h)$
$K$	permeabilidad en el lecho, $m_r^2$
$K_n$	constante de equilibrio de adsorción del componente n, $Pa^{-1}$
$K_z$	pseudo-permeabilidad en el lecho, $m_r^2$
$L$	longitud del reactor, $m_r$
$m$	orden de reacción para el oxígeno
$M$	sitios activos para los mecanismos cinéticos
$p$	número de parámetros n, Pa
$p_n$	presión parcial del componente n, Pa

$p_r$	componente radial de presión, N/ m <sup>2</sup>
$p_z$	componente axial de presión, N/m <sup>2</sup>
$Pe_r = \frac{GC_p R_t}{k_{er}}$	número de Péclet
$r$	distancia en la dirección radial del lecho, m <sub>r</sub>
$r_i$	velocidad de reacción específica de la reacción i, mmol/(g <sub>cat</sub> h)
$r_p$	radio de partícula, m <sub>s</sub>
$R_n$	velocidad de reacción global del componente n, mmol/(g <sub>cat</sub> h)
$R_s^*$	radio de partícula normalizado, $r_p/d_p$
$R_t$	radio del tubo, m <sub>r</sub>
$R$	constante universal de los gases, kJ/(mol K)
$Re_p = \frac{d_p \rho_f u_o}{\mu_f}$	número de Reynolds de partícula
RSS	función objetivo (suma residual de cuadrados)
S	sitios activos para los mecanismos cinéticos
$S_{n,g}^o$	entropía estándar de la molécula n en fase gas, J/(mol K)
$Sh = \frac{k_g d_p}{D_{eff}}$	número de Sherwood
t	tiempo, h
T	temperatura, K
$T_b$	temperatura del baño de sal, K
$T_o$	temperatura de alimentación, K
$T_s$	temperatura del sólido, K
$T_{s,ss}$	temperatura del sólido en el estado estacionario, K
$T_{ss}$	temperatura en el estado estacionario, K
$T_w$	temperatura de pared, K



$v_z$	velocidad intersticial axial del fluido, $m_r/h$
$\vec{v}$	vector de velocidad del fluido, $m h^{-1}$
$u_o$	velocidad superficial, $m^3/(m_r^2 h)$
$w_n$	factor peso de cada respuesta en la función objetivo
$W_{cat}$	masa del catalizador, $g_{cat}$
$X_n$	conversión del componente n
$X_n$	rendimiento del componente n
$z$	distancia en la dirección axial del lecho, $m_r$

## Letras Griegas

$\alpha$	vector de parámetros en la función objetivo, parámetro dentro de la Ec. de Ergun
$\beta$	vector de parámetros en la función objetivo, parámetro dentro de la Ec. de Ergun
$\gamma_{etano}$	relación de la presión parcial de oxígeno y etano, $mol_{oxígeno}/mol_{etano}$
$\gamma_{etileno}$	relación de la presión parcial de oxígeno y etileno, $mol_{oxígeno}/mol_{etileno}$
$\epsilon$	fracción vacía, $m_f^3/m_r^3$
$\epsilon_{\infty}$	fracción vacía promedio, $m_f^3/m_r^3$
$\epsilon_{min}$	fracción vacía mínima, $m_f^3/m_r^3$
$\theta$	fracción de sitios
$\mu_{eff}$	viscosidad efectiva, $kg_f/(m h)$
$\mu_f$	viscosidad del fluido, $kg_f/(m h)$
$\rho_b$	densidad del lecho, $kg_{cat}/m_r^3$
$\rho_f$	densidad del fluido, $kg_f/m_f^3$

$\sigma_j$	número de Horiuti
$\nu_i$	coeficiente estequiométrico
$\Delta H_j$	entalpía de reacción, kJ/mol
$\Delta H_n^\circ$	entalpía estándar de adsorción para el componente n, kJ/(mol K)
$\Delta S_n^\circ$	entropía estándar de adsorción para el componente n utilizada en la Ec. (2.47), kJ/(mol K)
$\Delta S_n^\circ$	entropía estándar de adsorción para el componente n, J/(mol K)
$\nabla$	operador nabla
$\nabla^2$	operador laplaciano

## Subíndices

cat	catalizador
e.i.	estándar interno
exp	experimento
f	fluido
HC	hidrocarburo
n	componente n
o	entrada, superficial
ox	oxidado
obs	observado
p	partícula
r	reactor
red	reducido
s	sólido

ss	estado estacionario
t	tabulado
*	sitios vacantes

## Superíndices

$\hat{\phantom{x}}$	calculado
o	entrada, estándar
*	referencia

## Abreviaciones

BIC	criterio de información Bayesiano
CFD	dinámica de fluidos computacional
DHO	deshidrogenación oxidativa
EDOs	ecuaciones diferenciales ordinarias
ER	Eley-Readel
GC	cromatógrafo de gases
HTP	parámetros de transporte de calor
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
MvK	Mars-van Krevelen
MvK-LHHW	Mars-van Krevelen-Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
RSS	suma residual de cuadrados
SS	suma de cuadrados de la regresión

# English summary

## 1. Introduction

### 1.1. Motivation

Currently, the demand for energy and feedstock materials from the chemical industry seems unlimited and has been increasing in recent years. However, because of obvious limitations related to the availability of oil, the industry is undergoing considerable changes. Among these changes, special attention has been devoted to the use of natural gas as a chemical feedstock rather than just as a fuel. Additionally, natural gas as a chemical feedstock has become increasingly important because natural gas reserves appear to exceed oil reserves. Hence, natural gas as a chemical intermediate represents a major challenge for the 21<sup>st</sup> century, motivating the scientific community to go further in order to replace oil as a feedstock. One of the main goals is the development of technologies for transforming natural gas components into more highly-valued chemicals. In this context, ethylene is one of the most used chemicals since the carbon-carbon double bond in its structure makes it a very reactive compound commonly used in reactions of polymerization, oxidation, halogenation, alkylation, oligomerization, hydration, hydroformylation, among others ([Sundaram et al., 2010](#)).

Being aware of the importance of ethylene as a feedstock for the petrochemical industry and the ethylene market growing at a rate of 2 to 3% per year, the production of this light olefin by different methods has become an increasingly urgent task. Presently, ethylene is mainly produced via the steam cracking of diverse hydrocarbon streams, particularly gas oils, naphtha, LPG as well as natural gas and, in a minor grade, via the direct (catalytic) dehydrogenation of ethane along with the fluid-catalytic-cracking of gas oils. These processes, however, exhibit a set of drawbacks related to thermodynamics, energy requirements, catalyst deactivation by

coke deposition, control of conversion/selectivity and products separation.

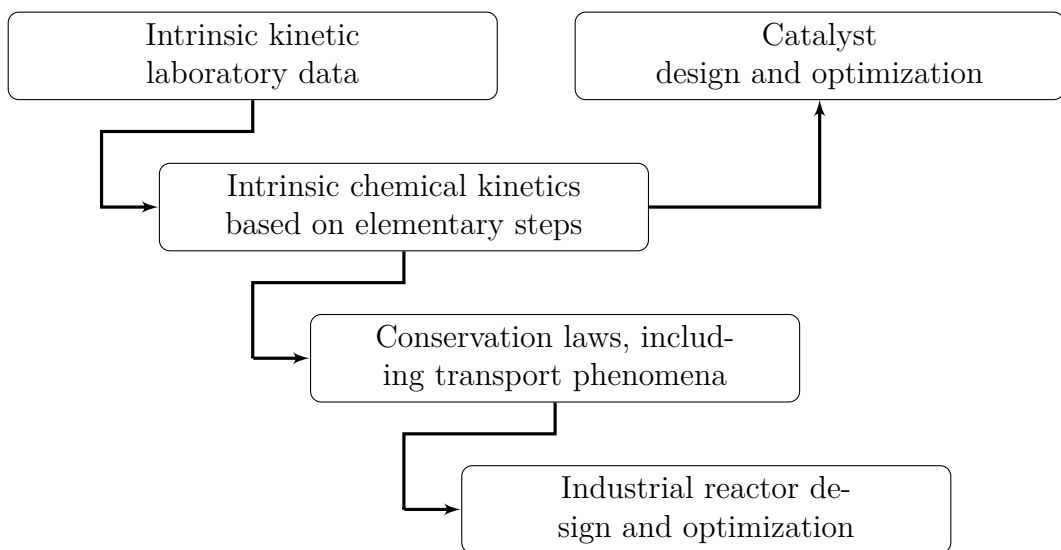
By reason of all these limitations, the design of new processes to cope with these industrial deficiencies is clearly mandatory. As a consequence, the catalytic oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene appears as an attractive alternative to complement and even gradually replace the current commercial processes for ethylene production (Cavani & Trifirò, 1995; Chen et al., 2005; Zhang & Yu, 2013). This catalytic process offers many advantages compared to conventional processes, for instance: it overcomes equilibrium limitations; permits lower temperature operation (<500 °C) and, hence, energy saving; it decreases the number of side reactions; and, also, avoids catalyst deactivation by coke formation due to the presence of molecular oxygen contained in the reaction mixture (Blasco & Nieto, 1997; Cavani et al., 2007; Gärtner et al., 2013). Notwithstanding these advantages there are two industrial challenges for producing ethylene via ODH of ethane. One of them is related to the design of an active and selective catalyst to produce ethylene, while the other one has to do with the design of the reactor technology (Cavani et al., 2007). Although several catalytic formulations to produce ethylene out of ethane have been investigated (Bañares, 1999; Cavani & Trifirò, 1999; Grabowski, 2006; Heracleous & Lemonidou, 2006a; Heracleous et al., 2003; Klose et al., 2004; Lin et al., 2009; Liu et al., 2003; Martínez-Huerta et al., 2006; Morales & Lunsford, 1989; Thorsteinson et al., 1978; Zhao et al., 2010), and given that the catalytic materials still remain study subjects, there is still no a definitive reactor proposal. In an economically attractive industrial scenario for ODH of ethane, the ethylene selectivity should be higher than 90% with ethane conversion ranging from 60 to 80% at temperatures below 500 °C (Bhasin, 2003; Sanfilippo & Miracca, 2006). In this regard, one of the most efficient catalysts for ODH to ethane is the MoTeVNbO catalyst since it presents an outstanding activity and selectivity to ethylene (Botella et al., 2004, 2005; Hatano & Kayo, 1991; López Nieto et al., 2002, 2008; Solsona et al., 2007; Valente et al., 2014b). In addition, another major challenge in the ODH process is the high exothermicity of the reactions involved, mainly related to the unavoidably heat released during the formation of CO<sub>x</sub> out of ethane and ethylene, which are ca. 8 and 13 times more exothermic than ethylene production from ethane. Implying that the reactor design is yet a complex chemical engineering assignment, where the appropriate control of the reaction temperature is an important issue to maintain an adequate level of selectivity, avoid undesired products and even avoids strong catalyst deactivation.

## 1.2. Problem statement

Usually, the development of a new process is “built around the catalytic reactor”. Regarding to the ODH of ethane, in spite of the catalytic reactor concept has been studied by several researchers in recent years (Al-Sherehy et al., 1998; Fattahi et al., 2013; Hamel et al., 2008; López et al., 2008; Rodriguez et al., 2009, 2010; Rodríguez et al., 2011; Skoufa et al., 2012), it has not yet been succeeded in attracting the interest of the industry due to the low yield to ethylene that has been achieved. Industry and academy have focused their research on designing a catalytic reactor based on the ODH of ethane to produce ethylene so as to face its increasing demand and also, as an effort of reducing the environmental impact and energy consumption of the conventional commercial processes for producing this olefin.

Generally, highly exothermic reactions are carried out in wall-cooled catalytic reactors with a tube-to-particle diameter ratio ( $d_t/d_p$ ) below 8. Several theoretical and experimental studies of such reactors have been attempting to develop models to describe the observed behavior (Anastasov, 2002; Froment, 1967; Henda et al., 2008; López et al., 2008; van Welsenaere & Froment, 1970), however, these have not been entirely successful. This is mainly due to two problems; the first is related to the inadequate description of the heat transport in the packed bed (Castillo-Araiza et al., 2007; Nijemeisland & Dixon, 2001); the second is due to the uncertainty in the description of the reaction kinetics. To date, the most common failures in predicting the steady state behavior of such reactors are: i) the development of a kinetic model that adequately describes the behavior of the catalytic material and; ii) the omission of velocity field and its effect on heat transfer with and without reaction. Therefore, the steps in the development of an industrial reactor by modeling are the intrinsic kinetic study of a selective catalytic material to the formation of the desired product, the proposal of a reaction mechanism describing the involved reactions in the catalyst surface and the development of a kinetic model that describes adequately the observations, vide Fig. 1 (Marin et al., 2000). Subsequently, a transport phenomena study in absence of reaction at industrial level is necessary in order to describe the hydrodynamics and for estimating the corresponding heat transport parameters,  $h_w$  y  $k_{er}$ . Finally, the intrinsic kinetics of the appropriate catalyst is then combined with reactor model, accounting for the relevant conservation laws and physical properties, to design industrial reactors. This approach allows to overcome costly and time-consuming step by step scale up

via bench-scale reactors and pilot-plants.



**Figure 1.** Catalytic process development from laboratory experiments to industrial reactor design.

Based on the above, this doctoral proposal used the modeling as a tool to describe the behavior of a multi-metallic mixed oxide based on Mo, V, Te and Nb during the ODH of ethane to ethylene in a wall-cooled industrial-scale packed-bed reactor with low  $d_t/d_p$  operating in a non-isothermal and non-adiabatic mode.

## 2. Chemical kinetics of the ODH of ethane

### 2.1. Introduction

The design of chemical reactors is based primarily on the laws of chemical kinetics, therefore, chemical kinetics is the key for the development of *catalytic processes* (Froment & Bischoff, 1990). Having in mind that the reaction kinetics is a key point, and considering that the production of ethylene through the ODH of ethane on a commercial scale remains as a challenge for both industry and academia. Several researchers have been focused on the development of a suitable catalyst to produce selectively ethylene. In fact, the MoVTeNbO catalytic system is a novel material with high efficiency for the ODH of ethane, i.e., it presents remarkably high values of selectivity to ethylene (>90%) at levels of ethane conversion ca. 60% (Botella et al., 2004; López Nieto et al., 2002; Valente et al., 2014b). Therefore, envisaging a possible future application of this material formulation on the conceptual design of catalytic reactors, it is necessary to

develop its own kinetics. In this sense, there are several papers addressing kinetic aspects related to the ODH of ethane (Argyle et al., 2002; Gaab et al., 2007; Grabowski & Słoczyński, 2005; Heracleous & Lemonidou, 2006b; Kao et al., 1994; Klose et al., 2004; Le Bars et al., 1992; Linke et al., 2002b; Oyama et al., 1990; Rahman et al., 2010; Thorsteinson et al., 1978; Valente et al., 2014b). Even though all these models are specific for each catalyst formulation and do not take into consideration elementary steps, some aspects about the mechanism can be deduced from them. In fact, concerning mechanistic issues, there is no unanimity yet about the macroscopic mechanisms involved in the ODH of ethane (Argyle et al., 2002; Gaab et al., 2007; Grabowski & Słoczyński, 2005; Heracleous & Lemonidou, 2006b; Kao et al., 1994; Klose et al., 2004; Le Bars et al., 1992; Linke et al., 2002b; Oyama et al., 1990; Rahman et al., 2010; Thorsteinson et al., 1978; Valente et al., 2014b). The discussion has been mainly focused on defining the “type of oxygen”, i.e., lattice oxygen or superficial oxygen adsorbed from the gas phase on the active site is responsible for the ODH of ethane leading to ethylene and total oxidation products. Additionally, it is still on debate whether the fed ethane reacts in the gas phase or as an adsorbed species on the catalyst surface, and whether the reaction products have an influence on the catalyst performance or not.

The purpose of this chapter is, thus, to develop a series of kinetic models based upon LHHW, ER and MvK formalisms, and combinations of them, to describe the catalytic ODH of ethane. The kinetic models are novel as they characterize the performance of a high activity-selectivity MoVTeNb mixed oxide on the aforementioned reaction. The parameters associated to the kinetics models are obtained via a nonisothermal regression of steady-state catalytic experimental data obtained in a laboratory scale fixed-bed reactor. Both physicochemical and statistical criteria are used to contrast the developed models and then select the most suitable one. Apart from obtaining rate equations that can be readily used for the reactor design and scale-up, the combination of experimental issues with kinetic information can contribute to a better understanding of the macroscopic mechanism involved in the ODH of ethane.

## 2.2. Experimental procedures

A multimetallic mixed oxide with a nominal atomic ratio of Mo:V:Te:Nb equal to 1:0.24:0.24:0.18 is used. Details concerning the preparation as well as the physicochemical characteristics of this



catalyst are given elsewhere (Valente et al., 2014a).

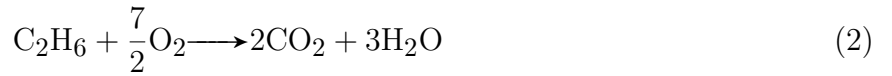
Measurements of the catalytic performance were carried out in a tubular fixed-bed reactor made of quartz with an internal diameter of  $1.0 \times 10^{-2}$  m and length of  $4.0 \times 10^{-2}$  m, which was operated isothermally and at atmospheric pressure. All tests were performed over a bed consisting of 0.60 g of catalyst, sieved for an average particle size equal to 150  $\mu\text{m}$  prior to be loaded into the reactor. The reaction feedstock was composed of a mixture of ethane (or ethylene), oxygen and nitrogen with a varying composition depending on the experiment. Three sets of experiments were effectuated. In the first set both temperature and space-time ( $W_{\text{cat}}/F_{\text{ethane,o}}$ ) were varied within the ranges 400–480 °C for the former, and 23–70  $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{h mol}_{\text{ethane}})$ , keeping constant the inlet partial pressure of ethane, oxygen, and nitrogen at 7.0, 5.5, and 65.5 kPa, respectively. The second set of experiments was performed at 440 °C varying the inlet partial pressure of ethane ( $p_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$ ) at constant inlet partial pressure of oxygen ( $p_{\text{O}_2}^0$ ), and vice versa; thus, the inlet partial pressure of each reactant was spanned from 5.1 to 22.3 kPa resulting in a  $W_{\text{cat}}/F_{\text{ethane,o}}$  range from 10 to 140  $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{h mol}_{\text{ethane}})$ . The third set of experiments was carried out feeding into the reactor ethylene instead of ethane at the operating conditions used in the second set of experiments. In the absence of catalyst, no reaction between ethane and oxygen occurred in a test performed at 480 °C.

The compositions of the reactor by-pass and the reactor effluent were analyzed online in an Agilent 7890A Gas Chromatograph (GC). GC's configuration includes two detectors, a flame ionization detector (FID) and a thermal conductivity detector (TCD). Hydrocarbons were quantified in the FID whereas non hydrocarbons ( $\text{CO}_x$ , nitrogen, oxygen, etc.) in the TCD. Furthermore, an assessment of the mass and heat disguises at pellet scale was performed. Deviations to the ideal flow pattern of the reactor were also evaluated. Kinetic criteria for an experiment performed at the most severe conditions, i.e., those leading to the maximum specific reaction rate of ethane, indicate that experimental observations were obtained under plug flow conditions and in absence of internal and external, heat and mass transfer resistances.

### 2.3. Kinetic modeling

As a first step in the construction of a kinetic model, a global reaction network based on the experimental observations is proposed, vide Eqs. (1)–(5). Both parallel and consecutive

reactions are accounted for in which ethylene is produced from ethane ( $r_1$ ), carbon oxides ( $\text{CO}_x$ ) are formed out of the combustion of ethane corresponding to  $r_2$  and  $r_3$ , and from the secondary combustion of ethylene corresponding to  $r_4$  and  $r_5$ .



Five kinetic models based on different macroscopic mechanistic approaches are developed to characterize the ODH of ethane over MoVTeNbO catalyst. Specifically, the first model is based on a LHHW formalism, second is based on a ER formalism, third model is supported on a MvK formalism, while the fourth and fifth models are constructed on a combination of MvK and LHHW. It is important to point out that in the development of all these models, the effect of the products on catalyst is captured indirectly by the estimated effective parameters since for all studied operating conditions products accumulation (ethylene,  $\text{CO}_x$  and water) was observed at different levels and, hence, the parameter estimation made use of total products that were collected at the outlet of the steady-state reactor.

### 2.3.1. Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson model

The kinetic model based on the LHHW formalism is constructed taking into consideration the next assumptions: (i) there is a single type of active sites over the whole catalyst surface, (ii) there is competitive adsorption of reactants (ethane and oxygen) and products (ethylene, carbon oxides and water) for the active sites, (iii) oxygen adsorption is dissociative while that of the other species is associative, (iv) surface reaction steps are considered fast taking place over a finite number of active sites, (v) surface reactions are rate-determining steps (RDS), (vi) all products are susceptible to be re-adsorbed over the active sites, and (vii) adsorption and desorption steps are quasi-equilibrated. The rate of the five reactions ( $r_i$ ), accounted for in the

reaction network of Eqs. (1)–(5), are expressed by Eqs. (6)–(10).

$$r_1 = k_1(K_{O_2PO_2})^{1/2}K_{C_2H_6PC_2H_6}\theta_*^2 \quad (6)$$

$$r_2 = k_2(K_{O_2PO_2})^{m_2/2}K_{C_2H_6PC_2H_6}\theta_*^{m_2+1} \quad (7)$$

$$r_3 = k_3(K_{O_2PO_2})^{m_3/2}K_{C_2H_6PC_2H_6}\theta_*^{m_3+1} \quad (8)$$

$$r_4 = k_4(K_{O_2PO_2})^{m_4/2}K_{C_2H_4PC_2H_4}\theta_*^{m_4+1} \quad (9)$$

$$r_5 = k_5(K_{O_2PO_2})^{m_5/2}K_{C_2H_4PC_2H_4}\theta_*^{m_5+1} \quad (10)$$

The fraction of free active sites is defined as:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + (K_{O_2PO_2})^{1/2} + K_{C_2H_6PC_2H_6} + K_{C_2H_4PC_2H_4} + K_{H_2OPH_2O} + K_{CO_2PCO_2} + K_{COPCO}} \quad (11)$$

The combination of the specific reaction rates gives the net reaction rate of component n, which is expressed by Eq. (12):

$$R_n = \sum_{i=1}^5 \nu_{n,i}r_i \quad (12)$$

### 2.3.2. Eley–Readel model

This kinetic model accounts for the following assumptions: (i) there is a single type of active sites (S) on the catalyst surface, (ii) the only compounds adsorbed on the active sites are oxygen and water, (iii) oxygen adsorption is dissociative while water adsorption is associative, (iv) surface reaction steps are considered to be fast taking place over a finite number of active sites, (v) since the construction of the model is based on the pseudo equilibrium approach, surface reactions are the rate-determining steps and adsorption and desorption steps are quasi-equilibrated. The equations that describe the rate of reactions for ODH of ethane over MoVTenbO are given through Eqs. (13)–(17), and are written as a function of the partial pressures of the gas phase components according to the reaction mechanism.

$$r_1 = k_1(K_{O_2PO_2})^{1/2}P_{C_2H_6}\theta_* \quad (13)$$

$$r_2 = k_2(K_{O_2PO_2})^{m_2/2}PC_2H_6\theta_*^{m_2} \quad (14)$$

$$r_3 = k_3(K_{O_2PO_2})^{m_3/2}PC_2H_6\theta_*^{m_3} \quad (15)$$

$$r_4 = k_4(K_{O_2PO_2})^{m_4/2}PC_2H_4\theta_*^{m_4} \quad (16)$$

$$r_5 = k_5(K_{O_2PO_2})^{m_5/2}PC_2H_4\theta_*^{m_5} \quad (17)$$

The fraction of free active sites is expressed by Eq. (18), while the net reaction rates ( $R_n$ ) can be finally obtained from the Eq. (12) after accounting for Eqs. (13)–(17).

$$\theta_* = \frac{1}{1 + (K_{O_2PO_2})^{1/2} + K_{H_2OPH_2O}} \quad (18)$$

### 2.3.3. Mars–van Krevelen model

According to the MvK mechanism, the reaction takes place through alternating cyclically the catalyst's active sites from oxidized to reduced states (Mars & van Krevelen, 1954). In the reaction, more specifically, the labile oxygen species from lattice is responsible for ethylene and  $CO_x$  formations, and these oxygen species are restored by gas phase oxygen (Kubo et al., 2008). For the particular case of the ODH of ethane studied in this work. The reactions involve catalyst's lattice oxygen as well as gas phase hydrocarbons to produce, as corresponds, ethylene,  $CO_x$  and/or water. The rate corresponding rate expressions for the MvK model are given by Eqs. (19)–(23):

$$r_1 = k_1PC_2H_6\theta_{ox} \quad (19)$$

$$r_2 = k_2PC_2H_6\theta_{ox} \quad (20)$$

$$r_3 = k_3PC_2H_6\theta_{ox} \quad (21)$$

$$r_4 = k_4PC_2H_6\theta_{ox} \quad (22)$$

$$r_5 = k_5PC_2H_6\theta_{ox} \quad (23)$$

The rate of re-oxidation of the reduced catalyst in the presence of gas phase oxygen to restore the lattice oxygen is represented by Eq. (24)

$$r_o = k_o p_{O_2}^m \theta_{red} \quad (24)$$

When reaching the steady-state, the oxidation rate of the catalyst equals that of the reduction rate and, therefore, the fraction of oxidized sites is expressed by Eq. (25)

$$\theta_{ox} = \frac{k_o p_{O_2}^m}{k_o p_{O_2}^m + (\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \nu_3 k_3) p_{C_2H_6} + (\nu_4 k_4 + \nu_5 k_5) p_{C_2H_4}} \quad (25)$$

The net reaction rates ( $R_n$ ) can be finally obtained from the Eq. (12) after accounting for Eqs. (19)–(23).

### 2.3.4. Combined Mars–van Krevelen and Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson models

Two additional kinetic models named MvK–LHHW–1 and MvK–LHHW–2, obtained as a result of combining the MvK and the LHHW formalisms, are constructed. In these two kinetic approaches it is assumed the catalyst consists of two types of active sites, viz., (i) one type denoted as “M”, which is responsible for the ethylene formation via the ODH of ethane reaction via a redox mechanism and, (ii) a second type designated “S” over which the adsorption of both oxygen and ethane occurs leading to the formation of carbon oxides and water. Notice that the products formed out of reactions of Eqs. (2)–(5) are susceptible to be re-adsorbed over the sites S. The main difference between MvK–LHHW–1 and MvK–LHHW–2 is that the latter model considers that the re-adsorption of all reaction products on the active sites responsible of ethylene formation can occur, a scenario that the former model neglects.

The MvK–LHHW–1 model is represented by Eqs. (7)–(11), (19), (24) and (26). Particularly, Eq. (19) expresses the rate of reaction 1 corresponding to the formation of ethylene out of ethane (vide, Eq. (1)), and Eq. (24) denotes the re-oxidation of reduced sites. The reaction rate expressions for reactions 2–5 (vide, Eqs. (2)–(5)) are represented by Eqs. (7)–(10) respectively; whereas the fractional coverage for the free active sites is given by Eq. (11). After combining the corresponding steady-state of reaction rates an expression that allows computing the fraction of oxidized sites is obtained, vide Eq. (26)

$$\theta_{\text{ox}} = \frac{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}}}{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}} + \nu_1 k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad (26)$$

In the case of the MvK–LHHW–2 model, it is given by Eqs. (7)–(11), (19), (24) and (27). As stated above, Eqs. (19) and (24) denote the rate of the reaction 1 and reaction of re-oxidation, respectively. Notice that all reaction products, i.e., ethylene, carbon oxides and water, are susceptible to be adsorbed over re-oxidized sites, a situation that must be accounted for in the corresponding sites balance. Thus, by assuming that the re-adsorption of all products over oxidized sites is also quasi-equilibrated. By assuming pseudo-steady-state approximation for the formation intermediate species adsorbed on the catalyst surface, the fraction of oxidized sites is accessible by means of the expression of Eq. (27):

$$\theta_{\text{ox}} = \frac{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}}}{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}}(1 + K_{\text{ox-C}_2\text{H}_4}p_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_{\text{ox-H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{ox-CO}_2}p_{\text{CO}_2} + K_{\text{ox-CO}}p_{\text{CO}}) + \nu_1 k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad (27)$$

### 2.3.5. Parameters estimation

Kinetic parameters were estimated by minimizing a weighted objective function referred to as  $\text{RSS}(\beta)$ , which includes the residual sum of squares of the molar flow rates of all the species accounted for in the reaction network of Eqs. (1)–(5).

$$\text{RSS}(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{\text{resp}}} w_n \sum_{k=1}^{n_{\text{exp}}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n} \min \quad (28)$$

The molar flow rate of component  $n$  was calculated by solving a system of ordinary differential equations (ODEs) given by Eq. (29), which corresponds to the experimental reactor model equations.

$$\frac{dF_n}{dW_{\text{cat}}} = R_n \quad (29)$$

With the following initial conditions

$$F_n = F_{n0} \quad \text{for} \quad W_{\text{cat}} = 0 \quad (30)$$

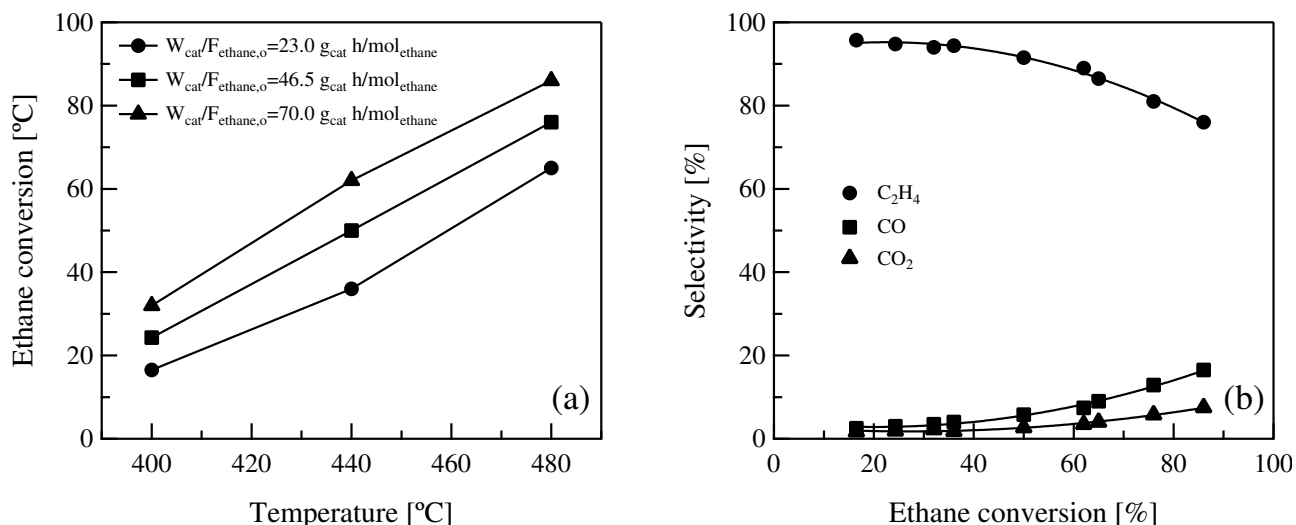
The subroutine VODE was used to solve the corresponding set of ODEs (Brown et al., 1989). The initial minimization of the objective function, vide Eq. (28), in the model regression was carried out using the Rosenbrock method (Rosenbrock, 1960) and then, the ODRPACK subroutines were called for fitting calculated values to the corresponding experimental data points (Boggs et al., 1989). These subroutines can perform either weighted orthogonal distance regression or nonlinear least square problems for explicit and implicit models using multi-response data with an implementation of the Levenberg–Marquardt method (Marquardt, 1963).

## 2.4. Results and discussion

### 2.4.1. Experiments

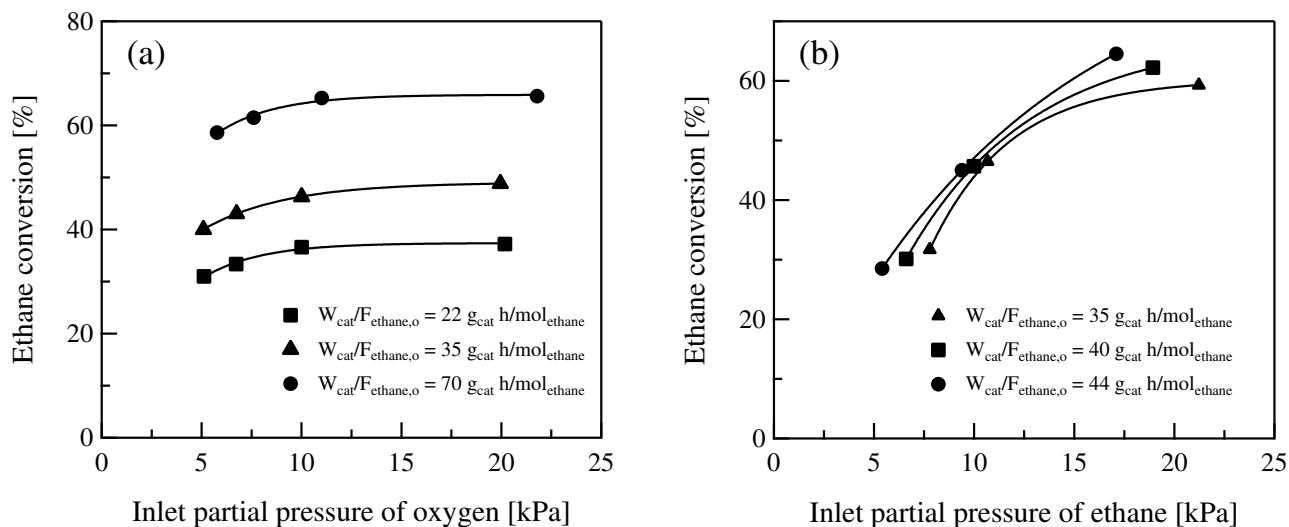
Fig. 2a shows the manner ethane conversion varies as a function of temperature at three different values of  $W_{\text{cat}}/F_{\text{ethane,o}}$  and an inlet molar ratio of ethane to oxygen equal to 1.3. Ethane conversion ranges from 17% to 85%, the largest value corresponding to an experiment performed at 480 °C/70  $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{h mol}_{\text{ethane}})$ . In fact, ethane conversion increases linearly with augmenting reaction severity, i.e., temperature and space–time. Fig. 2b displays the evolution of the selectivity to ethylene, CO<sub>2</sub> and CO as a function of the ethane conversion for a set of experiments within the region 400–480 °C and 23–70  $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{h mol}_{\text{ethane}})$ , feeding a mixture containing ethane, oxygen and nitrogen with an inlet molar ratio ethane to oxygen of 1.3. The selectivity to the reaction products detected in the reactor effluent decreases in the following order: ethylene  $\gg$  CO > CO<sub>2</sub>. At the investigated conditions, the selectivity ranged from 76% to 96% for ethylene, 2.5% to 16.5% for CO and 1.5% to 7.5% for CO<sub>2</sub>. On the basis of what was discussed previously, the region of high ethane conversion demands operating at large values of temperature and space–time, an scenario at which the selectivity to CO<sub>x</sub> is favored in detriment to that of ethylene, as can be observed in Fig. 2b.

The effect of the inlet partial pressure of the reactants, ethane and oxygen, on the MoVTenB mixed oxide for the ODH of ethane was also dealt with. Fig. 3 summarizes the effect of the inlet partial pressure of the reactants on ethane conversion for a set of experiments effectuated at a reaction temperature of 440 °C and space–time from 10 to 140  $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{h mol}_{\text{ethane}})$ . It is first detected that an increase of the inlet partial pressure of ethane and/or oxygen has a positive effect on ethane conversion. Evidently, the ethane conversion is appreciably more sensitive to



**Figure 2.** (a) Ethane conversion versus temperature at different values of  $W_{\text{cat}}/F_{\text{ethane,o}}$ . (b) Selectivity to ethylene,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  versus ethane conversion. ( $T = 400\text{--}480 \text{ }^\circ\text{C}$ ; space-time =  $23\text{--}70 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{ethane}}$ ; nominal inlet molar ratio  $\text{C}_2/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$ ).

changes in the inlet partial pressure of ethane. More precisely, on the basis of the information included in Fig. 3a, augmenting  $p_{\text{O}_2}^0$  from 5 to 22 kPa leads to a relatively small increase in the ethane conversion, ca. 8% absolute. The data plotted in Fig. 3b shows that after increasing  $p_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$  from 5 to 22 kPa, the augment in the ethane conversion is as high as 20% absolute. All these observations are in agreement with other publications in which ODH ethane was performed over vanadium based catalysts (Argyle et al., 2002; Kao et al., 1994).



**Figure 3.** (a) Ethane conversion versus oxygen inlet partial pressure. (b) Ethane conversion versus ethane inlet partial pressure. ( $T = 440 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ethane (or oxygen) inlet partial pressure ranged from 5.1 to 22.3 kPa; space-time ranged between 10 and  $140 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{ethane}}$ ).

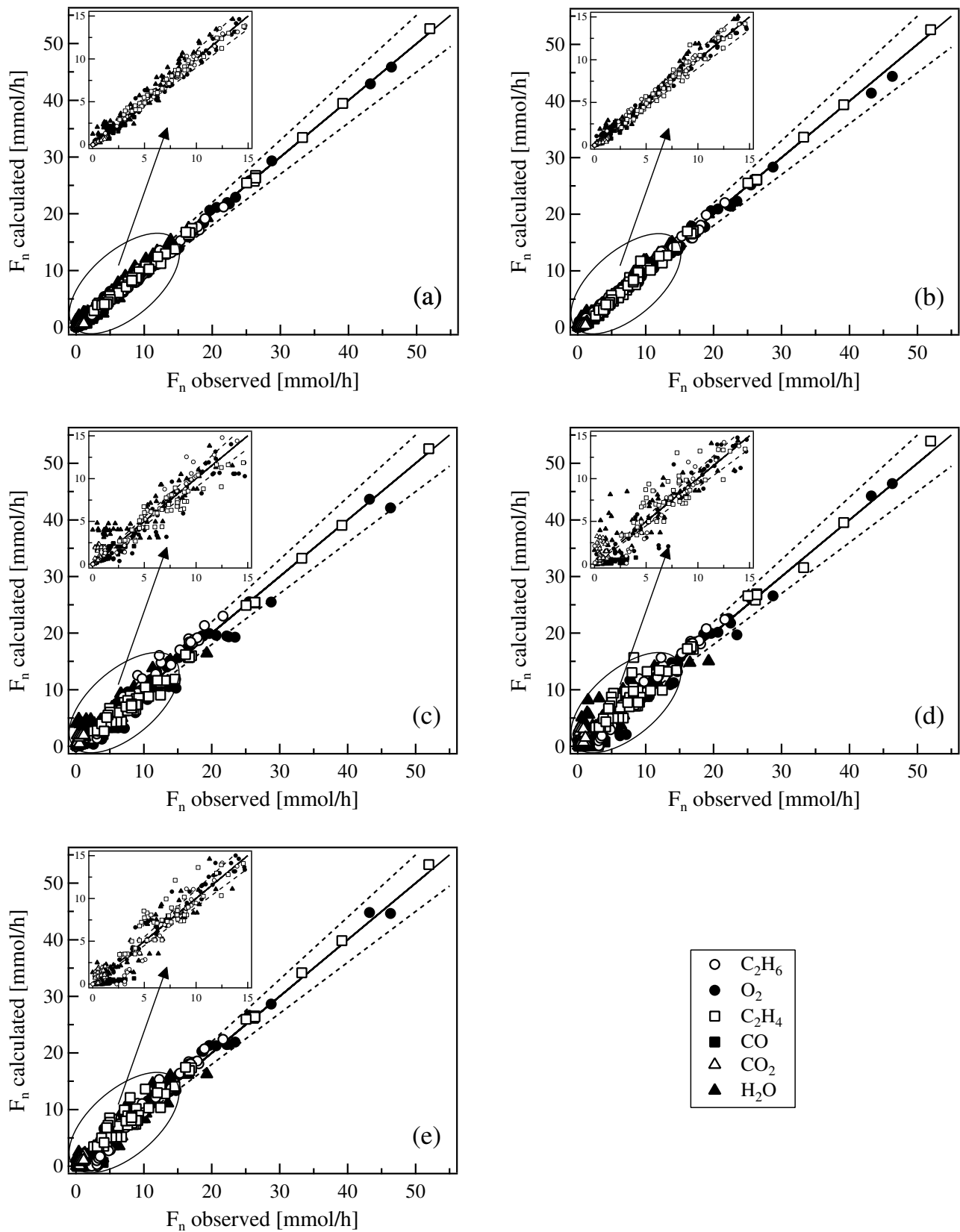


The contribution of ethylene to the formation of carbon oxides in the ODH of ethane was assessed by means of a set of experiments using a feedstock containing ethylene instead of ethane. Such experiments are performed at 440 °C, space-time between 10 and 130  $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{h mol}_{\text{ethylene}})$  and inlet molar ratios of ethylene to oxygen 0.5–2.0. At these conditions, ethylene conversion is 3–14%, the only carbon-containing products detected via chromatographic analyses being CO and CO<sub>2</sub>. The larger the space-time, the higher the ethylene conversion is. Systematically, the CO is produced in an appreciably higher amount in comparison with CO<sub>2</sub>, the selectivity to the former ranging 73–78% and the selectivity to the latter ranging 22–27%. On the basis of the information discussed above, it is evident that (i) part of the ethylene formed via oxydehydrogenation converts into CO<sub>x</sub>, (ii) ethylene is more difficultly activated over the MoVTenbO catalyst than ethane is, and (iii) ethylene converts preferentially into CO. Increasing the inlet partial pressure of oxygen at a given inlet partial pressure of ethylene has a slight positive effect on ethylene conversion, a behavior which is also observed in the case of ethane conversion.

#### 2.4.2. Kinetic modeling

Fig. 4 shows the so-called parity diagrams for the four kinetic models described in Section 2.3. In the case of this work, they are utilized to compare the model computed flow rates with experimentally measured ones for all the components accounted for in the reaction network of Eqs. (1)–(5). Evidently, the LHHW and ER are the models that best represent the experimental observations. It is in fact observed in Figs. 4a and b, that the LHHW and ER formalism are capable to fit experimental observations with an error margin below 10% without detecting the presence of any undesired statistical trend. Also notice that the random error is constant over the range of the operating variables at which the kinetic data are collected and, therefore, no systematic association of the random error for one data point with the random error of any other data point is detected.

Based on the F-values obtained of each model, the LHHW and ER models present the best fitting compared with the others contrasting the corresponding F-values. Specifically, the F-value obtained for the LHHW and ER models amounted to 7567 and 7642 respectively, a value that is 3.7, 12.5 and 9.5 times greater compared with that achieved for model MvK (2038), MvK-LHHW-1 (609) and MvK-LHHW-2 (796), respectively. Given that the LHHW and ER are the most suitable models for describing the ODH of ethane on the MoVTenbO catalytic



**Figure 4.** Parity plots comparing experimental with calculated reactor outlet molar flow rates for the five kinetic models: (a) LHHW. (b) ER. (c) MvK. (d) MvK-LHHW-1 and (e) MvK-LHHW-2. The full lines are the first bisector and the dashed lines represent a deviation of 10%.

formulation and, since the other kinetic models (MvK, MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2) present a lack of statistical significance. A statistical analysis is carried out to discriminate between the LHHW model and the ER model. Notwithstanding the ER model presents a slightly better F-value (7642) than the LHHW model (7567), both models are evaluated through the Bayesian information criterion (BIC) (Schwarz, 1978), in order to discard that model resulting in overfitting because of the addition of unnecessary phenomena/parameters. From this end, the ER kinetic model is the most suitable one to describe ODH of ethane observations since it leads to a lower value of BIC (110.7) than the LHHW model (159.6), obtaining an absolute difference ( $\Delta$ BIC) of ca. 49 (Schwarz, 1978). Furthermore, in accordance with experimental results described in Section 2.4.1 elucidated how the inlet partial pressure of ethane gives rise to a positive effect on ethane conversion due to its over oxidation to carbon oxides rather than its adsorption on catalytic active sites. In this respect, the developed kinetics accounts for the effect of inlet partial pressure of ethane on reaction rates; a situation that is not possible with the LHHW model since it was insensitive to the inlet partial pressure of ethane. Therefore, statistical and experimental evidences do indicate that the kinetic model based on ER formalism is the most suitable to be evaluated during industrial-scale reactor simulations.

The estimated values for ER kinetic model, vide Table 1, indicate that standard adsorption enthalpies are negative with water being the component with the smallest standard adsorption enthalpy. This suggests that water binds more strongly to MoVTenbO catalyst formulation than oxygen. Furthermore, Boudart's criteria are totally satisfied since the values of standard adsorption entropies are between 41.8 J/(mol K) and the corresponding gas phase molecular standard entropy. The magnitude of the estimated standard adsorption enthalpies is similar to those values reported in literature (Egashira et al., 1978; Heynderickx et al., 2010; Saracco et al., 1999; Thinon et al., 2009). For instance, the standard adsorption enthalpy of oxygen is reported from -19 to -98 kJ/mol and the adsorption heat of water, measured on various metal oxides surfaces, ranges between -36 and -113 kJ/mol. According to the estimated activation energies, the rate of formation of ethylene from ethane, vide Eq. (1), is the reaction that presents the lowest activation energy i.e., 90.5 kJ/mol. In contrast, the formation of CO<sub>x</sub> from both ethane and ethylene, vide Eqs. (2)–(5), require activation energies ranging from 131.8 kJ/mol to 165.0 kJ/mol. Specifically, ethylene is the principal contributor to CO<sub>x</sub> because total oxidations from ethane require even more energy than the total oxidations from ethylene. Our estimated values

**Table 1.** Kinetic parameters values and corresponding 95% probability confidence intervals of the ER kinetic model used to describe the ODH-Et over the MoVTeNbO catalyst.

Parameter	Estimated value	Lower limit	Upper limit	t-value
$A'_1$ , mmol/(g h Pa)	5.50E+00	5.49E+00	5.52E+00	7.59E+02
$A'_2$ , mmol/(g h Pa)	6.86E-01	6.84E-01	6.88E-01	6.79E+02
$A'_3$ , mmol/(g h Pa)	1.58E+00	1.57E+00	1.58E+00	6.61E+02
$A'_4$ , mmol/(g h Pa)	2.60E+00	2.59E+00	2.61E+00	4.80E+02
$A'_5$ , mmol/(g h Pa)	7.87E-01	7.84E-01	7.90E-01	5.14E+02
$E_{A,1}$ , kJ/mol	9.05E+01	9.02E+01	9.07E+01	7.90E+02
$E_{A,2}$ , kJ/mol	1.65E+02	1.64E+02	1.66E+02	5.43E+02
$E_{A,3}$ , kJ/mol	1.50E+02	1.49E+02	1.50E+02	7.91E+02
$E_{A,4}$ , kJ/mol	1.39E+02	1.38E+02	1.39E+02	5.31E+02
$E_{A,5}$ , kJ/mol	1.32E+02	1.31E+02	1.32E+02	4.96E+02
$-\Delta S_{O_2}^{\circ}$ , J/(mol K)	2.15E+02	2.14E+02	2.16E+02	8.33E+02
$-\Delta S_{H_2O}^{\circ}$ , J/(mol K)	4.20E+01	4.19E+01	4.21E+01	6.75E+02
$-\Delta H_{O_2}^{\circ}$ , kJ/mol	4.56E+01	4.55E+01	4.57E+01	8.56E+02
$-\Delta H_{H_2O}^{\circ}$ , kJ/mol	1.28E+02	1.28E+02	1.28E+02	7.48E+02
$m_2$	9.22E-01	9.19E-01	9.24E-01	7.37E+02
$m_3$	9.06E-01	9.03E-01	9.08E-01	7.23E+02
$m_4$	1.23E+00	1.22E+00	1.23E+00	5.79E+02
$m_5$	9.05E-01	9.02E-01	9.08E-01	6.37E+02

Note: F-value = 7642,  $F_{\text{tab}} = 2.79$ ,  $t_{\text{tab}} = 1.97$  a  $1 - \alpha$  y 396 degrees of freedom.

of activation energies are similar to the values reported in the literature ([Grabowski & Samson, 2003](#); [Grabowski & Słoczyński, 2005](#); [Wolf et al., 2001](#)). The reaction orders associated to the partial pressure of oxygen are found to be below 1.0, indicating that reaction rates are weakly affected by changes in oxygen partial pressure.

## 2.5. Conclusions

Five kinetics models based on macroscopic LHHW, ER and MvK formalisms are built to describe the ODH of ethane. For a reaction network including four carbon-content species as well as five reactions, the corresponding rate equations are derived and then used to fit via a nonlinear regression laboratory scale observations obtained over a high activity-selectivity MoVTeNb mixed oxide. Experimental results, which demonstrated that ethylene is a primary nonstable product and that  $CO_x$  are formed out of both ethane and ethylene, are used to define

a consistent reaction network. Reaction rates over the MoVTaNbO catalyst are found to be fairly less sensitive to changes in the partial pressure of oxygen than it is to changes in the partial pressure of hydrocarbons (ethane and ethylene). This partially justifies the remarkably high activity and selectivity of this catalytic system. The resulting kinetic information is used to better understanding of some aspect of the macro reaction mechanism involved in the ODH of ethane. Both physicochemical and statistical criteria are employed to compare the performance of the constructed kinetic models and to define the most suitable one. Although the five models reported, in general, physical meaningful parameters and consistent statistics, the ER model is found to exhibit the best capacity to reproduce the referred experimental information. An assessment of reaction rate and corresponding parameters indicates that: ethylene formation from ethane is the reaction demanding the lowest amount of energy to proceed while the formation of  $\text{CO}_x$  and water products is more difficult departing from ethane than out of ethylene; and water is the main component adsorbing on catalyst surface. Furthermore, since water is the main reaction product adsorbed on catalyst active sites according to its fraction coverage, this compound seems the main factor affecting reaction rates.

### 3. Hydrodynamics and heat transfer without reaction

#### 3.1. Introduction

The design and scale-up of packed bed reactors not only requires a precise knowledge of the reaction kinetics, but also requires the knowledge of the dynamics of the fluid and the heat transfer in the packed bed. In this regard, the heat transfer phenomena have received a significant research effort in both academic and industrial environments ([Borman et al., 1992](#); [Castillo-Araiza et al., 2007](#); [de Wasch & Froment, 1972](#); [Dixon, 1985a](#); [Dixon et al., 1978](#); [Dixon, 1985b](#); [Dixon & Cresswell, 1979](#); [Olbrich & Potter, 1972](#); [Sklivaniotis et al., 1988](#); [Wakao & Kagueli, 1982](#); [Wijngaarden & Westerterp, 1989](#)). This topic is important in industry because of its great impact on the design and operation of catalytic packed bed reactors in which temperature control plays a crucial role. Usually, packed bed reactors with low  $d_t/d_p < 8$  are used to carry out highly exothermic reactions, in which temperature control is achieved by heat exchange between the process fluid flowing through the packed bed and an external cooling

fluid, e.g. water, flowing on the other side of a wall. Thus, to understand the heat exchange process, it is required the knowledge of the heat transfer characteristics of the packed bed.

In this sense, since the adequate description of heat transport is one of the crucial factors in the conceptual design of packed bed catalytic reactors with low  $d_t/d_p$ . The aim of this chapter is to describe the heat transport in a packed bed reactor considering the effect of hydrodynamics. Hence, a transport phenomena study at industrial-scale level will be realized in order to characterize and describe the hydrodynamics and for estimating the corresponding heat transport parameters,  $h_w$  and  $k_{er}$ .

## 3.2. Hydrodynamics

The aim in most cases when a packed bed reactor is studied has been the simulation and design, based on the prediction of measured concentration and temperature profiles in pilot scale reactors, assuming that the fluid velocity approaches a uniform radial profile in the packed bed. In last years, however, it has been of particular interest to incorporate the hydrodynamics in the packed bed reactor model, which seems to be especially important for the case of highly exothermic reactions. Several theoretical and experimental studies on velocity profiles within packed beds have been published in the literature (Bey & Eigenberger, 1997; Castillo-Araiza & Lopez-Isunza, 2008; Einfeld & Schnitzlein, 2005; Foumeny & Ma, 1994; Giese et al., 1998; Lerou & Froment, 1978, 1977; Magnico, 2003; Morales et al., 1951). Large differences in the radial profiles of velocity have been found, because of the uneven distribution of radial void fraction; this becomes larger near the reactor wall, particularly in the case of packed beds with low  $d_t/d_p$ .

In general, the velocity field is described by a set of modified Navier-Stokes equations that incorporate the fluid-solid interactions. These fluid-solid interactions are considered by additional coupling terms based on pressure drop measurements using the Ergun equation. These models also include empirical equations that describe the observed radial void fraction, for the calculation of velocity profiles (Bey & Eigenberger, 1997; Giese et al., 1998). This way to describe the velocity profiles is known as “approximate methods in engineering”, based on the work of Darcy (1856), Forchheimer (1901), Brinkman (1949), and Ergun (1952), among others. Nevertheless, the magnitude of the axial velocity component at the high void fraction near the wall has been generally overestimated. Some researchers (Bey & Eigenberger, 1997; Giese et

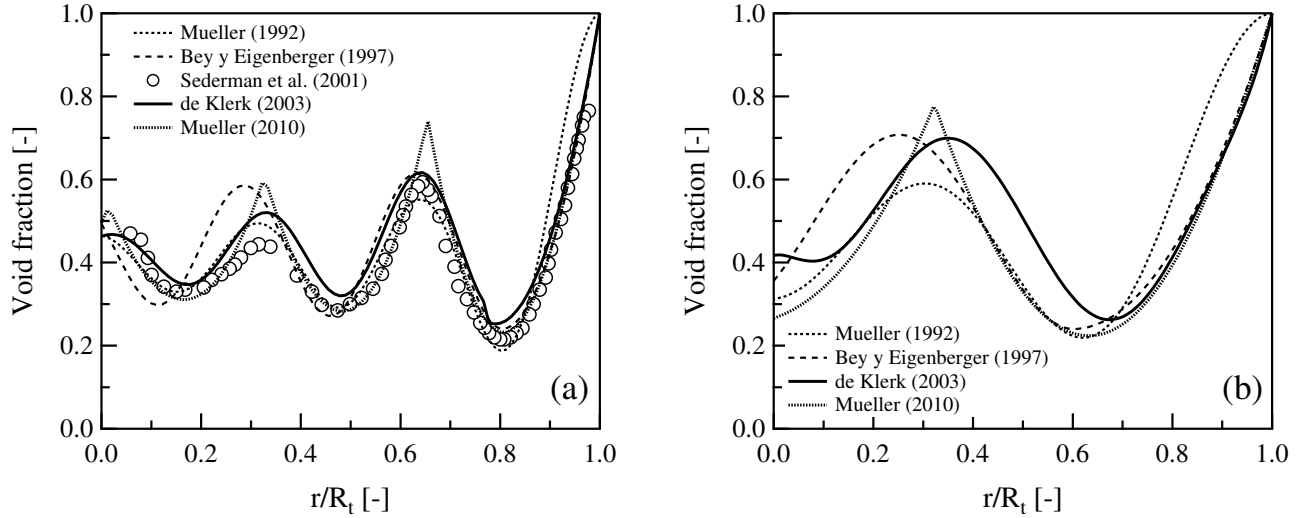
al., 1998) have introduced an effective viscosity parameter ( $\mu_{\text{eff}}$ ) in these models to correct for the overestimated magnitude of velocity peaks close to the wall. This parameter creates great uncertainty, since it is supposed that is a function (unknown) of the void fraction and the Reynolds number. Otherwise, Macdonald et al. (1979) have pointed out that the parameters  $\alpha$  (1.75) and  $\beta$  (150) within the Ergun equation are not universal constants, and at the same time, Hicks (1970) noted that these parameters are function of the Reynolds number and the  $d_t/d_p$ . Castillo-Araiza (2008) shows that the velocity profiles observed in a system with low  $d_t/d_p$  in turbulent regime can be described by estimating the Ergun constants for each bed, omitting the use of the effective viscosity. Castillo-Araiza & López-Isunza (2010, 2011) use this latter approach to predict the velocity profiles and their effect on temperature profiles with and without reaction in a packed bed reactor with a  $d_t/d_p$  equal to 3.125.

Based on the exposed ideas, the following steps are considered to predict the velocity profiles: i) to obtain a reliable equation that describes adequately the void fraction profiles on the studied reactor ; ii) to obtain pressure drop observation on the studied reactor and to use them to obtain a reliable pressure drop equation; and iii) to use both void fraction and pressure drop equations together with the momentum equation to predict the velocity profiles. Each of the steps as well as a short background about the corresponding subject matter is described through this section.

### 3.2.1. Void fraction profiles

Void fraction profiles are a structural characteristic of packed beds that occurs due to the influence of the reactor walls. Several authors have investigated the variations of the void fraction in packed beds using different experimental methods (Benenati & Brosilow, 1962; Cohen & Metzner, 1981; de Klerk, 2003; Goodling et al., 1983; Küfner & Hofmann, 1990; Mariani et al., 2009; Martin, 1978; Mueller, 1992; Ridgway & Tarbuck, 1968; Roblee et al., 1958; Sederman et al., 2001; Thadani & Peebles, 1966). These experimental studies have provided an important tool to assess accurately any expression that allows to predict the void fraction profiles in packed beds.

Fig. 5a shows a comparison of the radial porosity distributions, for a bed with an aspect ratio of  $d_t/d_p = 5.6$ , of the measurements given by Sederman et al. (2001) with different models (vide Appendix C) proposed in the literature (Bey & Eigenberger, 1997; de Klerk, 2003; Mueller, 2010, 1992). It can be seen that the model of Mueller (1992) agrees adequately with experimental



**Figure 5.** Radial void fraction profiles: (a) a comparison between measurements with the predictions by various models for  $d_t/d_p = 5.6$ ; and (b) predictions by various models for  $d_t/d_p = 3.12$ .

data at the bulk region, but gives an overestimation at wall region, as will be seen later, the overestimation affects significantly the prediction of the velocity profiles across the packed bed. On the other hand, even though the model proposed by [Bey & Eigenberger \(1997\)](#) predicts better the area close to the wall, this model presents the major deviations in the center of the bed. In the case of the proposed model by [de Klerk \(2003\)](#), it can be observed that it agrees better with the experimental data in the near wall region, notwithstanding, although this model gives an small overestimation in the bulk region, is the model that better predicts the experimental data. Finally, [Mueller \(2010\)](#) proposed another model that accurately predicts the radial void fraction in the region near the wall and much of the bulk region in the bed, however, has an important overestimation for each particle diameter. Since the model that better predicts the radial variation of the void fraction is the proposed by [de Klerk \(2003\)](#), which is constructed from a large number of experimental results of systems with low and high  $d_t/d_p$ , consequently, this expression is used to predict the void fraction profiles. Moreover, the dimensions of reactor and catalyst used in this work are presented in the [Table 2](#), therefore, it is necessary to obtain the void fraction profiles to these conditions. [Fig. 5b](#) shows the radial void fraction predictions in a packed bed with  $d_t/d_p = 3.12$ , where two regions of high void fraction are predicted: at the tube wall and a particle diameter thereof. Notice that this system reflects the same trends as in the case of the [Fig. 5a](#), i.e., the main differences occur in the near wall region and variation and amplitude of the void fraction in the far to the wall region.



**Table 2.** Reactor and catalyst dimensions.

	Magnitude
Length of the reactor, $m_r$	2.6
Diameter of the reactor, $m_r$	0.0256
Diameter of the particle, $m_r$	0.0082
Average void fraction of the reactor, $m_f^3/m_r^3$	0.48
$d_t/d_p$	3.125

### 3.2.2. Pressure drop

A correct description of the pressure drop in packed beds is of basic importance for the design of a fixed bed reactor: it determines the feasibility to predict adequately the flow field and the energetic requirements of the supplying pumps and compressors. The pressure drop through packed beds practically is the result of frictional losses of the fluid because of the surfaces present in the bed. They are related with viscous resistances at a low flow characterized by a linear dependence upon the flow velocity (Blake-Kozeny equation) and inertial resistances characterized by the quadratic dependence upon the flow velocity (Burke-Plummer or Forchheimer effect). [Ergun \(1952\)](#) has shown that an expression for the whole range of Reynolds number can be obtained by summation of the expressions for the low and high velocity range.

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu_f G}{\rho_f d_p^2} + \beta \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{G^2}{\rho_f d_p} \quad (31)$$

where:

$$\alpha = 150 \quad (32)$$

$$\beta = 1.75 \quad (33)$$

As it is observed, the pressure drop is a function of the packed bed permeability, flow velocity ( $Re_p$ ) and the fluid and physical properties. In fact, because of the geometrical effect on the flow resistances Ergun's equation is based on a hydraulic radius theory, which is adequate for dense packing of compact particles without holes with values of the averaged void fraction ( $\epsilon$ )

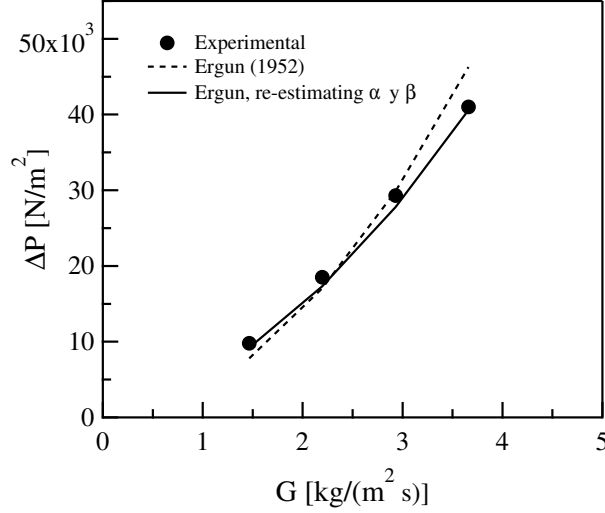
lower than 0.5. The hydraulic radius, which is related with the channel size with respect to the particle length, plays an important role on the description of the pressure drop for different catalyst geometries and, hence, Ergun equation is almost always used for infinite packed beds. For finite packed beds, where the  $d_t/d_p$  is lower than 8,  $\epsilon$  varies along the whole bed, presenting values even higher than 0.5 and, therefore, the Ergun equation with its corresponding values of  $\alpha$  and  $\beta$  is not valid for these systems. There are new approaches for predicting the pressure drop on finite beds (Nemec & Levec, 2005). These approaches are based on a more complex description considering some interactions between the fluid and solid surfaces: contraction and expansion phenomena; such that the magnitude of viscous and inertial resistances, related with stress shears on the solid surfaces present in the system, are described as a function of characteristic geometrical parameters: packed bed tortuosity, specific surface area, expansion and contraction constants, a friction factor, etc. Nevertheless, and from an engineering point of view, it has been observed that  $\alpha$  and  $\beta$  on Ergun's equation capture all those physical characteristics observed on a finite packed bed and, hence,  $\alpha$  and  $\beta$  are currently estimated from pressure drop observations on these beds but these values are specific of each bed-catalyst geometry.

The hydrodynamic study was carried out considering pressure drop measurements from the published work of López-Isunza (1983), which were conducted in a packed bed whose essential geometric characteristics are presented in Table 2 and whose experimental conditions are detailed in Table 3. Castillo-Araiza et al. (2007) used these pressure drop data to estimate the Ergun values constants for this system, obtaining values of  $\alpha=1028$  and  $\beta=1.15$ ; these values assign greater contribution to the viscous dissipation compared to the convective term. Fig. 6 shows a comparison between the experimental data of pressure drop at different flow rates with the predictions using the Ergun equation as well as the predictions re-estimating the values of  $\alpha$  and  $\beta$  in Ergun equation. It can be seen that when the constant  $\alpha$  and  $\beta$  are estimated, differences between experimental and predicted pressure drop values are less than 5%. While, when the Ergun correlation is used, the differences between predictions and experimental values vary between 10 and 25% depending on the flow rate. One possible reason for this difference is that the fitting is based on the assumption of constant void fraction, which is not true due to the wall effect associated with low  $d_t/d_p$ .

**Table 3.** Operational conditions used in the hydrodynamic study.

Run	G [kg/(m <sup>2</sup> h)]	Re <sub>p</sub> <sup>*</sup> [-]	ΔP [N/m <sup>2</sup> ]
1	5274	750	9800
2	7909	1050	18500
3	10548	1400	29300
4	13183	1750	41000

\* Calculated at normal conditions.



**Figure 6.** Pressure drop observations (López-Isunza, 1983) and their corresponding fitting through the Ergun (1952) equation and estimating the parameters  $\alpha$  y  $\beta$  (Castillo-Araiza et al., 2007).

### 3.2.3. Velocity profiles

The flow field for the axial velocity component in a packed bed considering the pseudo-continuous theory is often described by the very well known Brinkman-Darcy-Forchheimer equation, which is shown below in cylindrical coordinates:

$$\rho_f \left[ \frac{\partial \epsilon_b v_z}{\partial t} + \epsilon_b v_z \frac{\partial \epsilon_b v_z}{\partial z} \right] = - \frac{\partial \epsilon_b p_z}{\partial z} + \mu_f \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \epsilon_b v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \epsilon_b v_z}{\partial z^2} \right] - \frac{\mu_f}{K} \epsilon_b v_z - \frac{\rho_f}{K_z} \epsilon_b^2 v_z^2 + \epsilon_b \rho_f g_z \quad (34)$$

Initial and boundary conditions are:

$$t = 0; v_z = v_{z,ss} \quad \text{for} \quad 0 < z < L \quad (35)$$

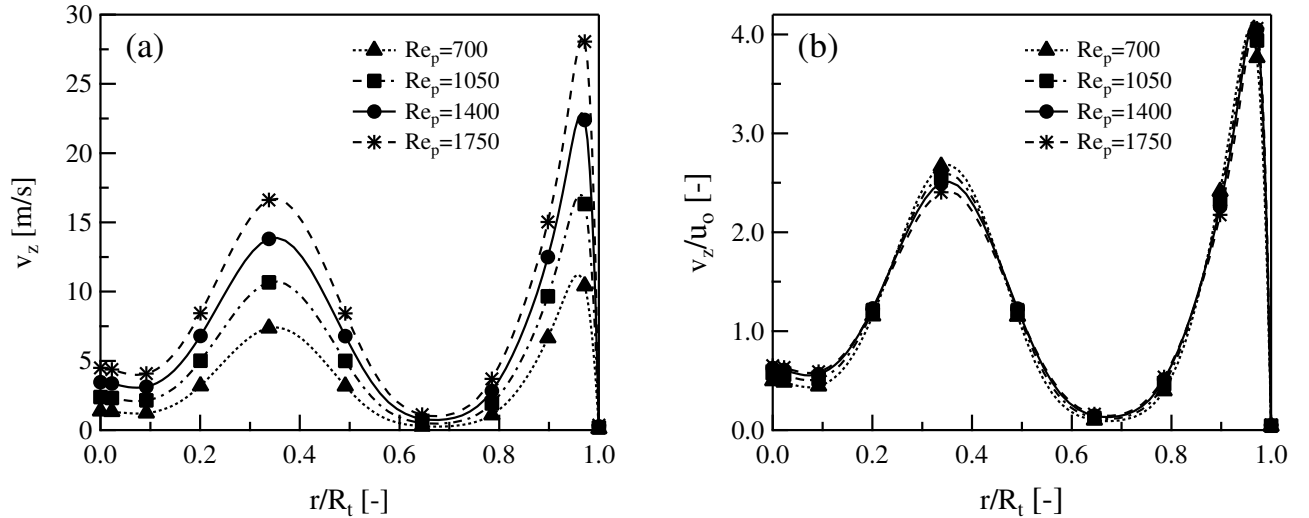
$$r = 0; \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad \text{for } t > 0 \quad (36)$$

$$r = R_t; v_z = 0 \quad \text{for } t > 0 \quad (37)$$

$$z = 0; v_z = \bar{v}_{in} \quad \text{for } t > 0 \quad (38)$$

$$z = L; \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad \text{for } t > 0 \quad (39)$$

Velocity profiles obtained from the proposed model at different flow rates that incorporates the radial void fraction profiles presented above are shown in Fig. 7a. It is interesting to note that the velocity has a value of zero on the reactor wall and the location of the maximum velocity is very close to the wall, where the maximum velocity for a Reynolds number of 700 is ca. 11.2 m/s, for a Reynolds number of 1050 is 16.9 m/s, for a Reynolds number of 1400 is 22.9 m/s, while for a Reynolds number of 1750 is approximately 28.4 m/s. The contact of the particles with the wall causes lower accumulation of particles, this causes a large void fraction and therefore high velocities near the wall region. In contrast, in the bulk region of the bed, the velocities behavior indicates oscillations with smaller amplitude generated by greater uniformity of the particles. The oscillations in the velocities are very similar to those of the radial void fraction, vide Fig. 5b, hence, the velocity profile shows fluctuations throughout the bed, in other words, there is no constant flow within the bed.



**Figure 7.** Axial velocity profiles in the packed bed at different  $Re_p$ : (a) dimensional profiles; y (b) dimensionless profiles.

Fig. 7b shows the obtained dimensionless axial velocity profiles. The maximum interstitial

velocity was localized near the wall, being 4 times higher than the superficial velocity. It indicates that the assumption of a uniform and constant velocity in the whole reactor should be reconsidered for modeling this class of systems. The results also show that the dimensionless velocity profile does not depend significantly of the Reynolds number for the range studied. This confirms the results reported by [Vortmeyer & Schuster \(1983\)](#) and [Castillo-Araiza \(2008\)](#), which also show that the dimensionless velocity profile decreases when the Reynolds number increases and it is independent at higher values 100 and 315 respectively.

### 3.3. Heat transfer in the absence of reaction

Heat transfer in packed beds is an important phenomenon or rather a collection of phenomena, to which much research effort has been directed in both academic and industrial environments ([Borman et al., 1992](#); [Castillo-Araiza et al., 2007](#); [de Wasch & Froment, 1972](#); [Dixon, 1985a](#); [Dixon et al., 1978](#); [Dixon, 1985b](#); [Dixon & Cresswell, 1979](#); [Olbrich & Potter, 1972](#); [Skli-vaniotis et al., 1988](#); [Wakao & Kaguei, 1982](#); [Wijngaarden & Westerterp, 1989](#)). This topic is important because of its great impact on the operation of catalytic packed-bed tubular reactors, especially for highly exothermic reactions. Nevertheless, a packed bed reactor is a highly complex system for which a fundamental, rigorous and detailed model does not exist. Several statistical estimation methods as well as experimental procedures have been proposed for the determination of the heat transfer coefficients ( $k_{er}$  and  $h_w$ ) under different conditions ([Borman et al., 1992](#); [Castillo-Araiza et al., 2007](#); [Dixon, 1985a](#); [Dixon et al., 1978](#); [Dixon, 1985b](#); [Wakao & Kaguei, 1982](#)). However, these works present some uncertainties due to the experimental complexity of such systems, for instance: (i) inaccurate knowledge and defective experimental control of all boundary conditions on the bed, e.g. inlet temperature profile may be a source of uncertainty due to ill control or to heat leakage because of bad insulation; (ii) difficulty of reliably measuring with adequate accuracy radial temperature profiles and without disturbing the bed conditions, e.g. axial/radial location of temperature sensors inside the packed bed may play an important role both as source of measurement uncertainty or as decision variable to determine best experimental temperature measurement location; and (iii) phenomenological effects that are not accounted for in the model, e.g. hydrodynamic effects due to nonplug-flow conditions. It is therefore clear that adequate heat transfer modeling including good design of

experiments, experimental measurements with the least possible uncertainty, and model parameter estimation taking into account a statistical analysis, is essential for proper design of packed bed reactors with low  $d_t/d_p$ .

In this regard, experimental observations obtained in axial and radial manner have been used to obtain the HTP. Some researchers have shown that the axial temperature profile may be suitable for estimating the parameters of heat transfer for beds with low ratio  $d_t/d_p$  (Olbrich & Potter, 1972; Yagi & Wakao, 1959). Moreover, it has also been suggested that the best way to estimate the effective HTP is through observations of radial temperature profiles (Coberly & Marshall, 1951; de Wasch & Froment, 1972). So, it is still not clear the usefulness of the information obtained from temperature measurements at different locations within the bed, namely, it is not clear if radial temperature observations are needed to estimate the HTP or whether it is sufficient only obtain axial temperature observations. This section addresses only the parameter estimation part of the problem using preexisting data reported by López-Isunza (1983) and Mongkhonsi et al. (1992), which are used to estimate the HTP,  $k_{er}$  and  $h_w$ , considering: (i) temperature observations in axial direction and temperature observations in radial direction; and (ii) plug flow that is known as the classical approach (CA) and the effect of the velocity profiles in the packed bed which is known as the boundary layer approximation (BLA).

### 3.3.1. Experimental part

The experimental part of this work was realized in a previous investigation reported by López-Isunza (1983) and Mongkhonsi et al. (1992). This study was conducted in a tubular reactor with a length of 2.6 m, 2.5 cm of an internal diameter, 0.25 cm wall thickness, and was immersed in an agitated bath of molten salt (a mixture of 59% wt. potassium nitrate and 41% wt. sodium nitrite) acting as a heat transfer medium. The packing material was  $TiO_2$  pellets. Details on the experimental system and full sets of experiments in the absence of reaction are described with some detail in previous publications (López-Isunza, 1983; Mongkhonsi et al., 1992).

### 3.3.2. Heat transport model

A two-dimensional pseudo-homogeneous model has been adopted to describe mathematically the packed bed reactor operating in a non-adiabatic manner. The radial heat transfer through the bed is represented by the effective radial thermal conductivity ( $k_{er}$ ) and at the interface, between the bed and the tube wall a heat transfer coefficient ( $h_w$ ) is used to describe the boundary conditions. The following simplifying assumptions have also been made.

1. The fluid is Newtonian.
2. The physical and transport parameters do not change with temperature.
3. The axial conductivity is considered to have negligible effect in beds longer than 50 particle diameters and therefore is not included in the model as it has been supported by a number of researchers ([Carberry & Wendel, 1963](#); [Dixon et al., 1978](#)).
4. The distribution of the coolant temperature along the bed axis direction is uniform.
5. The hydrodynamic model, when it is used, only considers the axial velocity component as a function of the radius and the bed length. The radial velocity component is considered negligible ([Castillo-Araiza & Lopez-Isunza, 2008](#); [Castillo-Araiza et al., 2007](#)).

$$\epsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + \epsilon v_z \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = k_{er} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (40)$$

The initial condition is:

$$t = 0; T(0, r, z) = T(0, r, z)_{ss} \quad (41)$$

The boundary conditions are:

$$z = 0; T = T_o \quad (42)$$

$$z = L; \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (43)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (44)$$

$$r = R_t; \quad -k_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = h_w(T - T_b) \quad (45)$$

For the case of the classical approach where there is flat and constant velocity profile in the bed:  $\epsilon v_z$  becomes  $u_0$  that is given by the ratio of the volumetric flow rate divided by the cross-sectional area of the bed.

### 3.3.3. Heat transfer parameter estimation

Heat transfer parameters were estimated by minimizing an objective function referred to as  $RSS(\beta)$ , which includes the residual sum of squares of the temperature:

$$RSS(\beta) = \sum_{i=1}^{n_{obs}} (T_i - \hat{T}_i)^2 \xrightarrow{\beta_1, \dots, \beta_n} \min \quad (46)$$

The objective function is minimized by the method of Levenberg-Marquardt ([Marquardt, 1963](#)) while the numerical integration of Eqs. (40)–(45) was performed by the method of orthogonal collocation using 20 and 50 interior collocation points at the radial and axial coordinates, respectively, employing shifted Legendre polynomials ([Finlayson, 1980](#)). The resulting set of ordinary differential equations is, then, solved by a Runge-Kutta method ([Lapidus & Seinfeld, 1971](#)). Statistical analysis of the heat transfer parameters was realized, which comprises analysis of variance and calculation of the variance covariance matrix, standard deviation, coefficient of binary correlation, t-test and confidence limits for individual probability level of 95%.

### 3.3.4. Results and discussion

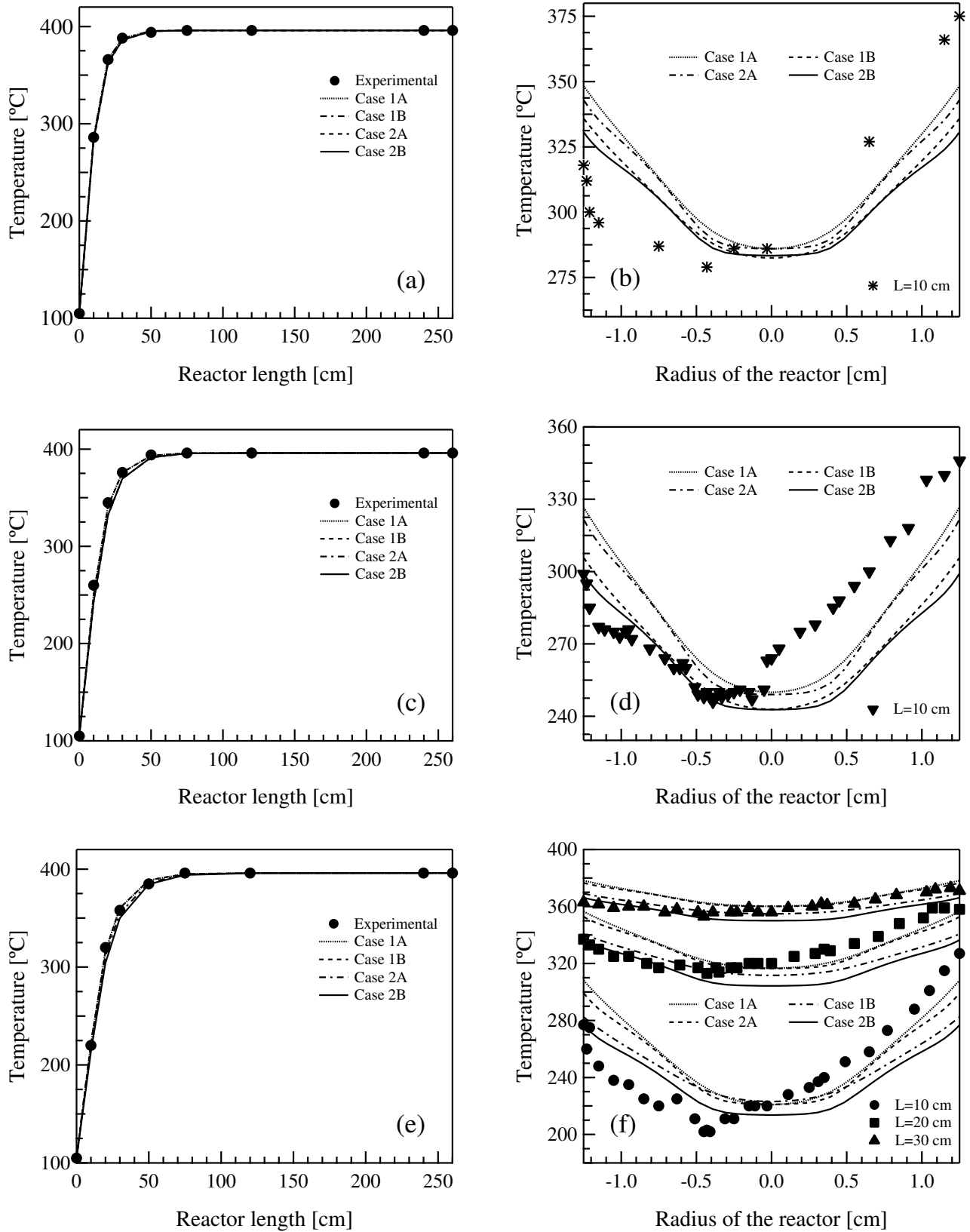
This section predicts the observed temperature profiles at different Reynolds numbers in order to estimate the heat transfer parameters in the packed bed. In this regard, the parameter estimation was carried out considering four cases:

- Case 1A: CA is used to estimate the HTP considering axial temperature profiles.
- Case 1B: CA is used to estimate the HTP considering radial and axial temperature profiles.



- Case 2A: BLA is used to estimate the HTP considering axial temperature profiles.
- Case 2B: BLA is used to estimate the HTP considering radial and axial temperature profiles.

The calculated temperature profiles through the proper estimation of  $h_w$  and  $k_{er}$  for the studied system are shown in Fig. 8. It can be observed that the heat transport model (vide Eqs. (40)–(45)) predicted the temperature observations at different Reynolds numbers reasonably well for the four cases. Figs. 8a, c and e compare axial experimental data with predicted temperature profiles considering the four cases, whereas Figs. 8b, d and f show the predictions of radial temperature profiles also considering the four cases. As can be seen in Fig. 8, the temperature measurements performed in the single-tube of an industrial-scale catalytic reactor presents asymmetry, López-Isunza (1983) and Mongkhonsi et al. (1992) commented that this is caused by the conductive heat losses along the thermo-well through which the thermocouples enter to the reactor. However, this effect was not quantified nor was there any indication as to what extent, if any, the presence of radial measurement facilities had distorted the axial temperature profile. Because the thermocouples were introduced from the right-hand side of Figs. 8b, d and f, there was a naive hope that the left-hand side of the profiles could still give valuable information about heat transfer phenomena in this reactor despite the uncertainties associated with its low  $d_t/d_p$ . In this regard, the predictions of the observed temperature profiles in the axial direction are in good agreement for all cases, however, the predictions for cases 1B and 2B are less satisfactory as the Reynolds number increases. This might be because not only the axial observations are considered to estimate the parameters  $h_w$  and  $k_{er}$ , i.e., the fitting of experimental values is made taking into account a greater number of observations; causing that the adjustment of the model not only focus on the axial measurements, but in turn both directions (axial and radial) are adjusted to obtain the best agreement. Moreover, the comparison of the predicted temperature profiles in the radial direction is not easy, because of the distorted nature of the measurements, as mentioned above. However, it can be inferred that the cases 1B and 2B give better predictions of the observed axial and radial temperature profiles in a packed bed with low  $d_t/d_p$ , being the case 2B the model that best fits the experimental data. However, it is also noteworthy that CA is as good as the BLA; contrary to the comments made in previous investigations (Wen & Ding, 2006).



**Figure 8.** Comparison between observations of the temperature profiles and their corresponding fit: (a) axial profiles for  $Re_p = 700$ ; (b) radial profiles for  $Re_p = 700$ ; (c) axial profiles for  $Re_p = 1050$ ; (d) radial profiles for  $Re_p = 1050$ ; (e) axial profiles for  $Re_p = 1400$  (f) radial profiles for  $Re_p = 1400$ .

The corresponding values of the heat transfer parameters for the four cases are shown in [Table 4](#). It is important to note that [Castillo-Araiza et al. \(2007\)](#) reported values of  $k_{er}$  and  $h_w$  using the same set of experimental data for a Reynolds number of 1400, however, the obtained estimated parameters are questionable from a statistical point of view, since they present a lack of statistical significance. Based on this, the heat transfer parameters were re-estimated in order to obtain parameters statistically significant; in addition, two sets of experimental data were incorporated at different Reynolds numbers ( $Re_p=700$  and  $Re_p=1050$ ). In this sense, the HTP were estimated using the CA and the BLA, allowing a comparison between both approximations. According to the results obtained herein, it is observed that the estimated values of the HTP using the CA are lower (between 30% and 50%) than the estimated values using the BLA. This indicates that the resistance of heat transport at the boundary layer on a solid surface decreases due to the high interstitial velocity. Thus, the obtained values of the HTP through the CA leads to hot spots prediction in the reactor simulation, as described in [Section 4.3.1](#). Moreover, even though the HTP exhibit statistical correlation in the four cases (correlation coefficient  $> 0.9$ ), HTP may result in reliable parameter values as these coefficients usually are correlated ([Borkink et al., 1993](#); [Wakao & Kaguei, 1982](#)). It is also important to note that the reported values ([Freiwald & Paterson, 1992](#)) of  $k_{er}$  vary between 0.1 and 10 J/(m s K) while for  $h_w$  vary between 40 and 190 J/(m<sup>2</sup> s K) and in this study values obtained for  $k_{er}$  and  $h_w$  vary between 0.6 and 1.65 J/(m s K) and 86 and 194 J/(m<sup>2</sup> s K) respectively, which strengthens the confidence of the estimated parameters.

Regarding the statistical significance of the estimated parameters, cases 1B and 2B present the best results, i.e., these cases present the best values of the confidence intervals and the t-values according to the information shown in [Table 4](#). In fact, the t-values of the calculated parameters for the cases 1B and 2B are at least two orders of magnitude greater than the tabulated t-value for a probability level of 95%, while the t-values of cases 1A and 2A are only one order of magnitude higher than the tabulated t-value. This means that cases 1B and 2B have a greater confidence in the HTP, therefore, cases 1A and 2A show relatively low values of the t-value indicating low reliability in the predictive capacity of the parameters, which can be seen in the prediction of the radial profiles in [Fig. 8](#). It should be noted that the obtained confidence intervals of  $h_w$  for cases 1A and 2A are larger than cases 1B and 2B and therefore unacceptable for the intended use of these parameters, i.e., in the chemical reactor design.

**Table 4.** Heat transport parameter values and corresponding 95% probability confidence intervals and t-values.

Case	$Re_p$	Estimated values		Confidence intervals		t-values	
		$k_{er}$	$h_w$	$k_{er}$	$h_w$	$k_{er}$	$h_w$
1A	700 <sup>a</sup>	5.980E-01	1.048E+02	$\pm 6.410E-02$	$\pm 1.139E+01$	2.283E+01	2.252E+01
	1050 <sup>a</sup>	7.479E-01	1.137E+02	$\pm 2.751E-02$	$\pm 3.889E+00$	6.651E+01	7.154E+01
	1400 <sup>a</sup>	8.462E-01	1.179E+02	$\pm 1.570E-01$	$\pm 1.944E+01$	1.319E+01	1.484E+01
1B	700 <sup>b</sup>	6.959E-01	8.688E+01	$\pm 1.251E-02$	$\pm 9.450E-01$	1.179E+02	1.949E+02
	1050 <sup>c</sup>	8.800E-01	8.900E+01	$\pm 2.240E-05$	$\pm 1.420E-03$	7.936E+04	1.266E+05
	1400 <sup>d</sup>	1.170E+00	9.151E+01	$\pm 8.965E-03$	$\pm 2.506E-01$	2.609E+02	7.303E+02
2A	700 <sup>a</sup>	1.011E+00	1.678E+02	$\pm 1.117E-01$	$\pm 1.494E+01$	2.215E+01	2.749E+01
	1050 <sup>a</sup>	1.262E+00	1.857E+02	$\pm 4.641E-02$	$\pm 5.146E+00$	6.654E+01	8.831E+01
	1400 <sup>a</sup>	1.424E+00	1.939E+02	$\pm 2.891E-01$	$\pm 2.840E+01$	1.205E+01	1.671E+01
2B	700 <sup>b</sup>	1.201E+00	1.429E+02	$\pm 9.050E-04$	$\pm 6.200E-02$	2.812E+03	4.887E+03
	1050 <sup>c</sup>	1.490E+00	1.494E+02	$\pm 2.040E-04$	$\pm 1.100E-02$	1.475E+04	2.744E+04
	1400 <sup>d</sup>	1.650E+00	1.547E+02	$\pm 1.705E-02$	$\pm 5.896E-01$	1.935E+02	5.248E+02

Units:  $k_{er}$ , J/(m s K);  $h_w$ , J/(m<sup>2</sup> s K).

<sup>a</sup> $t_{tab} = 2.45$  a 1 -  $\alpha$  y 6 degrees of freedom.

<sup>b</sup> $t_{tab} = 2.16$  a 1 -  $\alpha$  y 13 degrees of freedom.

<sup>c</sup> $t_{tab} = 2.02$  a 1 -  $\alpha$  y 38 degrees of freedom.

<sup>d</sup> $t_{tab} = 2.00$  a 1 -  $\alpha$  y 54 degrees of freedom.

Furthermore, the confidence intervals of  $h_w$  are larger than those of  $k_{er}$  in all cases, indicating increased difficulty in estimating the heat transfer coefficient from the wall. These trends are consistent with the results reported in the literature (Wakao & Kaguei, 1982). Therefore, based on the statistical and experimental evidence it can be inferred that the obtained HTP ( $k_{er}$  and  $h_w$ ) from the case 2B, which considers the hydrodynamics and observations in both directions (axial and radial), presents the best fit as greater certainty, being the most suitable case to be used for the simulations of the reactor on an industrial scale.

### 3.4. Conclusions

The velocity profiles are described with a Navier–Stokes–Darcy–Forchheimer equation, considering a void fraction correlation and the viscous and inertial resistances in the bed by means of a pressure drop correlation together with pressure drop measurements. The axial component of the velocity is a function of the radial position whereas the radial component is zero

in the whole reactor. Also, heat transfer data are interpreted in a packed bed using different approaches to estimate the heat transfer parameters ( $k_{er}$  and  $h_w$ ). The results reveal that cases 1A and 2A, which only consider axial measurements predict the axial temperature profiles adequately, however, prediction of radial temperature profiles are less satisfactory. Thus considering measurements in the radial direction not only improves the fit of the model, but also significantly improves the statistical significance of the estimated parameters as observed in cases 1B and 2B. The predictions of temperature profiles using the classical approach (cases 1A and 2A) are almost as good as when the velocity profile is considered (cases 1B and 2B) in the bed, but it requires measurements of radial temperature profiles to obtain parameters with statistical significance; if these are not available, axial temperature profiles could be used giving least statistical significant parameters.

## 4. Modeling a packed bed reactor for the ODH of ethane

### 4.1. Introduction

Packed bed reactors are widely used in the chemical industry. Usually, such reactors are used to carry out highly exothermic reactions where any perturbation in the system can cause very unsafe behavior due to the complex way in which the physical and chemical processes occurring within the reactor interact and because of the very large amount of heat which is generated. This may result in damage to the reactor itself as well as the catalyst and can put the operating personnel at risk if any of the reactants or products are explosive. For these reasons extensive study of this system by simulation using a mathematical model offers considerable benefits. This does not mean, however, that mathematical modeling removes the need for experimentation. On the contrary, this is always necessary especially to measure those parameters in the model which cannot be estimated by other medium. Also since any mathematical model can only be regarded as an approximation of the physical and chemical processes within the system, its predictions must at some stage be checked against experimentally determined results. In this respect the role of the model is that of a tool to interpret results and to predetermine undesirable operating conditions so that they may either be avoided or approached with care.

Given that the reactor modeling is a key point in the development of a new process, and in

view of the production of ethylene through the ODH of ethane in a commercial scale remains a major challenge. Industry and academy have focused their research on the ODH of ethane to produce ethylene (Albonetti et al., 1996; Bañares, 1999; Cavani & Trifirò, 1995; Gärtner et al., 2013). In this regard, the multimetallic mixed oxide catalyst based on Mo, V, Te and Nb is, undoubtedly, the most efficient and effective material since it presents an outstanding activity and selectivity to ethylene (Botella et al., 2004; López Nieto et al., 2002, 2003; Solsona et al., 2007; Valente et al., 2014a). From this end, envisaging a possible future application of this material in ODH of ethane to a commercial scale requires, as a first step, of the conceptual design of the catalytic reactor technology. Nevertheless, owing to the exothermicity of the ODH of ethane reaction, mainly related to the unavoidably heat released during the formation of  $\text{CO}_x$  out of ethane and ethylene, the reactor design is as yet a complex chemical engineering assignment. Thus, the wall-cooled catalytic reactor with low tube-to-particle diameter ratio ( $d_t/d_p < 5$ ) seems a suitable option to commercially achieve the ODH of ethane over the MoVTeNbO formulation (Arpentinier et al., 2001; Froment & Bischoff, 1990), since this configuration and catalyst design promote the fast removal of the heat generated, maximize the desirable product yield, and avoids strong catalyst deactivation by a sintering process (Bey & Eigenberger, 2001; Blasco et al., 1992; Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Cheng et al., 1993; Daszkowski & Eigenberger, 1992; Lerou & Froment, 1977; Papageorgiou & Froment, 1995; Wen & Ding, 2006), as observed for other well-known studied exothermic partial oxidation reactions.

The aim of this chapter is to model the industrial performance of a highly active/selective MoVTeNbO catalyst for the production of ethylene out of ethane via ODH of ethane in a wall-cooled packed bed catalytic reactor presenting a  $d_t/d_p$  equal to 3.12. This industrial-scale reaction system is simulated using a two-dimensional pseudo-heterogeneous model coupled to a kinetic model developed herein for MoVTeNbO formulation and accounts, in some detail, for the effect of hydrodynamics on heat transfer through the proper estimation of heat transport parameters from pilot plant experiments in absence of reaction.

## 4.2. Reactor model

The performance of a multi-tubular wall-cooled packed bed catalytic reactor is, normally, predicted by the modeling of a single tube, assuming, in a reliable manner, that all tubes

behave almost identically (Anastasov, 2003; Froment, 1974). Due to this, this work simulates the performance of the MoVTenbO catalytic formulation during the ODH of ethane in a single tube industrial-scale packed bed reactor operating in a non-isothermal and non-adiabatic mode. The reliability of the simulations is based on the modeling approach proposed by our research group (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Castillo-Araiza et al., 2007; Che-Galicia et al., 2015), which allows the prediction of the observed behavior of a wall-cooled packed bed catalytic reactor with low  $d_t/d_p$ . This methodology accounts for the role of void fraction and hydrodynamics on heat transport in the reactor through the proper determination, using experiments in absence of reaction, of the effective heat transport parameters (HTP) such as the radial and axial effective thermal conductivities,  $k_{er}$  and  $k_{ez}$ , respectively, and the wall heat transfer coefficient,  $h_w$ . Namely, these parameters are estimated using the boundary layer approximation that makes use of a two-dimensional heat transport model coupled to the Navier–Stokes–Darcy–Forchheimer equation and the existing void fraction profile (Castillo-Araiza et al., 2007).

Table 5 presents the main variables used for all simulations displayed in this study for the industrial-scale reactor modeling. Reactor and catalyst dimensions are the same as those used to obtain observations in absence of reaction from an industrial scale wall-cooled packed bed reactor (López-Isunza, 1983). Besides, the calculated active catalyst density ( $\rho_b$ ) is ca.  $75 \text{ kg/m}^3$ , this value corresponds to the active MoVTenbO formulation coated over the external surface of  $\text{TiO}_2$  pellets packed in the reactor. The MoVTenbO active layer is considered to be 0.15 mm since mass and heat transport limitations are, properly, minimized as observed from kinetic experiments. The feedstock is a mixture of ethane, oxygen and an inert with composition defined from kinetic experiments. Thus, the feed inlet  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6$  ratios are strategically selected to be out of the explosive region. The wall-cooled packed bed reactor model is based on averaged general conservation relations for mass and energy but considering effective transport parameters. The two-dimensional pseudo-heterogeneous model used is given as follows:

Gas phase:

$$\epsilon \frac{\partial C_n}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_n}{\partial z} = \epsilon D_{er} \left( \frac{\partial^2 C_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_n}{\partial r} \right) + \epsilon D_{ez} \frac{\partial^2 C_n}{\partial z^2} + (1 - \epsilon) k_{g\text{as}} (C_{ns} - C_n) \quad (47)$$

**Table 5.** Reactor dimensions, catalyst dimensions, parameters and operational conditions used in the reactor model.

	Value	Reference
<i>Reactor and catalyst dimensions</i>		
L, m <sub>r</sub>	2.5	–
d <sub>t</sub> , m <sub>r</sub>	0.0256	Castillo-Araiza et al. (2007)
d <sub>p</sub> , m <sub>s</sub>	0.0082	Castillo-Araiza et al. (2007)
ε, m <sub>f</sub> /m <sub>r</sub>	0.48	López-Isunza (1983)
ρ <sub>b</sub> , kg <sub>cat</sub> /m <sub>r</sub> <sup>3</sup>	75	–
<i>Operational conditions</i>		
P, atm	1	–
T <sub>b</sub> , °C	400–480	–
T <sub>o</sub> , °C	100–300	–
Re <sub>p</sub> ,	700–1400	–
Flow rate, Nm <sup>3</sup> /h	2–4	López-Isunza (1983)
Ethane feed concentration, % mole	1–40	–
Oxygen feed concentration, % mole	7	–
<i>Transport parameters</i>		
D <sub>er</sub> , m <sub>r</sub> <sup>2</sup> /h	32	Satterfield (1970)
D <sub>ez</sub> , m <sub>r</sub> <sup>2</sup> /h	53	Satterfield (1970)
k <sub>g</sub> , m <sub>f</sub> <sup>3</sup> /(m <sub>s</sub> <sup>2</sup> h)	576	Satterfield (1970)
h <sub>g</sub> , kJ/(m <sub>s</sub> <sup>2</sup> h K)	928.8	Satterfield (1970)
k <sub>er</sub> , kJ/(m <sub>r</sub> h K)	vide Table 3.4	–
h <sub>w</sub> , kJ/(m <sub>r</sub> <sup>2</sup> h K)	vide Table 3.4	–

$$\epsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + u_o \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = k_{er} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{ez} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (1 - \epsilon) h_{gas} (T_s - T) \quad (48)$$

Solid phase:

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial C_{ns}}{\partial t} = (1 - \epsilon) k_{gas} (C_n - C_{ns}) + \rho_b \sum_{j=1}^r v_{nj} r_j \quad (49)$$

$$\rho_b C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \epsilon) h_{gas} (T - T_s) + \rho_b \sum_{j=1}^r (-\Delta H_j) r_j \quad (50)$$



The initial conditions are:

$$t = 0; C_n(0, r, z) = C_n(0, r, z)_{ss}; C_{ns}(0) = C_{ns}(0)_{ss} \quad (51)$$

$$T(0, r, z) = T(0, r, z)_{ss}; T_s(0) = T_s(0)_{ss} \quad (52)$$

The boundary conditions are:

$$z = 0; u_o C_{n0} = u_o C_n - \epsilon D_{ez} \frac{\partial C_n}{\partial z} \quad (53)$$

$$u_o \rho_f C_{pf} T_0 = v_z \rho_f C_{pf} T - k_{ez} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (54)$$

$$z = L; \frac{\partial C_n}{\partial z} = 0 \text{ y } \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (55)$$

$$r = 0; \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0 \text{ y } \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (56)$$

$$r = R_t; \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0 \text{ y } -k_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = h_w(T - T_b) \quad (57)$$

The resulting model is given in terms of a set of parabolic partial differential equations, which is solved numerically by the method of orthogonal collocation using 5 and 50 interior collocation points at the radial and axial coordinates, respectively, employing shifted Legendre polynomials (Finlayson, 1980). The resulting set of ordinary differential equations is, then, solved by a Runge–Kutta method (Lapidus & Seinfeld, 1971).

### 4.3. Results and discussion

This section presents the industrial-scale catalytic reactor simulations, which are aimed at elucidating the performance of MoVTeNbO catalyst during the ODH of ethane in the wall-cooled packed bed reactor. In Section 4.3.1, the catalytic reactor is modeled either considering those HTP that are estimated assuming plug flow, as treated nowadays in literature simulations

(Kulkarni & Doraiswamy, 1980; Li & Finlayson, 1977; López-Isunza, 1983; Wen & Ding, 2006), or considering HTP that accounts for the effect of hydrodynamics on heat transport phenomena (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Castillo-Araiza et al., 2007; Che-Galicia et al., 2015). Moreover, Section 4.3.2 compares the reactor predictions of different kinetic models developed in Chapter 2 in order to show the importance of the development of a kinetic model on the behavior of a reactor. In Section 4.3.3, a parametric sensibility analysis is presented with the aim to unfold the influence of coolant temperature, ethane and oxygen inlet concentrations on the catalytic performance of MoVTeNbO catalyst. Finally, an analysis of the influence of the adsorption of both water and oxygen on industrial reactor performance is presented.

#### 4.3.1. Prediction using distinct heat transport parameters

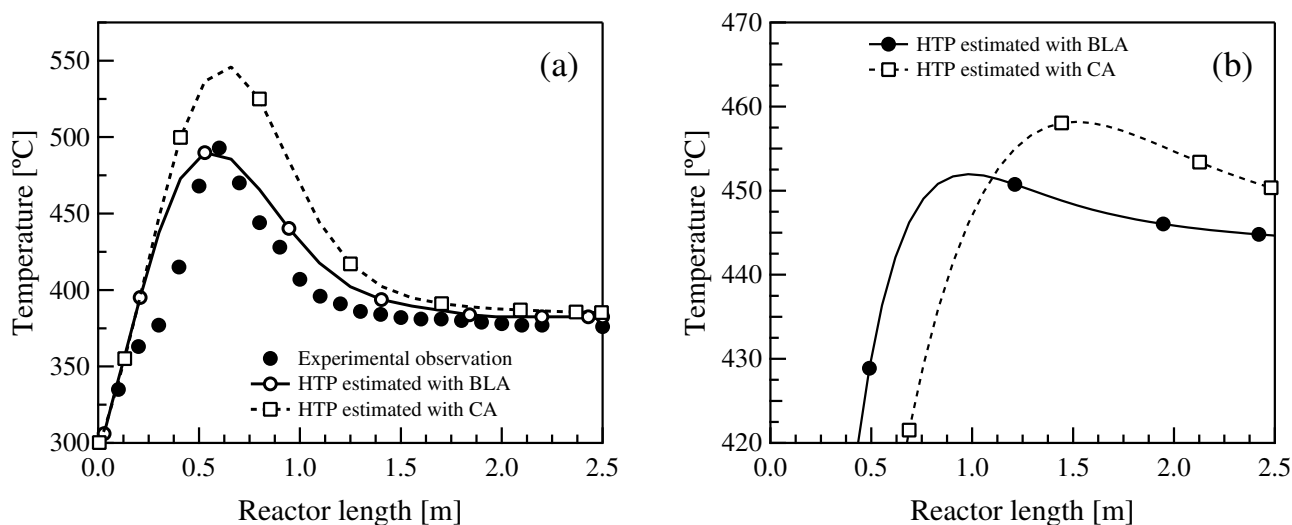
The adequate consideration of heat transport phenomena in the model of a wall-cooled packed bed catalytic reactor with low  $d_t/d_p$  is, undoubtedly, one of the most essential aspects to be accounted for during the conceptual design of this type of reaction systems. There are several approximations that have been used to model heat transport in a wall-cooled catalytic reactor with low  $d_t/d_p$ . Some studies (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Castillo-Araiza et al., 2007) suggest that the inclusion of velocity profiles improves heat transport description; however, others studies (Kulkarni & Doraiswamy, 1980; Li & Finlayson, 1977; López-Isunza, 1983; Wen & Ding, 2006) have neglected the influence of the hydrodynamics in the modeling of this type of reactors. In this regard, a practical but reliable approach, developed by our research group, is herein applied to account for the role of hydrodynamics on heat transport during the modeling of the ODH of ethane in a wall-cooled catalytic reactor packed with MoVTeNbO catalyst externally deposited on a nonporous support of TiO<sub>2</sub>. Particularly, the boundary layer approximation is used to estimate  $k_{er}$  and  $h_w$  from heat transfer observations in absence of reaction, thus, these parameters containing the hydrodynamic information are used to model the industrial scale reactor by means of the classical model, vide Eqs. (47)–(57). This approach uses a less expensive numerical scheme since it only contains heat and mass balances instead of momentum, heat and mass balances which computationally speaking is very time-consuming.

In order to be judicious on the modeling approach applied to elucidate the role of MoVTeNbO externally deposited on TiO<sub>2</sub> for the ODH of ethane in a wall-cooled catalytic reactor with low  $d_t/d_p$ , we present the simulations of an industrial-scale reactor for the catalytic *o*-xylene partial

oxidation using the aforementioned approach. The *o*-xylene partial oxidation is selected since observations at industrial-scale with and without reaction are available from studies carried out by the research group (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; López-Isunza, 1983). Moreover, this reaction system presents the same geometric ( $L$  and  $d_t/d_p$ ) and operational conditions ( $Re_p$ ) that are used for the ODH of ethane reaction in this work, vide Table 5. From this end, Fig. 9 displays temperature profiles for two oxidation reactions, let's say, the *o*-xylene partial oxidation used herein as a reference (Fig. 9a), and the ODH of ethane (Fig. 9b). Both reaction cases compare temperature profiles along the reactor using distinct effective HTP estimated from the same set of experiments in absence of reaction: (i) parameters estimated via the classical approach (CA) assuming an uniform velocity profile with constant void fraction (Kulkarni & Doraiswamy, 1980; Li & Finlayson, 1977; López-Isunza, 1983; Wen & Ding, 2006) and (ii) parameter estimated via the boundary layer approximation (BLA) in which the role of void fraction profile and velocity field are assessed (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Castillo-Araiza et al., 2007). Table 4 presents the numerical values of  $h_w$  and  $k_{er}$  estimated via the BLA and CA from the same experimental dataset. These HTP are larger for BLA, reflecting differences in the estimated rates of radial heat transport through the core of the packed bed and close to the wall. To this end, the predictions of measured temperature profiles in Fig. 9a for the *o*-xylene partial oxidation case elucidate the suitability of the HTP values from the BLA, giving better predictions than when HTP values using the CA approach are employed in the reactor model, vide, i.e. Eqs. (47)–(57). Therefore,  $h_w$  and  $k_{er}$  are effective parameters that through BLA lump differently the hydrodynamic and heat-transport phenomena in the packed bed leading to better predictions. Fig. 9b presents temperature profiles for the ODH of ethane. As expected, when the reactor model makes use of HTP estimated considering plug flow, there is the presence of a higher hot spot since the role of hydrodynamics on heat transfer mechanisms is neglected. Owing to the above, the following sections present the simulations of the industrial-scale reactor for ODH of ethane considering those HTP estimated from BLA.

#### 4.3.2. Prediction using distinct kinetic models

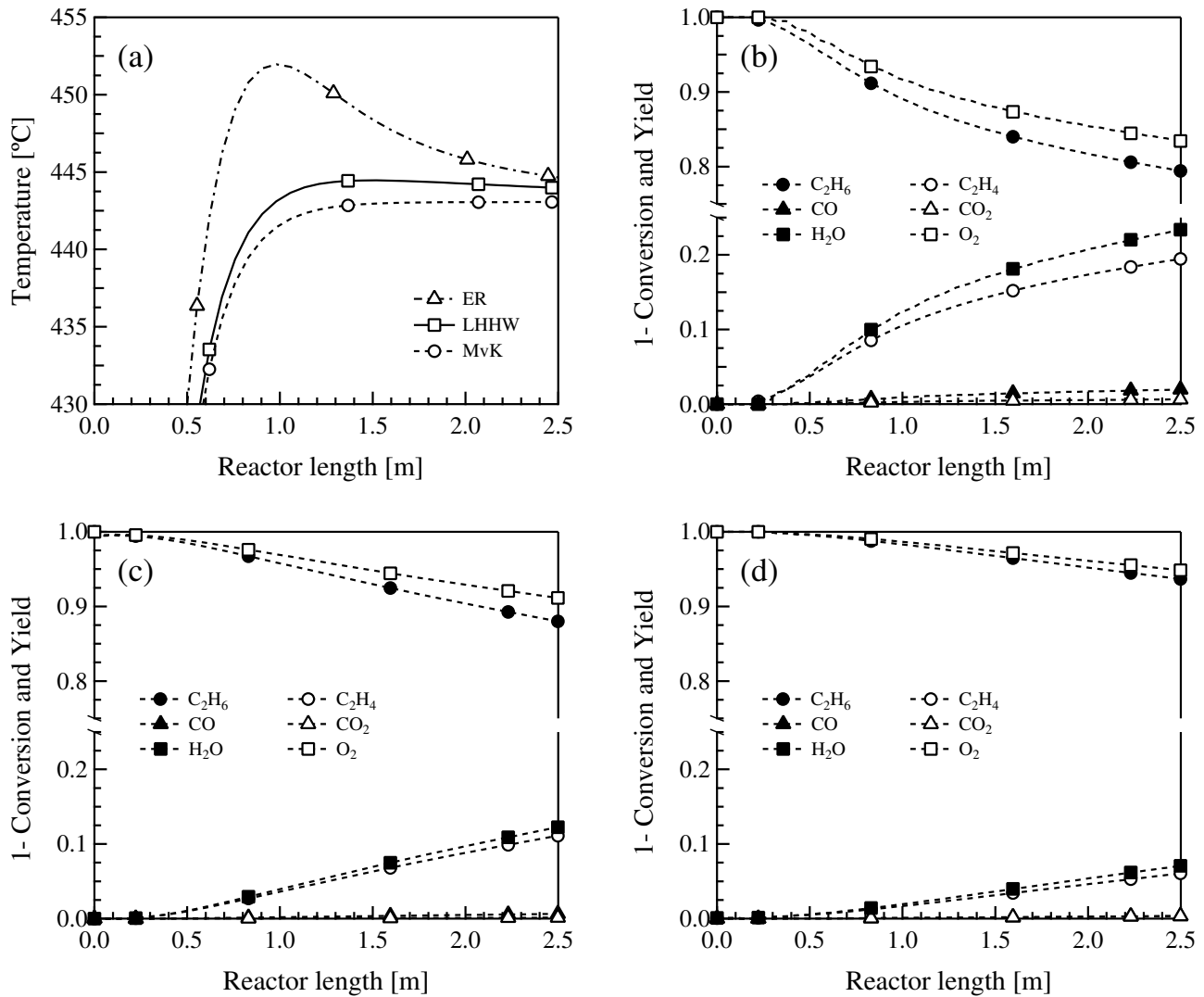
The election of the appropriate kinetic model is a key point for successful predictions of an industrial reactor. In this regard, the reactor is modeled considering the three best kinetic models (LHHW, ER and MVK) developed in Chapter 2 in order to investigate the importance



**Figure 9.** Axial temperature profiles in the reactor using different HTP: (a) Comparison between prediction and observation for the partial oxidation of *o*-xylene on a  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst at:  $T_b=376$  °C, inlet molar ratio *o*-xylene/air=1/99 and  $T_o=190$  °C (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2011); and (b) Predictions for the oxidative dehydrogenation of ethane on  $MoVTenbO/TiO_2$  catalyst at:  $T_b=440$  °C, inlet molar ratio  $C_2H_6/O_2/N_2=7/9/84$  and  $T_o=200$  °C.

of developing an appropriate kinetic model for modeling an industrial reactor. It is noteworthy that the three kinetic models satisfy the phenomenological and statistical criteria previously established. Fig. 10 shows the reactor predictions at  $T_b=440$  °C with an inlet molar ratio  $C_2H_6/O_2/N_2=09/07/84$  and a flow rate of  $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . It can be seen that there is a remarkable difference in the predictions of the temperature and concentration profiles using distinct kinetic models, i.e., when the ER model is used the presence of a mild hot spot (ca. 12 °C) is predicted, vide Fig. 10a, whereas when LHHW and MVK models are used, no hot spots are observed. As for conversion and yield, predictions lead to conversions of ethane 12.0 % (LHHW), 20.6 % (ER) and 6.3 % (MVK) and yields of ethylene of 11.11 % (LHHW), 19.45 % (ER) and 6.0 % (MVK), vide Figs. 10b–d.

From these results, it can be infer that even thought the models are statistically accepted by standard literature, the proper evaluation of the kinetic phenomenon along to the statistical tests is mandatory for suitable predictions at industrial reactor level. Thus, the MvK kinetic model is the less reliable kinetic model due to the smallest global statistical significance (F-value=2038). Otherwise, albeit LHHW (F-value=7567) and ER (F-value=7642) kinetic models present similar global statistical significance there are important differences in predictions at industrial reactor performance, therefore, a final criterion has to be taken into account to discriminate among the



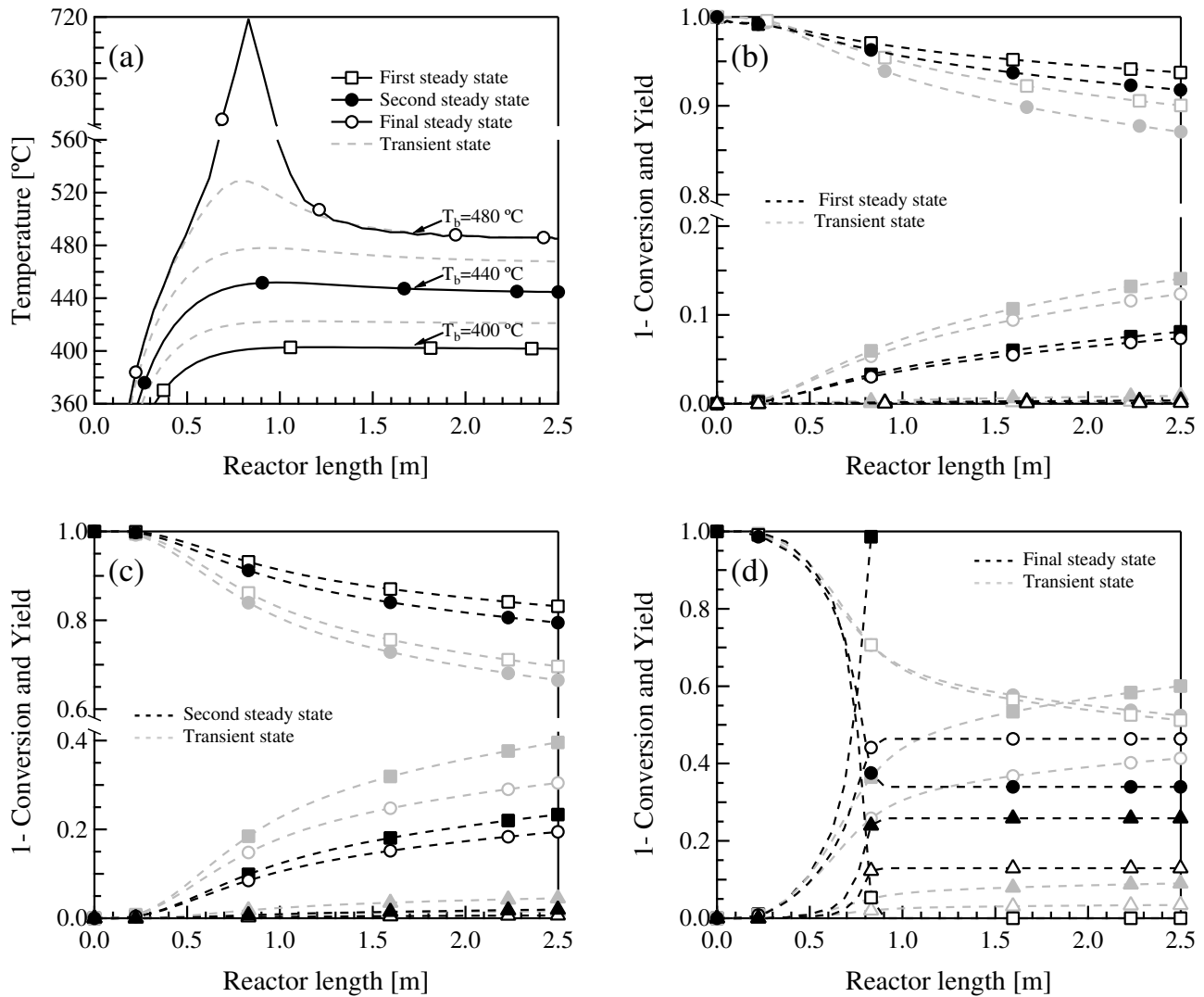
**Figure 10.** Reactor model predictions using different kinetic models at  $T_b=440$  °C with an inlet molar ratio  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$  and a  $Re_p=1400$ : (a) Temperature profiles for the three kinetic models; (b) Conversion and yield profiles for the ER model; (c) Conversion and yield profiles for the LHHW model; (d) Conversion and yield profiles for the MvK model.

ER and LHHW kinetic models in order to have the best candidate to be used in the conceptual reactor design for the ODH of ethane in future investigations. In this respect, a comparison between these two kinetic models is realized based on the Bayesian information criterion (BIC) (Schwarz, 1978), which not only takes into account the difference in the residual sum of squares between competing models, but also accounts for a possible difference in number of parameters. Applying the criterion that the model with the minimum value of BIC is the most suitable model, the ER model presents the lowest value of BIC compare to the LHHW model, having an absolute difference ( $\Delta\text{BIC}$ ) of ca. 50. Furthermore, observations stated by Che-Galicia et al. (2014) showed how the ethane feed concentration has a positive effect on ethane conversion. For instance, augmenting the ethane feed concentration from 6 mole % to 28 mole % lead to an important increase in the ethane conversion. In this regard, MvK and LHHW kinetics are not able to describe laboratory observations related to the role of inlet concentration of ethane on conversion (not shown), whereas the ER formalism captures such phenomenon. From this end, LHHW model makes an overfitting, i.e., ethane adsorption term leads to adequate statistical results but to inadequate observation descriptions. For instance, ethane fractional coverage along the reactor varied from 7.5% to 51.6%, 49.8% to 90.6% and 69% to 95% for 1% mole, 9% mole and 18% mole of ethane at the reactor inlet, respectively. Based on this, in the following sections the reactor simulations for the ODH of ethane are presented using the ER kinetic model.

### 4.3.3. Parametric sensitivity study

The behavior of a reactor is a function of the initial process conditions, reactor disturbances and the trajectories of the manipulated reactor variables. In order to analyze an open-loop parametric sensitivity study for the performance of MoVTeNbO system during the ODH of ethane in an industrial scale wall-cooled packed bed reactor, this section is aimed at simulating the reactor when perturbations of cooling bath temperature and inlet ethane concentration are considered. The first case, illustrated in Fig. 11, shows the predicted dynamic response when reactor starts up at  $T_b$  of 400 °C with an inlet molar ratio  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$ , once the steady state is reached, it is followed by perturbations of the cooling bath temperature, namely 440 °C and 480 °C. The second case, illustrated in Fig. 12, displays the predicted dynamic response when reactor starts up at  $T_b$  of 440 °C with an inlet molar ratio of  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=1/7/92$ , once the steady state is reached, it is followed by perturbations of the inlet molar ratio of ethane,

specifically  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ ,  $C_2H_6/O_2/N_2=18/7/75$  and  $C_2H_6/O_2/N_2=27/7/66$ .



**Figure 11.** Reactor model predictions when  $T_b$  is increased  $40\text{ °C}$  in a ramp change with an inlet molar ratio  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$  and a  $Re_p=1400$ : (a) Temperature profiles; (b) Conversion and yield profiles at  $T_b=400\text{ °C}$ ; (c) Conversion and yield profiles at  $T_b=440\text{ °C}$ ; (d) Conversion and yield profiles at  $T_b=480\text{ °C}$ . (For (b)–(d): (●)  $X_{C_2H_6}$ ; (□)  $X_{O_2}$ ; (○)  $Y_{C_2H_4}$ ; (■)  $Y_{H_2O}$ ; (▲)  $Y_{CO}$  y (△)  $Y_{CO_2}$ ).

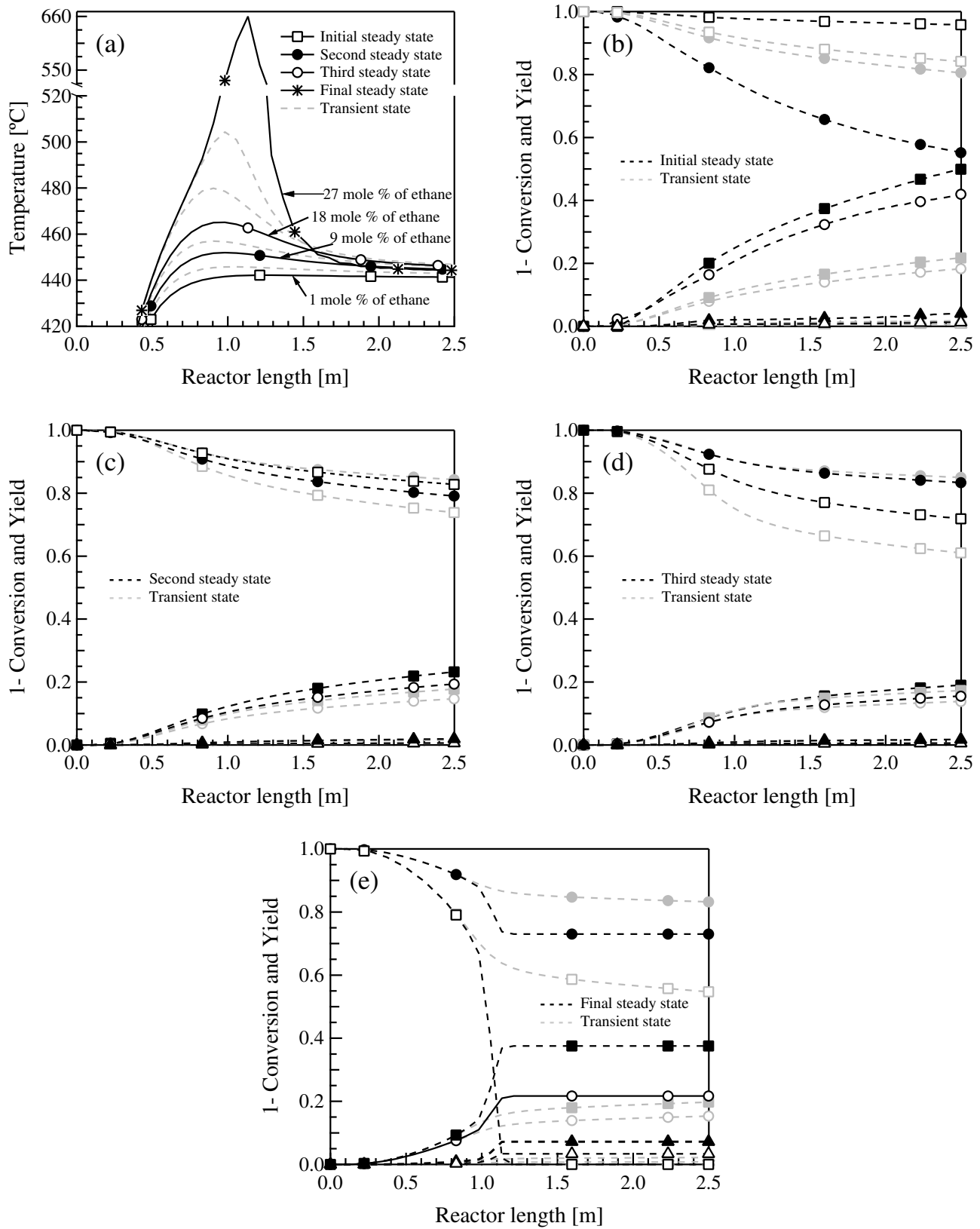
Fig. 11 displays transient and steady state temperature, conversion (ethane and oxygen) and yield (ethylene,  $CO_x$  and water) profiles along the reactor length at different coolant temperatures maintaining a fixed inlet molar ratio  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$  and a  $Re_p=1400$ . So far, an increment in coolant temperature causes an increase in the magnitude of the hot spot, vide Fig. 11a. Specifically a  $T_b$  equal to  $400\text{ °C}$  or  $440\text{ °C}$  leads to mild hot spots of ca.  $3\text{ °C}$  or  $12\text{ °C}$  respectively whereas a  $T_b$  equal to  $480\text{ °C}$  provokes a pronounced hot spot with a temperature rise of ca.  $237\text{ °C}$ . In the latter, the rate of heat removal is minor in comparison with the rate

of heat generated. Besides [Figs. 11b-d](#) display the effect of coolant temperature on the overall consumption rates of the reactants. The increment of  $T_b$  favors both ethane and oxygen conversions. Analyzing the product distribution, an increase in  $T_b$  brings out a positive effect on the yield of ethylene out of ethane. However, a higher  $T_b$  leads to higher carbon oxides yields, which are the responsible of both the formation of hot spots and the decrease in the selectivity to ethylene. In this regard, a lower  $T_b$  is recommended for a satisfactory ethane conversion along with ethylene selectivity avoiding catalyst damage due to high temperatures ([Valente et al., 2014a](#)). The behavior of the industrial scale reactor presented in [Fig. 11](#) shows similar tendencies as those of the typical industrial-scale packed bed reactors used to perform highly exothermic reactions ([Anastasov, 2003](#); [Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011](#); [Froment & Bischoff, 1990](#); [Papageorgiou & Froment, 1995](#)).

[Fig. 12](#) compares transient and steady state temperature, conversion (ethane and oxygen) and yield (ethylene,  $CO_x$  and water) profiles along the reactor length at different ethane inlet concentrations at  $T_b$  equals to 440 °C and a flow rate of 4 Nm<sup>3</sup>/h. The position of the hot spot is located toward the first meter of reactor length, a zone with higher concentration of ethane. An increment in the inlet ethane concentration causes a slight increment of the magnitude of the hot spot, vide [Fig. 12a](#). Particularly, 1% or 9% of ethane in the feedstock leads to mild hot spots of ca. 2 °C or 12 °C, respectively, whereas 18% or 27% of ethane causes hot spots with a temperature rise of ca. 25 °C or 227 °C, respectively. [Figs. 12b-e](#) show the effect of inlet ethane concentration on ethane conversion and product yields. An increase in ethane inlet concentration causes a rapid oxydehydrogenation ( $r_1$ ), but mainly of the total oxidations ( $r_2-r_5$ ) reactions, thus, provoking large amounts of heat generation. Therefore, the increase in ethane inlet concentration favors reactant conversions and product yields rather than ethylene selectivity (vide [Figs. 12b-e](#)).

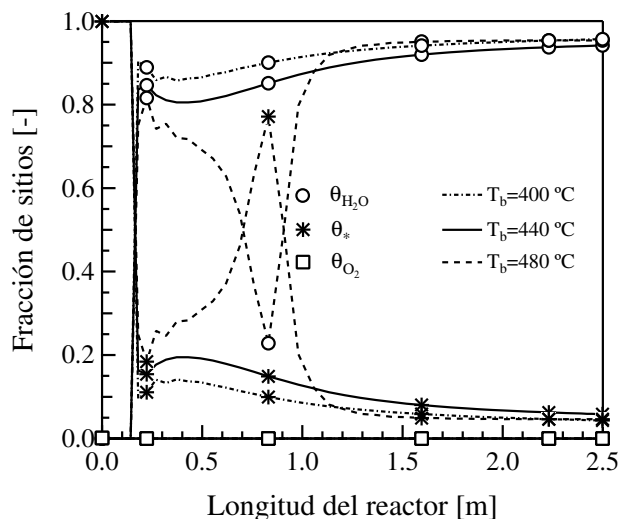
Finally, a brief analysis of the influence of the adsorption of both water and oxygen on catalytic reactor performance is presented. As observed in [Fig. 13](#), the catalyst surface is mainly occupied by water and vacancy sites, since the surface coverage of oxygen is found to be negligibly small along the reactor length, as elucidated from laboratory experiments in [Section 2.4](#). The reactions occurring on the MoVTaNbO catalytic formulation are a function of the surface coverage profiles. The relatively low fraction coverage of oxygen determines the product distribution along the reactor, revealing the selective role of the MoVTaNbO catalyst to produce





**Figure 12.** Reactor model predictions when ethane feed concentration is increased at different % mole in a ramp change with a  $T_b = 440$  °C and a  $Re_p = 1400$ : (a) Temperature profiles; (b) Conversion and yield profiles at 1% mole of ethane; (c) Conversion and yield profiles at 9% mole of ethane; (d) Conversion and yield profiles at 18% mole of ethane; (e) Conversion and yield profiles at 27% mole of ethane (For (b)–(e): (●)  $X_{C_2H_6}$ ; (□)  $X_{O_2}$ ; (○)  $Y_{C_2H_4}$ ; (■)  $Y_{H_2O}$ ; (▲)  $Y_{CO}$  and (△)  $Y_{CO_2}$ ).

ethylene out of ethane. Aside, the high fraction coverage of water leads to a negative effect on both type of reactions, those selective to produce ethylene and those selective to obtain  $\text{CO}_x$ . Therefore, water inhibits the oxidative dehydrogenation of ethane and total oxidations through its adsorption on MoVTeNbO sites. Thus, water seems to play an important role on this type of catalytic reaction, as documented for other catalytic partial oxidations of different hydrocarbons (Bettahar et al., 1996).



**Figure 13.** Fractional surface coverage along the reactor at differ bath temperatures with an inlet molar ratio  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$ .

#### 4.4. Conclusions

The implementation of a new catalytic material at industrial level requires the knowledge from the conceptual design of the reactor technology. Modeling has been the most reliable engineering tool to carry out the preliminary reactor design. In this regard, this work shows through modeling the catalytic performance of MoVTeNbO catalyst for ODH of ethane in a wall-cooled industrial-scale catalytic packed bed reactor presenting a low  $dt/dp$  ratio. To have confidence on model simulations, a proper determination of both kinetic parameters and heat transport parameters from independent experiments should be carefully carried out.

The simulations suggest that hydrodynamics is an essential aspect to be considered during the modeling of this type of reaction systems presenting a low  $d_t/d_p$ . Also, it is demonstrated that the election of the kinetic model is a key point for successful predictions of an industrial reactor. So the kinetic model should be developed under strict statistical and phenomenological

analysis. From the parametric sensitivity study, the coolant temperature and the ethane feed concentration are the main variables affecting ethane conversions and yield to ethylene. For instance, coolant temperatures larger than 440 °C and ethane feed concentration of 18% mole lead to hot spot magnitudes that could cause the damage to the MoVTeNbO structure. As observed from laboratory experiments, water formation affects conversion and selectivity, and catalyst is weakly oxidized along the reactor length, giving insights on the highly selectivity of the MoVTeNbO catalytic formulations. On the basis of the results obtained herein, the wall-cooled packed-bed reactor represents a promising alternative for petrochemical industry to carry out the ODH of ethane over a MoVTeNbO catalyst, which is highly selective to ethylene.

## 5. Conclusions

The increasing demand of ethylene has stimulated the industry and academia to the development of new process routes. In this sense, the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane is predicted to become an alternative process because of its intrinsic advantages. This reaction has been investigated throughly in the past years, however there has been no successful commercial application so far because of the limited ethylene yields. Thus, this thesis tries to answer the question if it is possible the industrial application of the oxidative dehydrogenation of ethane with the use of an adequate catalyst (MoVTeNbO) in a wall-cooled industrial-scale packed-bed reactor, from which the following conclusions were obtained.

- A series of kinetic models were developed to predict the behaviour of the MoVTeNbO catalyst, which were contrasted using physicochemical and statistical criteria in order to establish guidelines for modelling procedures facilitating catalytic reactor design. Although the five models reported, in general, physical meaningful parameters and consistent statistics, the ER model is found to exhibit the best capacity to reproduce the referred experimental information.
- A heat transport study without reaction was done for estimating the heat transport parameters: effective radial thermal conductivity  $k_{er}$  and wall heat transport coefficient  $h_w$ . An established procedure for estimating these heat transfer parameters was used which includes: the prediction of radial void fraction profiles; the use of pressure drop data

to calculate the impact of the viscous and inertial resistances, due to the packing, on the velocity profile; the prediction of velocity profiles through the Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer equation; and thereafter the estimation of the heat transport parameters. These parameters account implicitly for the relevant hydrodynamic phenomena in their estimated values, but it requires measurements of radial temperature profiles to obtain parameters with statistical significance; if these are not available, axial temperature profiles could be used giving least statistical significant parameters

- The viability of the ODH of ethane process at industrial scale was investigated by modeling to produce ethylene taking into account the kinetic effect and the impact of hydrodynamic phenomena in the reactor performance through the estimated heat transfer parameters. It was found that the coolant temperature and the ethane feed concentration are the main variables affecting ethane conversions and yield to ethylene. The results obtained herein showed that the wall-cooled packed-bed reactor represents a promising alternative for petrochemical industry to carry out the ODH of ethane over a MoVTeNbO catalyst, which is highly selective to ethylene.

Finally, notice that the model developed in this work, in general, and the modeling strategy based on laboratory and pilot plant experiments in absence of reaction, in particular, are potential tools to be used in future studies for the conceptual design and scale-up of industrial reactor system for the ODH of ethane on MoVTeNbO material.

[This page left intentionally blank]

# Introducción

## 1.1. Motivación

Actualmente, la demanda de energía así como la de materias primas para la industria parece ilimitada y ha ido en aumento en los últimos años. Sin embargo, debido a las obvias limitaciones relacionadas con la disponibilidad de petróleo, la industria está experimentando cambios considerables. Dentro de estos cambios, se ha puesto especial atención en el uso del gas natural no sólo como combustible sino también como materia prima, lo que ha generado una importante reestructuración en las industrias petroquímica y química. Asimismo, el gas natural se ha vuelto cada vez más importante como materia prima, ya que las reservas mundiales de gas natural parecen exceder a las de petróleo. Por lo tanto, el gas natural representa un gran reto para el siglo XXI, y a su vez una motivación para la comunidad científica que tiene como finalidad la sustitución del petróleo como materia prima. Uno de los principales objetivos es el desarrollo de tecnologías que transformen los principales componentes del gas natural (parafinas de  $C_1$  a  $C_4$ ) en productos químicos de importante valor agregado. Generalmente, la fabricación de algunos de los productos químicos más importantes, tales como polímeros, fibras sintéticas, elastómeros, detergentes y combustibles, se basa en el uso de moléculas que ofrecen un punto de ataque definido para dar lugar a reacciones selectivas, tales como los hidrocarburos insaturados. Dentro de estos hidrocarburos insaturados, el etileno se encuentra dentro de los más utilizados puesto que contiene un enlace doble carbono-carbono en su estructura que hace

que sea un compuesto muy reactivo utilizado habitualmente en reacciones de polimerización, oxidación, halogenación, alquilación, oligomerización, hidratación, hidroformilación, entre otras (Sundaram et al., 2010) para la formación de productos químicos de gran importancia en el mundo moderno (ver Fig. 1.1).

Conscientes de la importancia que tiene el etileno como materia prima para la industria petroquímica, se tiene un especial interés en su producción, ya que el crecimiento de su demanda mundial se encuentra entre un 2 y 3% por año. En 2014, la capacidad global de producción de etileno fue de más de 146 millones de toneladas por año, y las estimaciones sugieren que los suministros de etileno deben ser superiores a 160 millones de toneladas en 2020. Siendo los mayores productores Estados Unidos (28.12 millones de ton/año), China (13.78 millones de ton/año) y Arabia Saudita (13.15 millones de ton/año) posicionando a la industria nacional (México) muy por debajo de éstos con una producción de 0.99 millones de ton/año (Brelsford, 2014; Petróleos Mexicanos, 2014).

Hoy en día, el etileno se produce principalmente a través del craqueo térmico con vapor (pirólisis) de diversas corrientes de hidrocarburos, particularmente de gasóleo, nafta, gas licuado del petróleo (GLP) así como de gas natural, y en menor medida, a través de el craqueo catalítico de fluidos (FCC) a partir gasóleos. No obstante, a pesar de que estos procesos ya están bien establecidos y en cierta forma son procesos maduros en la producción de etileno, siguen existiendo algunas dificultades y limitaciones en el desarrollo de éstos. A este respecto, el craqueo térmico con vapor se lleva a cabo a altas temperaturas (entre 800 y 900 °C) siendo el proceso industrial que consume más energía en la industria química; la demanda total de energía es de 17-21 GJ/ton de etileno (a partir de etano) o de 26-31 GJ/ton de etileno (a partir de nafta), lo que genera aproximadamente el 70% del costos total de producción en el proceso. Debido a esta gran demanda de energía, inevitablemente se producen contaminantes significativos tales como CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, es decir, las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas en el proceso son aproximadamente de 180-200 millones de toneladas en todo el mundo; de 1.0-1.2 tCO<sub>2</sub>/t<sub>etileno</sub> (a partir de etano) y de 1.8-2.0 tCO<sub>2</sub>/t<sub>etileno</sub> (a partir de nafta) (Ren et al., 2006, 2008). Además, también se forman cantidades importantes de coque sobre la pared del reactor, por lo que se requiere parar periódicamente el reactor para eliminar el coque mediante la gasificación de vapor y aire, debido a que no es posible su eliminación mecánicamente. Por otra parte, pese a que el proceso de FCC se utiliza principalmente para la producción de gasolinas, también se produce etileno

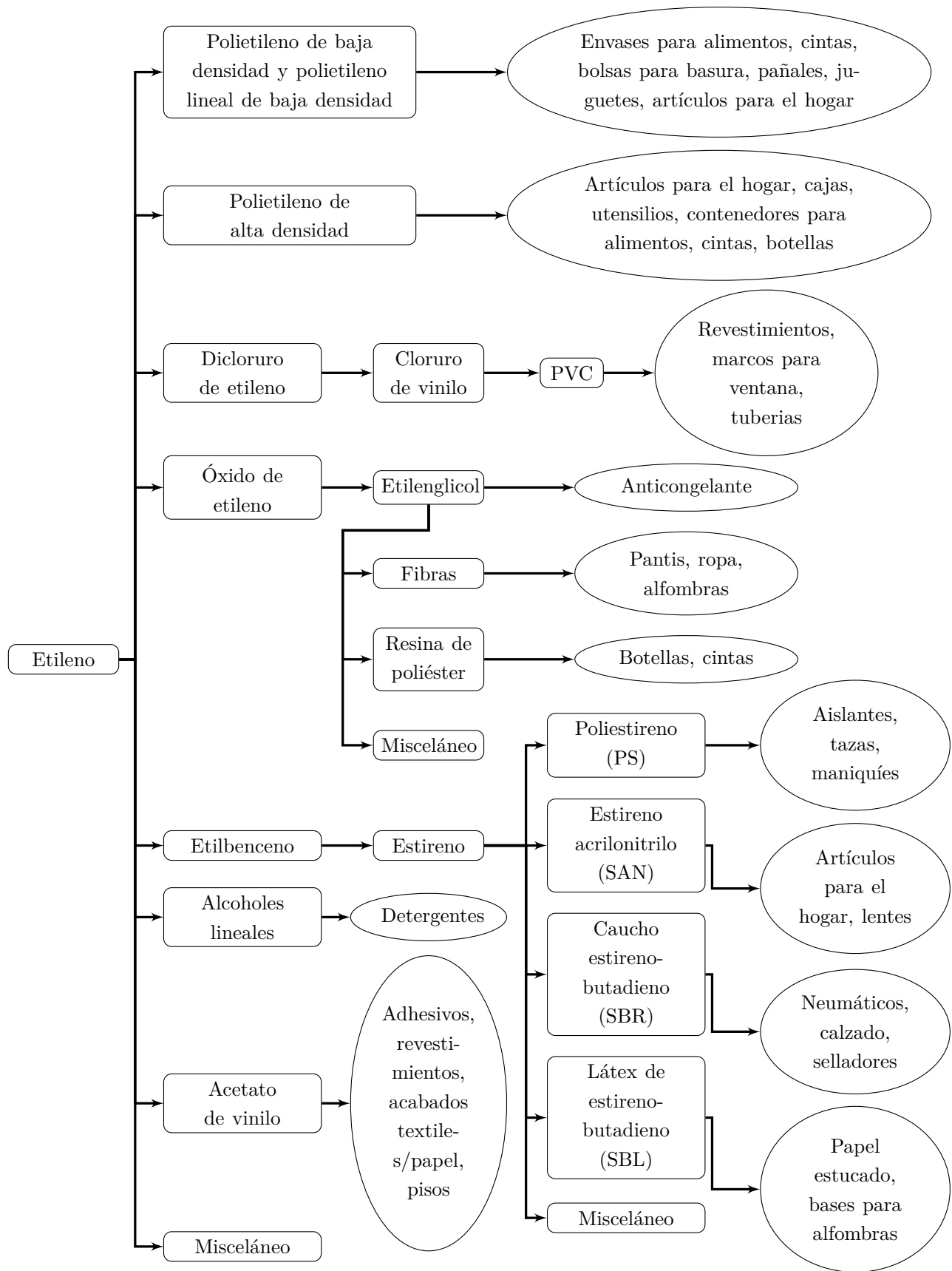
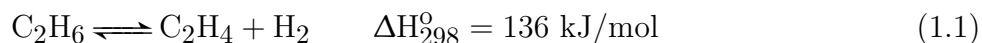


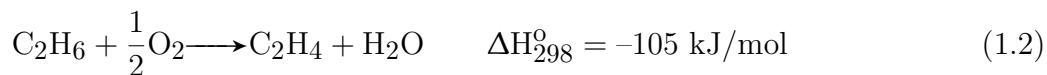
Figura 1.1. Diagrama de flujo de los productos derivados del etileno.



como subproducto. Sin embargo, el rendimiento de éste es, por lo general, entre el 1 y 2% (Ren et al., 2006). Además, a pesar de que la temperatura con la que operan los reactores de FCC (entre 500 y 600 °C) es menor que la de los reactores de craqueo térmico con vapor, aún se requiere de una aportación importante de energía (Van Mao, 2006). Cabe mencionar que debido al aumento recurrente en el precio del petróleo crudo y, en particular, a la disponibilidad de etano en el gas natural, se ha tenido un especial interés en la deshidrogenación catalítica de etano para la obtención de etileno. Sin embargo, aunque la deshidrogenación catalítica de parafinas se ha aplicado industrialmente desde los años 1930, existen dificultades inherentes y algunas limitaciones en el desarrollo de este proceso (Bhasin et al., 2001). Por ejemplo: i) limitaciones termodinámicas sobre la conversión y selectividad de la parafina; ii) existen reacciones secundarias, tales como en el proceso de craqueo térmico; iii) las reacciones son altamente endotérmicas (ver Ec. (1.1)) por lo que se llevan a cabo a temperaturas alrededor de los 800 °C, y por consecuencia, se deben suministrar grandes cantidades de calor; iv) se tiene formación de coque en el catalizador, requiriendo una regeneración frecuente (Blasco & Nieto, 1997; Cavani et al., 2007; Gärtner et al., 2013).



Tomando en cuenta las claras limitaciones que presentan los procesos actuales en la producción de etileno, es necesario el diseño de un nuevo proceso que haga frente a estas deficiencias industriales. Por consecuencia, en los últimos años se han investigado varias alternativas con la finalidad de complementar e incluso sustituir progresivamente los actuales procesos comerciales para la producción de etileno (Cavani & Trifirò, 1995; Chen et al., 2005; Zhang & Yu, 2013). Dentro de estas alternativas, la deshidrogenación oxidativa (DHO) catalítica de etano es, innegablemente, una de las opciones más prometedoras. Este proceso catalítico además de ser exotérmico (ver Ec. (1.2)) 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, haciendo al proceso muy atractivo desde el punto de vista ambiental y económico (Cavani et al., 2007). Además, la deposición de coque se reduce en gran medida debido a la presencia de oxígeno, que puede oxidar el coque para formar dióxido de carbono.



Como consecuencia, varios grupos de investigación en el mundo se han enfocado en el desarrollo de un nuevo proceso para la producción de etileno basado en la DHO de etano (Centi et al., 2001; Zimmermann & Walzl, 2009). No obstante, aún existen algunos retos que superar con la finalidad de comercializar el proceso catalítico de DHO de 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 (Cavani et al., 2007). Si bien ya se han propuesto una amplia gama de sistemas catalíticos (Bañares, 1999; Cavani & Trifirò, 1999; Grabowski, 2006; Heracleous & Lemonidou, 2006a; Heracleous et al., 2003; Klose et al., 2004; Lin et al., 2009; Liu et al., 2003; Martínez-Huerta et al., 2006; Morales & Lunsford, 1989; Thorsteinson et al., 1978; Zhao et al., 2010) todavía no se tiene una propuesta del reactor definitiva en virtud de que los materiales catalíticos siguen siendo sujetos de estudio. De hecho, se ha reportado que para que la DHO sea un proceso industrial factible desde un punto de vista económico, la selectividad de etileno debe ser superior a 90 % con una conversión de etano en un intervalo de 60 a 80 % a temperaturas inferiores a 500 °C (Bhasin, 2003; Sanfilippo & Miracca, 2006). A este respecto, uno de los catalizadores más prometedores para la DHO de etano es el óxido mixto multimetálico con base en Mo, V, Te y Nb (MoVTenbO) en vista de su alta conversión de etano y selectividad hacia etileno, el cual ha sido estudiado por varios grupos de investigación (Botella et al., 2004, 2005; Hatano & Kayo, 1991; López Nieto et al., 2002, 2008; Solsona et al., 2007; Valente et al., 2014b). Además, otro desafío importante en el proceso de DHO es la alta exotermicidad de las reacciones involucradas, principalmente las reacciones responsables de la formación de  $\text{CO}_x$  (CO y  $\text{CO}_2$ ) puesto que suelen ser entre 8 y 13 veces más exotérmicas que la producción de etileno a partir de etano. Lo cual implica inevitablemente que el diseño del reactor sea una labor compleja, donde el control adecuado de la temperatura de reacción es un factor clave para mantener niveles adecuados de selectividad, evitar productos no deseados e incluso una desactivación irreversible del catalizador.

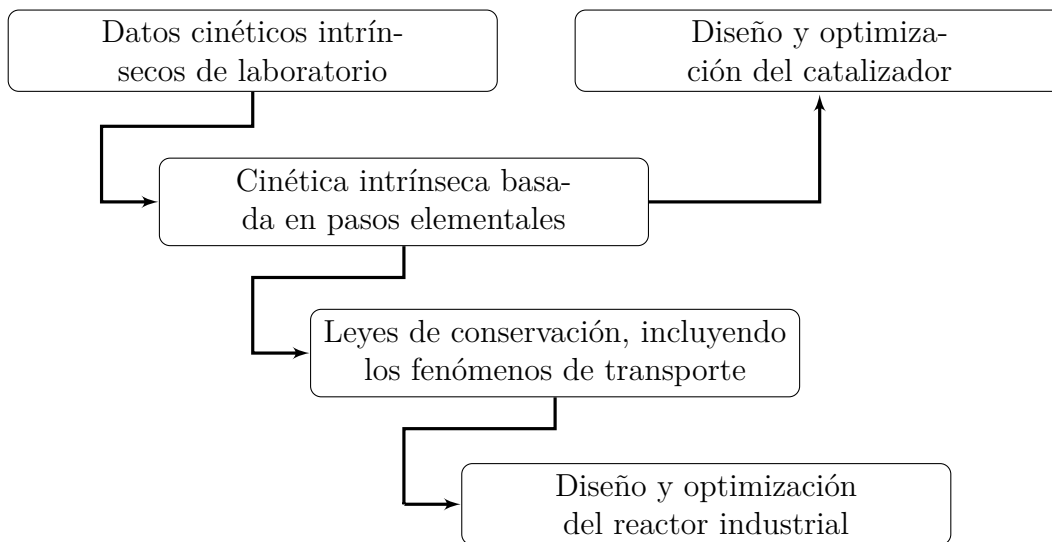
## 1.2. Planteamiento del problema

Habitualmente, el desarrollo de un nuevo proceso se “construye en torno al reactor catalítico”. En el caso de la DHO de etano, a pesar de que el concepto de reactor catalítico ha sido estudiado por varios investigadores en los últimos años (Al-Sherehy et al., 1998; Fattahi et al., 2013; Hamel et al., 2008; López et al., 2008; Rodriguez et al., 2009, 2010; Rodríguez et al., 2011; Skoufa et al., 2012), todavía no se logra atraer el interés de la industria debido al bajo rendimiento a etileno que se ha conseguido. Por lo que, la industria y la academia siguen centrando su investigación en el diseño de un reactor catalítico basado en la DHO de etano que haga frente a la creciente demanda de etileno y, al mismo tiempo, supere los inconvenientes de los procesos comerciales existentes descritos anteriormente.

Por lo general, las reacciones altamente exotérmicas se llevan a cabo en reactores industriales de lecho empacado con una relación de diámetro de tubo a partícula ( $d_t/d_p$ ) menor a 8. Esta clase de reactores se distingue por presentar gradientes de temperatura y concentración apreciables, y una alta sensibilidad a cambios pequeños en las condiciones de operación. Trabajos teóricos y experimentales en esta clase de reactores han tenido por objetivo desarrollar modelos para describir el comportamiento observado (Anastasov, 2002; Froment, 1967; Henda et al., 2008; López et al., 2008; van Welsenaere & Froment, 1970). Sin embargo, éstos no han sido exitosos debido a la gran complejidad que representa describir la fuerte interacción entre las reacciones altamente exotérmicas y el transporte de momento, masa y calor dentro del reactor. Esto se debe a dos problemas fundamentalmente; el primero está relacionado con la descripción inadecuada del transporte de calor en el lecho empacado (Castillo-Araiza et al., 2007; Nijemeisland & Dixon, 2001); el segundo se debe a la incertidumbre en la descripción de la cinética de reacción. A la fecha, las fallas más comunes en la predicción del comportamiento observado en el estado estacionario de esta clase de reactores son: i) el desarrollo de un modelo cinético que describa adecuadamente el comportamiento del material catalítico que se estudia; y ii) se omiten los perfiles de velocidad y su efecto en la transferencia de calor con y en ausencia de reacción.

Para llevar a cabo el diseño de un reactor catalítico industrial mediante modelado se necesita información acerca de: i) la cinética de las reacciones catalíticas involucradas en el proceso y ii) el transporte de momento, calor y masa en ausencia de reacción en el reactor industrial. Por

lo tanto, los primeros pasos para el desarrollo de un reactor industrial son el estudio cinético experimental intrínseco de un material catalítico selectivo a la formación del producto deseado, la propuesta de un mecanismo de reacción que describa las reacciones involucradas en la superficie del catalizador y el desarrollo de un modelo cinético que describa adecuadamente las observaciones, ver Fig. 1.2 (Marin et al., 2000). Posteriormente, es necesario el estudio de los fenómenos de transporte a nivel de reactor industrial mediante observaciones de caídas de presión en el sistema para caracterizar y describir el transporte de momento junto con observaciones de transferencia de calor en ausencia de reacción para estimar los parámetros de transporte de calor correspondientes,  $h_w$  y  $k_{er}$ , que a su vez permitan la descripción de los perfiles de velocidad y su interacción con los procesos de transporte de calor en ausencia de reacción. Finalmente, la cinética intrínseca utilizando un catalizador apropiado se combina con el modelo de reactor representado mediante las leyes de conservación pertinentes para diseñar el reactor industrial. Este enfoque puede permitir superar en tiempo y costos el escalamiento a través de reactores a escala de banco y plantas piloto.



**Figura 1.2.** Desarrollo de procesos catalíticos a partir de experimentos de laboratorio.

Con base en lo expuesto anteriormente, en esta propuesta de investigación doctoral se utiliza el modelado como herramienta para describir el comportamiento de un catalizador óxido mixto multimetálico con base en Mo, V, Te y Nb durante la DHO de etano a etileno en un reactor de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  a escala industrial, que opera de manera no isotérmica y no adiabática. Para esto, se desarrollará un modelo cinético que describa adecuadamente los

resultados experimentales a nivel laboratorio. Este modelo cinético se acoplará al modelo del reactor que considera los distintos fenómenos de transferencia de momento, calor y masa. De manera general, el proyecto de investigación se divide en 5 capítulos, los cuales se describen brevemente en la Sección 1.5.

### 1.3. Hipótesis

La DHO de etano es una alternativa para la producción de etileno que pueden presentar mejoras de eficiencia energética en comparación con las tecnologías existentes, actualmente se cuenta con un catalizador multimetálico (MoVTeNbO) que a nivel laboratorio ha mostrado selectividades y conversiones que resultan atractivas para explorar su comportamiento en un reactor a nivel industrial. Por lo tanto, la hipótesis de este trabajo de investigación es: *“la construcción de un modelo detallado que acople los fenómenos cinéticos de la DHO de etano sobre este catalizador multimetálico con los fenómenos de transporte de momento, calor y masa que ocurren en un reactor industrial de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  que opera de manera no isotérmica y no adiabática, permitirá evaluar con alta confiabilidad si esta reacción altamente exotérmica puede llevarse a cabo en este sistema de reacción”.*

### 1.4. Objetivos

#### 1.4.1. General

Describir el comportamiento de la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno sobre un catalizador multimetálico (MoVTeNbO), que trabaja con un amplio intervalo de selectividades y conversiones, en un reactor catalítico de lecho empacado.

#### 1.4.2. Particulares

- Desarrollar un modelo cinético para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno en un catalizador multimetálico (MoVTeNbO).
- Describir la hidrodinámica y el transporte de calor en ausencia de reacción estimando los parámetros de transporte de calor,  $h_w$  y  $k_{er}$  en el reactor de lecho empacado.

- Modelar el comportamiento en el interior del reactor de lecho empacado considerando el efecto de los fenómenos cinéticos y de transferencia de momento, calor y masa en la selectividad y producción de etileno.

## 1.5. Organización de la tesis

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

- **Capítulo 1:** En este capítulo presenta una introducción general, en la que se destaca la importancia que tiene el etileno en la industria petroquímica así como los procesos actuales que se utilizan para producir esta importante materia prima. A su vez, también se presenta a la DHO de etano como una alternativa para producir etileno y se establece la estrategia de modelado que se utilizará para estudiar el comportamiento del catalizador MoVTaNbO en un reactor industrial de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ .
- **Capítulo 2:** Este capítulo trata acerca de la cinética de la reacción de DHO de etano a etileno sobre un óxido mixto MoVTaNb. Se describen los procedimientos experimentales así como el análisis de los productos de reacción. Se desarrollan varios modelos cinéticos basados en diferentes mecanismos, e.g. Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, Eley-Readel, Mars-van Krevelen, y combinaciones de éstos para describir la DHO de etano. Finalmente, se emplean criterios físico-químicos y estadísticos para contrastar los modelos y determinar el mejor modelo que describa los resultados experimentales a nivel laboratorio.
- **Capítulo 3:** Este capítulo comienza con el estudio hidrodinámico en el lecho empacado a nivel industrial en ausencia de reacción. Se estudia el efecto del perfil de fracción vacía y la caída de presión incorporando los fenómenos inerciales y viscosos en la predicción de los campos de velocidad. En la segunda parte del 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,  $h_w$ , y  $k_{er}$  considerando el efecto de la hidrodinámica, los cuales son utilizados en la simulación del reactor.
- **Capítulo 4:** Este capítulo trata sobre el modelado de un reactor industrial de lecho

empacado 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.

# Cinética química de la deshidrogenación oxidativa de etano

## Resumen

*En este capítulo se investigó la cinética de la DHO de etano a etileno sobre un óxido mixto multimetálico (MoVTeNbO). Los experimentos se realizaron con una mezcla de etano, oxígeno y nitrógeno a temperaturas de 400–480 °C, presiones parciales de oxígeno y etano de 5.0–24.2 kPa, y un espacio-velocidad de 10–140 g<sub>cat</sub> h/mol<sub>etano</sub>. La selectividad de etileno varía de 76–96 %, para un intervalo de conversión de etano del 17–85 %. Para el conjunto de experimentos alimentando etileno en lugar de etano a 440 °C, la conversión de etileno varía de 3–14 % y los únicos productos de reacción son CO<sub>x</sub>, siendo el CO la especie dominante con una selectividad del 73–79 %. Se desarrollaron modelos cinéticos con base en los formalismos de LHHW, ER, MvK para describir la DHO. Se emplearon criterios físico-químicos y estadísticos para contrastar el rendimiento de estos modelos. La cinética de ER exhibe la mejor capacidad de representar las observaciones, siendo un modelo potencial para el diseño conceptual del reactor. Los parámetros cinéticos indican: (i) la formación de etileno es la reacción que requiere menor energía de activación; (ii) las oxidaciones totales a partir de etano son las reacciones que demandan las mayores energías de activación; (iii) las velocidades de reacción son afectadas débilmente por la presión parcial de oxígeno; y (iv) el agua es el componente con mayor afinidad para ser adsorbido en los sitios activos afectando negativamente a las velocidades de reacción.*



## 2.1. Introducción

El diseño de reactores químicos se basa principalmente en las leyes de la cinética química, por lo que, la cinética química es parte fundamental en el desarrollo de procesos en general, especialmente para el desarrollo de *procesos catalíticos* (Froment & Bischoff, 1990). En este sentido, es esencial conocer la velocidad de una reacción catalítica y su selectividad como una función de las condiciones del proceso y las concentraciones de los reactivos para la aplicación del catalizador en un reactor a escala industrial. Es decir, se requiere que la cinética de la reacción se represente mediante una expresión matemática que se pueda utilizar de manera fiable para representar los datos de laboratorio y a escala piloto en el diseño de una unidad a escala industrial. Es importante resaltar la importancia que tiene la cinética de una reacción, ya que la velocidad y la selectividad de una reacción determinan el tamaño del reactor catalítico para una producción deseada. De hecho, sin un medio fiable para predecir la velocidad de reacción, el diseño del reactor puede ser especulativo, lo que genera varios efectos que pueden surgir a partir de esta incertidumbre. Por ejemplo, sin una cinética confiable no es posible evaluar las reacciones secundarias y los efectos dinámicos que se pueden producir en el reactor, lo cual es un paso crítico en la evaluación de la seguridad operacional y el impacto ambiental de una unidad de producción de compuestos químicos (Berger et al., 2001).

Teniendo en cuenta que la cinética de reacción es un punto clave, y en vista de que la producción de etileno a través de la DHO de etano a escala comercial sigue siendo un desafío tanto para la industria como para la academia, varios investigadores se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores con propiedades adecuadas para producir etileno selectivamente y minimizar la formación de  $\text{CO}_x$ . De hecho, el sistema catalítico con base en Mo, V, Te y Nb (MoVTeNbO) es un material novedoso de alta eficiencia para la DHO de etano que presenta valores altos de selectividad hacia etileno ( $>90\%$ ) a niveles de conversión de etano ca. 60% (Botella et al., 2004; López Nieto et al., 2002; Valente et al., 2014b). Por lo tanto, previendo una posible aplicación en el futuro de este material en el diseño conceptual de un reactor catalítico, es necesario el desarrollo de su propia cinética. En este sentido, existen varios trabajos que abordan aspectos cinéticos relacionados con la DHO de etano (Argyle et al., 2002; Gaab et al., 2007; Grabowski & Słoczyński, 2005; Heracleous & Lemonidou, 2006b; Kao et al., 1994; Klose et al., 2004; Le Bars et al., 1992; Linke et al., 2002b; Oyama et al., 1990; Rahman et al.,

2010; Thorsteinson et al., 1978; Valente et al., 2014b). Algunos de estos trabajos se basan en modelos empíricos del tipo Ley de Potencias (LP) (Heracleous & Lemonidou, 2006b; Valente et al., 2014b), mientras que otros se basan en mecanismos macroscópicos del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (Argyle et al., 2002; Gaab et al., 2007; Kao et al., 1994; Linke et al., 2002b; Oyama et al., 1990), Eley-Rideal (ER) (Grabowski & Słoczyński, 2005; Rahman et al., 2010), Mars-van Krevelen (MvK) (Heracleous & Lemonidou, 2006b; Le Bars et al., 1992) e incluso en una combinación de MvK y LHHW (MvK-LHHW) (Klose et al., 2004). Sin embargo, a pesar de que todos estos modelos son específicos para cada catalizador y no consideran pasos elementales, se pueden deducir algunos aspectos sobre el mecanismo de la DHO de etano. De hecho, en relación con las cuestiones mecanísticas, aún no existe unanimidad sobre el mecanismo macroscópico implicado en la DHO de etano (Argyle et al., 2002; Gaab et al., 2007; Grabowski & Słoczyński, 2005; Heracleous & Lemonidou, 2006b; Kao et al., 1994; Klose et al., 2004; Le Bars et al., 1992; Linke et al., 2002b; Oyama et al., 1990; Rahman et al., 2010; Thorsteinson et al., 1978; Valente et al., 2014b). Por lo que la discusión se ha centrado principalmente en definir el “tipo de oxígeno” que es responsable en la DHO de etano, es decir, si el que participa en la reacción es el oxígeno de la red del catalizador o el oxígeno superficial adsorbido de la fase gaseosa en el sitio activo. Además, sigue estando en debate si el etano que se alimenta reacciona desde la fase gaseosa o como una especie adsorbida sobre la superficie del catalizador, y también si los productos de reacción tienen una influencia en el rendimiento del catalizador.

Con base en lo reportado por Oyama et al. (1990) respecto a la cinética del tipo LHHW sobre un catalizador de  $V_2O_5/SiO_2$ , se concluye que el agua tiene una fuerte influencia en la velocidad de formación del etileno y que las especies oxigenadas contribuyen sustancialmente a la formación de óxidos de carbono. Otro trabajo reporta una cinética también del tipo LHHW sobre un catalizador  $VO_x/c-Al_2O_3$  en ausencia de oxígeno en fase gas (Al-Ghamdi et al., 2013) demostrando que ocurre la adsorción competitiva de etano, etileno y óxidos de carbono, lo cual tiene un efecto positivo en la formación de sitios activos y selectivos hacia etileno. Por otra parte, un formalismo del tipo ER, el cual considera que el etano en fase gas reacciona con el oxígeno adsorbido en un catalizador  $V_2O_5/SiO_2$  dopado con potasio (Grabowski & Słoczyński, 2005), sugiere que el agua adsorbida en la superficie del catalizador tiene un impacto negativo tanto en la conversión de etano como en la selectividad hacia etileno. Del mismo modo, la cinética

del tipo MvK sobre un óxido mixto de Ni-Nb ([Heracleous & Lemonidou, 2006b](#)) sugiere que el oxígeno de la red del catalizador produce dos tipos de sitios activos, uno que es responsable de la formación de etileno junto con las oxidaciones totales a partir de etileno, y el otro que es responsable de las oxidaciones totales a partir de etano. Por último, una combinación de formalismos del tipo MvK-LHHW sobre un catalizador de  $\text{VO}_x/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  propuesta por [Klose et al. \(2004\)](#) indica que el mecanismo de MvK domina la formación de etileno, mientras que las oxidaciones totales de etano y etileno se producen de acuerdo con un mecanismo del tipo LHHW.

El propósito de este capítulo es, por lo tanto, desarrollar una serie de modelos cinéticos basados en diferentes formalismos, e.g. LHHW, ER, MvK y combinaciones de éstos para describir la reacción catalítica de DHO de etano sobre el catalizador MoVTeNbO. Los modelos cinéticos son novedosos, ya que caracterizan el comportamiento de un catalizador altamente activo y selectivo hacia etileno para la reacción antes mencionada. Los parámetros asociados a los modelos cinéticos se obtienen a través de una regresión de datos experimentales no isotérmicos en estado estacionario los cuales se realizaron en un reactor de lecho fijo a escala laboratorio. Se consideran criterios tanto físico-químicos como estadísticos para evaluar los modelos desarrollados y seleccionar el más adecuado. Además de obtener ecuaciones de velocidad de reacción que se pueden utilizar fácilmente para el diseño del reactor y escalamiento, la combinación de datos experimentales junto con la información cinética puede contribuir a una mejor comprensión del mecanismo macroscópico involucrado en la DHO de etano.

## 2.2. Procedimientos experimentales

### 2.2.1. Catalizador

Los catalizadores MoVTeNbO han recibido mucha atención en la literatura debido a su actividad/selectividad que presentan para la reacción de DHO de etano (ver detalles en el [Apéndice A](#)). Por lo tanto, el catalizador que se utiliza en este trabajo consiste en un óxido mixto multimetálico que contiene Mo, V, Te y Nb con una relación atómica nominal de Mo:V:Te:Nb igual a 1:0.24:0.24:0.18. El procedimiento de preparación consiste en una serie de pasos que brevemente se describen a continuación: (i) se preparó una solución acuosa a 80 °C agitándose

continuamente, la cual contiene hepta-molibdato de amonio tetra-hidratado (Merck, 99 %), ácido telúrico (Aldrich, 98 %), y meta-vanadato de amonio (Sigma-Aldrich, 99,5 %); (ii) por separado se preparó una segunda solución acuosa a 80 °C que contiene oxalato de niobio (ABCR Lab. 99 %) y ácido oxálico (Aldrich, 98 %). Posteriormente, la solución de la etapa (ii) se añadió a la solución de la etapa (i) manteniendo una agitación constante para producir una suspensión, que después se enfrió a temperatura ambiente. Una vez enfriada, el pH de la suspensión se ajustó a 2.5 con la adición de ácido nítrico 1 M. La suspensión acidificada se colocó posteriormente en un evaporador rotatorio a 50 °C y 27 kPa para eliminar el agua gradualmente. El polvo resultante se secó durante la noche a 100 °C y finalmente se activó mediante un tratamiento térmico a 600 °C durante 2 h bajo un flujo de nitrógeno. Algunos detalles adicionales sobre el procedimiento de preparación del catalizador, así como algunas propiedades fisicoquímicas del sólido resultante ya han sido reportado anteriormente ([Valente et al., 2014b](#)).

## 2.2.2. Experimentos cinéticos

### 2.2.2.1. Equipo experimental

La representación esquemática del equipo experimental que se utilizó para la evaluación del catalizador se muestra en la [Fig. 2.1](#). Los gases de alimentación se suministran al reactor mediante cilindros a presión, los cuales tienen instalado un regulador de dos vías utilizado para monitorear la presión interna del cilindro y para ajustar/visualizar la presión de salida a proceso. Se pueden alimentar hasta seis gases de proceso incluyendo los reactivos para la reacción como es el caso del etano/etileno ( $C_2$ ), oxígeno ( $O_2$ ) y aire, inertes como es el caso del nitrógeno ( $N_2$ ) y el Helio (He), además de Hidrógeno ( $H_2$ ). Sin embargo, en cada experimento sólo se trabajó con tres gases ( $C_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$ ). Los flujos de alimentación se regulan mediante controladores individuales de flujo másico (MFC) Brooks Mod. 5850i. Durante los experimentos, todas las líneas de proceso se calentaron entre 120 y 140 °C con el uso de cintas de calentamiento, con lo cual los gases de reacción se precalientan antes de llegar a la zona de reacción y, posteriormente, los productos de reacción se conservan en fase gas en su trayecto hacia la sección de análisis. Los controladores de flujo másico y las temperaturas (líneas de proceso y el horno del reactor) son controlados en forma automática mediante un software Honeywell instalado en una estación de trabajo Dell Precision T1500 (procesador Intel R Core TM i5 CPU 750 a 2.67 GHz y 4.0 GB



en RAM con Windows Vista como sistema operativo). La reacción de etano a etileno mediante la DHO se realizó en un reactor tubular de cuarzo empacado con catalizador y un diámetro interno de  $1.0 \times 10^{-2}$  m y una longitud de  $4.0 \times 10^{-2}$  m, el reactor opera en modo isotérmico y a presión atmosférica (ca. 80 kPa). El reactor dispone en su interior de una placa porosa colocada aproximadamente a media altura, perpendicular al eje longitudinal del reactor. Esta placa sirve como soporte del lecho catalítico, ya que su tamaño de poro es lo suficientemente pequeño como para impedir el paso de sólido, permitiendo el paso de la mezcla gaseosa de reactivos y productos de reacción. Para ajustar la temperatura de reacción al valor deseado, el reactor se introduce en un horno de calentamiento, el cual se calienta mediante resistencias hasta temperaturas que pueden alcanzar los 650 °C.

#### 2.2.2.2. Condiciones de reacción

Todas las pruebas catalíticas se realizaron sobre un lecho con 0.60 g de catalizador, con un tamaño promedio de partícula de 150  $\mu\text{m}$ . Los experimentos se realizaron alimentando al reactor una mezcla de etano (o etileno), oxígeno y nitrógeno con una composición que varía dependiendo del experimento. Con la finalidad de obtener los datos requeridos para desarrollar los modelos cinéticos antes mencionados, se realizaron tres conjuntos de experimentos en una amplia gama de condiciones de operación. En el primer conjunto se varió la temperatura en un intervalo de 400 a 480 °C y el espacio velocidad ( $W_{\text{cat}}/F_{\text{etano,o}}$ ) en un intervalo de 23 a 70  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ , manteniendo constante la presión parcial de entrada de etano, oxígeno y nitrógeno en 7.0, 5.5, y 65.5 kPa, respectivamente. El segundo conjunto de experimentos se realizó a 440 °C variando la presión parcial de entrada de etano ( $p_{\text{etano}}^0$ ) manteniendo la presión parcial de entrada de oxígeno ( $p_{\text{oxígeno}}^0$ ) constante, y viceversa; por lo tanto, la presión parcial de entrada de cada reactivo abarcó desde 5.1 kPa hasta 22.3 kPa dando como resultado un  $W_{\text{cat}}/F_{\text{etano,o}}$  de 10 a 140  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ . El tercer conjunto de experimentos se llevó a cabo alimentando etileno en lugar de etano a las mismas condiciones de operación que se utilizaron en el segundo conjunto de experimentos. Finalmente, se realizaron un par de experimentos en ausencia de catalizador a las condiciones más severas, en las cuales se observó la ausencia de conversión tanto de etano como de etileno. En la [Tabla 2.1](#) se resumen las condiciones experimentales y los intervalos de conversión obtenidos en los ensayos experimentales.

**Tabla 2.1.** Intervalo de condiciones de operación de los experimentos de la DHO de etano en estado estacionario.

Condición de operación	Unidades	Intervalo
P <sub>etano,o</sub>	kPa	5–22
P <sub>etileno,o</sub>	kPa	5–22
P <sub>oxígeno,o</sub>	kPa	5–22
$\gamma_{\text{etano}} = y_{\text{oxígeno,o}}/y_{\text{etano,o}}$	mol <sub>oxígeno,o</sub> /mol <sub>etano,o</sub>	0.5–2.0
$\gamma_{\text{etileno}} = y_{\text{oxígeno,o}}/y_{\text{etileno,o}}$	mol <sub>oxígeno,o</sub> /mol <sub>etileno,o</sub>	0.5–2.0
$W_{\text{cat}}/F_{\text{etano,o}}$	(g <sub>cat</sub> h)/mol <sub>etano,o</sub>	10–140
$W_{\text{cat}}/F_{\text{etileno,o}}$	(g <sub>cat</sub> h)/mol <sub>etileno,o</sub>	10–130
T	°C	400–480
X <sub>etano</sub>	mol <sub>etano</sub> /mol <sub>etano,o</sub>	0.17–0.85
X <sub>etileno</sub>	mol <sub>etileno</sub> /mol <sub>etileno,o</sub>	0.03–0.14

### 2.2.2.3. Evaluación de las limitaciones al transporte

En la aplicación de catalizadores sólidos es necesario considerar los fenómenos de transporte involucrados durante la reacción. Ya que éstos pueden limitar el transporte de calor y masa intra e inter-partícula afectando la velocidad de la reacción. Si la velocidad de transporte de masa es lenta comparada con la velocidad de reacción, los gradientes de concentración pueden aparecer en la capa laminar que rodea al catalizador, así como en el interior de los poros del catalizador. Por consiguiente, se observa una disminución en la velocidad de reacción, y la evaluación cinética proporciona únicamente parámetros aparentes. En el caso de reacciones altamente exotérmicas, el impacto de las resistencias a la transferencia de calor pueden influir en el rendimiento catalítico por la formación de gradientes de temperatura intra-partícula. Por lo tanto, para obtener datos que representen una cinética intrínseca, es importante llevar a cabo los experimentos cinéticos bajo condiciones donde las resistencias al transporte de masa y calor sean despreciables. Las condiciones que deben considerarse para el desempeño adecuado de un experimento cinético para obtener velocidades de reacción intrínsecas son: isothermicidad en el reactor, flujo ideal (pistón) y ausencia de gradientes de concentración y temperatura inter e intrapartícula. Existen algunos criterios experimentales que se utilizan para confirmar la ausencia de las resistencias a la transferencia de calor y masa en la partícula y en el reactor (ver [Apéndice B](#)). En general estos criterios experimentales se han relacionado con la magnitud

de ciertos números adimensionales. Por ejemplo, el número de Carberry para la transferencia externa de masa, el número de Wheeler-Weisz para la difusión interna de masa, y los números Prater para el transporte de calor inter e intra-partícula.

Algunos de los parámetros básicos que se utilizaron para evaluar los criterios mencionados fueron los siguientes: longitud del lecho del catalizador de  $8.5 \times 10^{-3}$  m; fracción vacía del lecho de  $0.3 \text{ m}_f^3/\text{m}_r^3$ ; coeficiente de difusión efectivo de  $2.75 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ; tortuosidad del catalizador  $5.0 \text{ m}/\text{m}$ ; velocidad de reacción del etano de  $3.44 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$ ; temperatura de reacción de  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ , conversión de etano de  $0.85 \text{ mol}/\text{mol}$ ; y la energía de activación para la deshidrogenación oxidativa de etano igual a  $90.0 \text{ kJ}/\text{mol}$ . En la [Tabla 2.2](#) se muestra un resumen de los criterios cinéticos evaluados para un experimento realizado a las condiciones más severas, es decir, las que conducen a la máxima velocidad de reacción de etano, lo que indica que todas las observaciones experimentales se obtuvieron bajo condiciones de flujo pistón y en ausencia de las resistencias tanto internas como externas a la transferencia de calor y masa.

**Tabla 2.2.** Criterios para régimen de flujo pistón y gradientes de concentración y temperatura despreciables.

Criterio	Forma matemática (A < B)	A	B	
1a	Suposición de flujo pistón	$8 < \frac{d_t}{d_p}$	8.0	66
1b	Suposición de flujo pistón	$\frac{8}{B_o} \ln \frac{1}{1-X_{\text{C}_2\text{H}_6}} < \frac{L}{d_p}$	8.0	56
2	Caida de presión	$\frac{0.15(1-\epsilon)^2 \mu_f u_0 L}{\epsilon^3 d_p^2} + \frac{0.00175(1-\epsilon) \rho_f u_0^2 L}{\epsilon^3 d_p^2} < \frac{0.2 p_{\text{tot}}}{m}$	48	95
3	Transporte de masa externo	$\frac{r_{\text{obs}}}{k_g a_v C_{\text{C}_2\text{H}_6}} < \frac{0.05}{m}$	$3.1 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-2}$
4	Transporte de masa interno	$\frac{r_{\text{obs}}}{D_{\text{eff}_{\text{C}_2\text{H}_6}} C_{\text{C}_2\text{H}_6}} \left( \frac{d_p}{6} \right)^2 < \frac{1}{12m}$	$3.3 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-2}$
5	Transporte de calor externo	$\frac{r_{\text{obs}}(-\Delta H_r) d_p}{6 \alpha_p} < \frac{0.05 RT^2}{E_A}$	0.017	2.35
6	Transporte de calor interno	$\frac{r_{\text{obs}}(-\Delta H_r) d_p^2}{60 \lambda_p} < \frac{0.05 RT^2}{E_A}$	$1.23 \times 10^{-3}$	2.35
7	Transporte de calor radial	$\frac{r_{\text{obs}}(-\Delta H_r)(1-\epsilon)(1-b) d_t^2}{k_{er}} < \frac{0.05 RT_w^2}{E_A}$	1.3	2.35

#### 2.2.2.4. Análisis de los productos de reacción

Para el análisis correspondiente al effluente del reactor se utiliza un cromatografo de gases (GC), marca Agilent Tech. modelo 7890A y está equipado con un arreglo de tres columnas y dos detectores (un detector de conductividad térmica (TCD) en el cual se detectan no hidrocarburos y un segundo detector de ionización de llama (FID) en el cual se detectan hidrocarburos). Las



columnas son de tipo capilar tipo HP Plot Q con dimensiones de  $30\text{m} \times 530\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ , tamiz molecular de  $30\text{m} \times 530\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  y una HP alúmina Plot de  $30\text{m} \times 530\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ . La operación del GC requiere del uso de cuatro gases, a saber, Helio, Hidrógeno y Helio, todos con calidad UAP (99.999 %vol), además de Aire extra-seco. El GC está controlado por una estación de trabajo llamada Chemstation el cual está instalado en otra estación de trabajo HP Compaq 8000 Elite SFF PC (procesador Inter R Core TM 2 Duo CPU E8500 a 3.16 GHz y 2.0 GB en RAM con Windows 7 Professional como sistema operativo) independiente a la que controla la unidad de micro-reacción.

Los flujos a la salida del reactor se determinan utilizando el método del estándar interno (e.i.), sin la necesidad de cuantificarlos directamente mediante controladores de flujo másico. Este método necesita conocer tanto los flujos a la entrada del reactor como la composición del estándar interno en la salida del efuente, la cual se obtiene a través de un análisis cromatográfico. Por lo tanto, el flujo molar en el efuente del reactor de un componente  $i$  se puede calcular mediante el uso de la Ec. (2.1). Esta ecuación requiere de las áreas medidas durante el análisis del efuente del reactor, así como sus factores de calibración correspondientes:

$$F_n = \frac{F_{e.i.} M_{e.i.}}{A_{e.i.} d_{e.i.}} \times \frac{A_n d_n}{M_n} \quad (2.1)$$

donde  $F_{e.i.}$  es el flujo molar del estándar interno,  $F_n$  es el flujo molar del componente  $n$  en el efuente del reactor,  $A_n$  es el área cromatográfica del componente  $n$  en el efuente del reactor,  $A_{e.i.}$  es el área cromatográfica del estándar interno,  $d_{e.i.}$  es el factor de calibración del estándar interno y es el  $d_n$  es el factor de calibración del componente  $n$ . Una vez que los flujos molares en el efuente del reactor se calculan, se realiza un balance de carbono con la finalidad de evaluar la calidad del experimento en términos de la masa de recuperación. Este balance de carbono, % C, se calcula por medio de la Ec. (2.2):

$$\%C = \frac{\sum_{n=1}^{n_f} n_n F_n}{\sum_{k=1}^{n_o} n_k F_k^o} \times 100 \% \quad (2.2)$$

donde  $F_n$  es el flujo molar del componente  $n$  en el efuente del reactor,  $F_k^o$  es flujo molar del componente  $k$  alimentado en el reactor,  $n_k$  es el número de átomos de carbono del componente  $k$

alimentado en el reactor,  $n_n$  es el número de átomos de carbono del componente  $n$  en el efluente del reactor,  $n_o$  es el número de componentes alimentados,  $n_f$  es el número de componentes en el efluente del reactor.

Una vez calculados los flujos molares en el efluente del reactor y los balances de carbono con valores oscilando entre 98–102 %. Se define la conversión de los hidrocarburos (etano o etileno) como el número de moles de hidrocarburo reaccionados por el número de moles de hidrocarburo alimentados conforme la Ec. (2.3). A su vez, la selectividad se define como el número de moles producidos del componente  $n$  por el número de moles de etano reaccionados de acuerdo con la Ec. (2.4).

$$X_{\text{HC}} = \frac{F_{\text{HC,in}} - F_{\text{HC,out}}}{F_{\text{HC,in}}} \times 100 \% \quad (2.3)$$

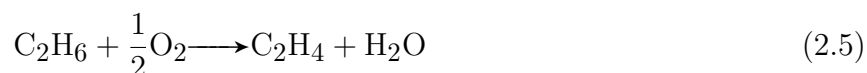
$$S_n = \frac{F_n C}{2(F_{\text{HC,in}} - F_{\text{HC,out}})} \times 100 \% \quad (2.4)$$

donde  $F_{\text{HC}}$  es el flujo molar del hidrocarburo utilizado como reactivo,  $F_n$  es el flujo molar del producto  $n$  y  $C$  es el número de carbonos de la especie  $n$ .

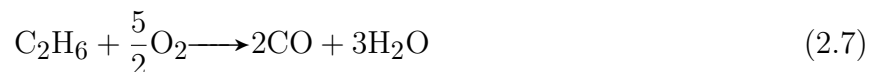
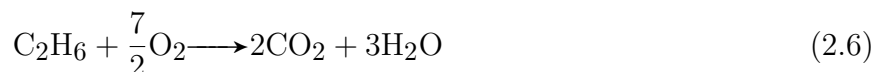
### 2.3. Modelado cinético

El modelado de la cinética de una reacción permite describir mediante un mecanismo de reacción la velocidad a la que ésta se produce. Sin embargo, para el caso de la DHO de etano, el mecanismo de reacción sobre óxidos multimetálicos sigue siendo sujeto de estudio debido a que existen reacciones paralelas que conducen a productos no deseados además de depender del catalizador empleado. Con base en esto, se propone una serie de modelos para la DHO de etano sobre un novedoso catalizador de MoVTeNbO a partir de los resultados observados experimentalmente. Es decir, se consideran reacciones paralelas y consecutivas en las cuales sólo se incluyen las especies detectadas por el GC (etano, etileno, monóxido de carbono y dióxido de carbono). A este respecto:

El etileno se produce a partir de deshidrogenación oxidativa de etano ( $r_1$ ):



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



El etileno también reacciona para formar  $\text{CO}_2$  ( $r_4$ ) y/o  $\text{CO}$  ( $r_5$ ):



Considerando el esquema de reacción propuesto en las Ecs. (2.5)–(2.9), se desarrollaron cinco modelos cinéticos basados en diferentes enfoques mecanísticos para caracterizar la DHO de etano sobre el catalizador MoVTeNbO. Específicamente, el primer modelo se basa en un formalismo LHHW, el segundo modelo considera un formalismo ER, el tercer modelo está soportado en un formalismo MvK, mientras que el cuarto y quinto modelo se construyeron bajo una combinación de los formalismos de MvK y LHHW, como se discute a detalle en las Secciones 2.3.1 a 2.3.4. Es importante señalar que en el desarrollo de los modelos, el efecto de los productos sobre el catalizador es capturado indirectamente mediante los parámetros estimados debido a que existe acumulación de productos (etileno,  $\text{CO}_x$  y agua) en diferentes niveles para todas las condiciones de operación estudiadas y, por lo tanto, la estimación de parámetros se realizó utilizando los datos de los productos que se analizan a la salida del reactor en estado estacionario.

### 2.3.1. Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

El modelo cinético basado en el formalismo LHHW se construyó tomando en consideración las siguientes suposiciones: (i) solo existe un tipo de sitio activo (S) sobre la superficie del catalizador, (ii) existe adsorción competitiva por los sitios activos tanto de los reactivos (etano y oxígeno) como de los productos (etileno, óxidos de carbono y agua), (iii) la adsorción del oxígeno es disociativa mientras que para las demás especies es asociativa, (iv) se considera que los pasos de reacción superficiales se llevan a cabo rápidamente sobre un número finito de sitios activos, (v) ya que la construcción del modelo se basa en el enfoque de pseudo equilibrio, la reacciones

superficiales son los pasos controlantes y los pasos de adsorción y desorción se encuentran en quasi-equilibrio. La [Tabla 2.3](#) incluye los pasos de reacción que se tomaron en cuenta para la construcción del modelo cinético (donde S representa los sitios activos); es decir, los pasos A y B indican la adsorción de los reactivos principales (oxígeno y etano), los pasos 1 a 5 corresponden a las reacciones superficiales, y los pasos C a F representan la desorción de los productos. En la [Tabla 2.3](#),  $\sigma_j$  representa el número estequiométrico de Horiuti utilizado para describir las veces que cada paso de adsorción, desorción y reacción ocurre para completar un ciclo catalítico que comprende las reacciones globales (Ecs. (2.5)–(2.9)). Es importante mencionar que la adsorción de  $O_2$  (paso A) es una etapa crucial para que ocurran las reacciones superficiales (pasos 1-5).

**Tabla 2.3.** Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para el modelo LHHW para describir la DHO de etano.

Paso	Paso de reacción elemental	$\sigma_I$	$\sigma_{II}$	$\sigma_{III}$	$\sigma_{IV}$	$\sigma_V$
A	$O_2 + 2S \rightleftharpoons 2O-S$	1	7	5	3	2
B	$C_2H_6 + S \rightleftharpoons C_2H_6-S$	2	2	2	0	0
1	$C_2H_6-S + O-S \longrightarrow C_2H_4-S + H_2O-S$	2	0	0	0	0
2	$C_2H_6-S + 7O-S \longrightarrow 2CO_2-S + 3H_2O-S + 3S$	0	2	0	0	0
3	$C_2H_6-S + 5O-S \longrightarrow 2CO-S + 3H_2O-S + S$	0	0	2	0	0
4	$C_2H_4-S + 6O-S \longrightarrow 2CO_2-S + 2H_2O-S + 3S$	0	0	0	1	0
5	$C_2H_4-S + 4O-S \longrightarrow 2CO-S + 2H_2O-S + S$	0	0	0	0	1
C	$C_2H_4-S \rightleftharpoons C_2H_4 + S$	2	0	0	1	1
D	$CO_2-S \rightleftharpoons CO_2 + S$	0	4	0	2	0
E	$CO-S \rightleftharpoons CO + S$	0	0	4	0	2
F	$H_2O-S \rightleftharpoons H_2O + S$	2	6	6	2	2

Con base en el esquema de reacción (Ecs. (2.5)–(2.9)) propuesto, las velocidades de reacción ( $r_i$ ) se expresan mediante las Ecs. (2.10)–(2.14). Donde el cálculo de  $r_i$  implica una constante cinética que esta denotada por  $k_i$ , una constante de equilibrio de adsorción para un componente n representado por  $K_n$ , la fracción de sitios activos designada como  $\theta_*$ , la presión parcial del reactante n representada por  $p_n$ , y el orden de reacción que esta relacionado con la presión parcial de la fase de gas y se denota como  $m_i$ :

$$r_1 = k_1(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2}K_{C_2H_6}p_{C_2H_6}\theta_*^2 \quad (2.10)$$

$$r_2 = k_2(K_{O_2PO_2})^{m_2/2}K_{C_2H_6PC_2H_6}\theta_*^{m_2+1} \quad (2.11)$$

$$r_3 = k_3(K_{O_2PO_2})^{m_3/2}K_{C_2H_6PC_2H_6}\theta_*^{m_3+1} \quad (2.12)$$

$$r_4 = k_4(K_{O_2PO_2})^{m_4/2}K_{C_2H_4PC_2H_4}\theta_*^{m_4+1} \quad (2.13)$$

$$r_5 = k_5(K_{O_2PO_2})^{m_5/2}K_{C_2H_4PC_2H_4}\theta_*^{m_5+1} \quad (2.14)$$

Dado que la fracción que ocupan las diferentes especies en la superficie catalítica se conserva todo el tiempo, el balance global de la fracción de sitios se expresa conforme a la Ec. (2.15).

$$\theta_* + \theta_{O_2} + \theta_{C_2H_6} + \theta_{C_2H_4} + \theta_{H_2O} + \theta_{CO_2} + \theta_{CO} = 1 \quad (2.15)$$

A su vez, la fracción que ocupa cada componente se define como el número de sitios ocupados por una especie en relación con el número total de sitios disponibles; por ejemplo, para el oxígeno se define conforme a la Ec.(2.16) y para las especies diferentes al oxígeno conforme a la Ec.(2.17):

$$\theta_{O_2} = (K_{O_2PO_2})^{1/2}\theta_* \quad (2.16)$$

$$\theta_n = K_n p_n \theta_* \quad n = C_2H_6, C_2H_4, CO_2, CO \text{ and } H_2O \quad (2.17)$$

La fracción de sitios activos se obtiene mediante la combinación de las Ecs. (2.15)–(2.17) consiguiendo como resultado la Ec. (2.18):

$$\theta_* = \frac{1}{1 + (K_{O_2PO_2})^{1/2} + K_{C_2H_6PC_2H_6} + K_{C_2H_4PC_2H_4} + K_{H_2OPH_2O} + K_{CO_2PCO_2} + K_{COPCO}} \quad (2.18)$$

Finalmente, la combinación de las velocidades de reacción específicas da como resultado la velocidad de reacción global del componente n, que se expresa mediante la Ec. (2.19):

$$R_n = \sum_{i=1}^5 \nu_{n,i} r_i \quad (2.19)$$

donde  $\nu_{n,i}$  es el coeficiente estequiométrico del componente n en la reacción i (ver Ecs. (2.5)–(2.9)).

### 2.3.2. Modelo Eley-Readel

En este mecanismo, sólo una de las moléculas se adsorbe sobre la superficie del catalizador y la otro reacciona con ella directamente desde la fase de gas sin que se adsorba. En la [Tabla 2.4](#) se muestra el mecanismo de reacción considerado para la construcción del modelo cinético a partir del esquema de reacción propuesto (Ecs. (2.5)–(2.9)). Este modelo se construyó bajo las siguientes suposiciones: (i) solo un existe tipo de sitios activos sobre la superficie del catalizador, (ii) los únicos compuestos adsorbidos en los sitios activos son el oxígeno y el agua, (iii) la adsorción de oxígeno es disociativa (paso A), mientras que la adsorción de agua es asociativa (paso B), (iv) se considera que los pasos de reacción superficiales se llevan a cabo rápidamente sobre un número finito de sitios activos, (v) ya que la construcción del modelo se basa en el enfoque de pseudo equilibrio, la reacciones superficiales son los pasos controlantes y los pasos de adsorción y desorción están en quasi-equilibrio.

**Tabla 2.4.** Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para el modelo ER para describir la DHO de etano.

Paso	Paso de reacción elemental	$\sigma_I$	$\sigma_{II}$	$\sigma_{III}$	$\sigma_{IV}$	$\sigma_V$
A	$O_2 + 2S \rightleftharpoons 2O-S$	1	7	5	3	2
1	$C_2H_6 + O-S \longrightarrow C_2H_4 + H_2O-S$	2	0	0	0	0
2	$C_2H_6 + 7O-S \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O-S + 4S$	0	2	0	0	0
3	$C_2H_6 + 5O-S \longrightarrow 2CO + 3H_2O-S + 2S$	0	0	2	0	0
4	$C_2H_4 + 6O-S \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O-S + 4S$	0	0	0	1	0
5	$C_2H_4 + 4O-S \longrightarrow 2CO + 2H_2O-S + 2S$	0	0	0	0	1
B	$H_2O-S \rightleftharpoons H_2O + S$	2	6	6	2	2

Tomando en cuenta el mecanismo de reacción propuesto en la [Tabla 2.4](#), las velocidades de reacción ( $r_i$ ) se expresan mediante las Ecs. (2.20)–(2.24). Donde el cálculo de  $r_i$  implica una constante cinética que esta denotada por  $k_i$ , una constante de equilibrio de adsorción para el oxígeno representada por  $K_{O_2}$ , la fracción de sitios activos designada como  $\theta_*$ , la presión parcial del reactante n representada por  $p_n$ , y el orden de reacción que esta relacionado con la presión parcial de la fase de gas y se denota como  $m_i$ :

$$r_1 = k_1(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2}p_{C_2H_6}\theta_* \quad (2.20)$$

$$r_2 = k_2(K_{O_2PO_2})^{m_2/2} p_{C_2H_6} \theta_*^{m_2} \quad (2.21)$$

$$r_3 = k_3(K_{O_2PO_2})^{m_3/2} p_{C_2H_6} \theta_*^{m_3} \quad (2.22)$$

$$r_4 = k_4(K_{O_2PO_2})^{m_4/2} p_{C_2H_4} \theta_*^{m_4} \quad (2.23)$$

$$r_5 = k_5(K_{O_2PO_2})^{m_5/2} p_{C_2H_4} \theta_*^{m_5} \quad (2.24)$$

Teniendo en cuenta que el número de sitio se mantiene constante, el balance global de la fracción de sitios se representa conforme a la Ec. (2.15).

$$\theta_* + \theta_{O_2} + \theta_{H_2O} = 1 \quad (2.25)$$

Dado que el oxígeno y el agua son las únicas especies que se adsorben sobre los sitios activos del catalizador. La fracción que ocupa cada componente se define como el número de sitios ocupados por una especie en relación con el número total de sitios disponibles; por ejemplo, para el oxígeno se define conforme la Ec.(2.16) y para el agua conforme la Ec.(2.17). Finalmente, la fracción de sitios activos se obtiene mediante la combinación de las Ecs. (2.16), (2.17) y (2.25) consiguiendo como resultado la Ec. (2.26):

$$\theta_* = \frac{1}{1 + (K_{O_2PO_2})^{1/2} + K_{H_2OPH_2O}} \quad (2.26)$$

La velocidad de reacción global del componente n, se calcula a partir de las velocidades de reacción correspondientes y su respectivos coeficientes estequiométricos, como se indica en la Ec. (2.19).

### 2.3.3. Modelo Mars van Krevelen

Los modelos cinéticos con base en el formalismo MvK se utilizan frecuentemente para describir la oxidación (parcial) de compuestos orgánicos sobre metales nobles y óxidos como catalizadores (Creaser & Andersson, 1996; Haber & Turek, 2000). De acuerdo con el mecanismo de MvK, la reacción se lleva a cabo a través de ciclos alternos de los sitios activos del catalizador los cuales van de un estado oxidado a un estado reducido (Mars & van Krevelen, 1954). Específicamente para la reacción estudiada, las especies de oxígeno de la red del catalizador

son responsables de la formación de etileno y  $\text{CO}_x$ , y a su vez las especies de oxígeno de la red del catalizador se restauran por el oxígeno de la fase gas (Kubo et al., 2008). Para el caso particular de la DHO de etano, la [Tabla 2.5](#) presenta los pasos de reacción que se utilizan para la construcción del modelo cinético. Las reacciones implican el oxígeno de la red del catalizador, así como los hidrocarburos en fase gas para producir etileno,  $\text{CO}_x$  y/o agua de acuerdo con los pasos 2–5. Adicionalmente, el paso O representa la re-oxidación del catalizador por el oxígeno de la fase gas.

**Tabla 2.5.** Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para el modelo MvK para describir la DHO de etano.

Paso	Paso de reacción elemental	$\sigma_I$	$\sigma_{II}$	$\sigma_{III}$	$\sigma_{IV}$	$\sigma_V$
1	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}_{\text{ox}} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}_{\text{red}}$	1	0	0	0	0
2	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}_{\text{ox}} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{M}_{\text{red}}$	0	1	0	0	0
3	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}_{\text{ox}} \longrightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{M}_{\text{red}}$	0	0	1	0	0
4	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M}_{\text{ox}} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{M}_{\text{red}}$	0	0	0	1	0
5	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M}_{\text{ox}} \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{M}_{\text{red}}$	0	0	0	0	1
O	$\text{M}_{\text{red}} + m\text{O}_2 \longrightarrow \text{M}_{\text{ox}}$	1	1	1	1	1

Las expresiones de velocidad de reacción para el modelo MvK se expresan mediante las Ecs. (2.27)–(2.31), las cuales consideran los pasos de reacción propuestos en la [Tabla 2.5](#).

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6} \theta_{\text{ox}} \quad (2.27)$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_2\text{H}_6} \theta_{\text{ox}} \quad (2.28)$$

$$r_3 = k_3 p_{\text{C}_2\text{H}_6} \theta_{\text{ox}} \quad (2.29)$$

$$r_4 = k_4 p_{\text{C}_2\text{H}_6} \theta_{\text{ox}} \quad (2.30)$$

$$r_5 = k_5 p_{\text{C}_2\text{H}_6} \theta_{\text{ox}} \quad (2.31)$$

La velocidad de re-oxidación del catalizador reducido se lleva a cabo con oxígeno de la fase gas para restaurar el oxígeno de la red del catalizador y se representa mediante la Ec. (2.32):

$$r_o = k_o p_{\text{O}_2}^m \theta_{\text{red}} \quad (2.32)$$



donde  $k_i$  denota la constante cinética para la reacción  $i$ ,  $k_o$  corresponde a la constante cinética de la reacción de re-oxidación (paso O en la [Tabla 2.5](#)),  $\theta_{ox}$  y  $\theta_{red}$  representan la fracción de sitios oxidados y reducidos, respectivamente,  $p_n$  es la presión parcial de los reactivos y  $m$  es el número de moles de oxígeno utilizados en la re-oxidación del catalizador reducido. Además, el balance de sitios en términos de la fracciones de sitios oxidados y reducidos se expresa conforme a la Ec. (2.33):

$$\theta_{ox} + \theta_{red} = 1 \quad (2.33)$$

Al alcanzar el estado estacionario, la velocidad de oxidación del catalizador es igual a la velocidad de reducción y, por lo tanto, después de combinar las Ecs. (2.27)–(2.33) es posible derivar una expresión para calcular la fracción de sitios oxidados, como se muestra en la Ec. (2.34):

$$\theta_{ox} = \frac{k_o p_{O_2}^m}{k_o p_{O_2}^m + (\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \nu_3 k_3) p_{C_2H_6} + (\nu_4 k_4 + \nu_5 k_5) p_{C_2H_4}} \quad (2.34)$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de oxígeno para la reacción  $i$ , es decir, el número de moles de oxígeno que reacciona por mol de hidrocarburo (ver Ecs. (2.10)–(2.14)). Las velocidades de reacción globales ( $R_n$ ) se pueden obtener finalmente a partir de la Ec. (2.19) después de considerar las Ecs. (2.27)–(2.31).

### 2.3.4. Modelos Mars-van Krevelen-Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

Es bien sabido que los catalizadores MoVTaNbO constan principalmente de dos fases cristalinas las cuales han sido designadas M1 y M2. Y a su vez, se ha sugerido que el plano ab ó [001] de la fase M1 contiene los sitios más activos y selectivos para la DHO de etano y, por lo tanto, la fase M2 es activa para las reacciones de oxidación total que conducen a la formación de  $CO_x$  y agua ([Botella et al., 2004, 2005](#); [López Nieto et al., 2002](#); [Solsona et al., 2007](#)). Con base en esto y como resultado de la combinación de los formalismos MvK y LHHW, se construyen dos modelos cinéticos adicionales los cuales se nombran MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2. En la [Tabla 2.6](#) se incluyen todos los pasos de reacción elementales para construir dichos modelos.

En estos dos modelos cinéticos se supone que el catalizador se compone de dos tipos de sitios activos, viz., (i) un tipo de sitio se denota como “M”, el cual es el responsable de la formación de etileno a través de la reacción de DHO de etano (pasos 1 y O en la [Tabla 2.6](#)) a través de un mecanismo redox y, (ii) un segundo tipo de sitio designado como “S” donde se produce la adsorción de oxígeno y etano lo que conduce a la formación de óxidos de carbono y agua (pasos 2–5 en la [Tabla 2.6](#)). Es importante considerar que los productos que se forman en las reacciones 2 a 5 son susceptibles a ser re-absorbidos en los sitios S, específicamente los pasos C–F de la [Tabla 2.6](#). La principal diferencia que existe entre los modelos MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2 es que el modelo MvK-LHHW-2 considera que se puede producir la re-adsorción de todos los productos de reacción en los sitios activos responsables de la formación de etileno (pasos G a I), una posibilidad que el modelo MvK-LHHW-1 no considera.

**Tabla 2.6.** Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos considerados para los modelos MvK-LHHW para describir la DHO de etano.

Paso	Paso de reacción elemental	$\sigma_I$	$\sigma_{II}$	$\sigma_{III}$	$\sigma_{IV}$	$\sigma_V$
A	$O_2 + 2S \rightleftharpoons 2O-S$	1	7	5	3	2
B	$C_2H_6 + S \rightleftharpoons C_2H_6-S$	0	2	2	0	0
1	$C_2H_6 + M_{ox} \longrightarrow C_2H_4 + H_2O + M_{red}$	1	0	0	0	0
2	$C_2H_6-S + 7O-S \longrightarrow 2CO_2-S + 3H_2O-S + 3S$	0	2	0	0	0
3	$C_2H_6-S + 5O-S \longrightarrow 2CO-S + 3H_2O-S + S$	0	0	2	0	0
4	$C_2H_4-S + 6O-S \longrightarrow 2CO_2-S + 2H_2O-S + 3S$	0	0	0	1	0
5	$C_2H_4-S + 4O-S \longrightarrow 2CO-S + 2H_2O-S + S$	0	0	0	0	1
C	$C_2H_4-S \rightleftharpoons C_2H_4 + S$	0	0	0	1	1
D	$CO_2-S \rightleftharpoons CO_2 + S$	0	4	0	2	0
E	$CO-S \rightleftharpoons CO + S$	0	0	4	0	2
F	$H_2O-S \rightleftharpoons H_2O + S$	0	6	6	2	2
G	$C_2H_4 + M_{ox} \rightleftharpoons C_2H_4-M_{ox}$	0	0	0	0	0
H	$CO_2 + M_{ox} \rightleftharpoons CO_2-M_{ox}$	0	0	0	0	0
I	$CO + M_{ox} \rightleftharpoons CO-M_{ox}$	0	0	0	0	0
J	$H_2O + M_{ox} \rightleftharpoons H_2O-M_{ox}$	0	0	0	0	0
O	$M_{red} + mO_2 \longrightarrow M_{ox}$	1	0	0	0	0

El modelo MvK-LHHW-1 está representado por medio de las Ecs. (2.11)–(2.14), (2.18), (2.27), (2.32), (2.33) y (2.35). Particularmente, la Ec. (2.27) expresa la velocidad de la reacción

1 que corresponde a la formación de etileno a partir de etano (paso 1 en la [Tabla 2.6](#)), y la Ec. (2.32) representa la re-oxidación de los sitios reducidos (paso O en la [Tabla 2.6](#)). Las expresiones de velocidad de reacción para las reacciones 2 a 5 (pasos 2–5 en la [Tabla 2.6](#)) se representan mediante las Ecs. (2.11)–(2.14) respectivamente; mientras que la fracción de sitios está dada por la Ec. (2.18). Después de combinar las velocidades de reacción representadas por las Ecs. (2.27), (2.32) y (2.33), la expresión que permite el cálculo de la fracción de sitios oxidados se obtiene a través de la Ec. (2.35):

$$\theta_{\text{ox}} = \frac{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}}}{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}} + \nu_1 k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad (2.35)$$

En el caso del modelo MvK-LHHW-2, el cual se representa a través de las Ecs. (2.11)–(2.14), (2.18), (2.27), (2.32) y (2.36)–(2.38). En este caso las Ecs. (2.27) y (2.32) indican la velocidad de la reacción 1 y la reacción O, respectivamente (véase los pasos 1 y O en la [Tabla 2.6](#)). Sin embargo, todos los productos de reacción, i.e., etileno, óxidos de carbono y el agua, son susceptibles a ser adsorbidos sobre los sitios re-oxidados, por lo que todos los productos adsorbidos deben de tomarse en cuenta en el balance de sitios. Por lo tanto, suponiendo que la re-adsorción de todos los productos en los sitios oxidados se encuentra en quasi-equilibrio (pasos G–J en la [Tabla 2.6](#)), la fracción de sitios basado en el formalismo convencional MvK, ver Ec. (2.33), se adapta conforme a la Ec. (2.36).

$$\theta_{\text{ox}} + \theta_{\text{red}} + \theta_{\text{ox-C}_2\text{H}_4} + \theta_{\text{ox-H}_2\text{O}} + \theta_{\text{ox-CO}_2} + \theta_{\text{ox-CO}} = 1 \quad (2.36)$$

donde la fracción que ocupa cada especie en los sitios oxidados está dada por la Ec. (2.37)

$$\theta_{\text{ox-n}} = K_{\text{ox-n}} p_{\text{n}} \theta_{\text{ox}} \quad \text{n} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}_2, \text{CO and H}_2\text{O} \quad (2.37)$$

Asumiendo un pseudo estado estacionario en la formación de intermediarios adsorbidos sobre la superficie del catalizador y combinando las Ecs. (2.27), (2.32), (2.36) y (2.37), la fracción de sitios oxidado se calcula por medio de la Ec. (2.38):

$$\theta_{\text{ox}} = \frac{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}}}{k_{\text{o}}p_{\text{O}_2}^{\text{m}} (1 + K_{\text{ox-C}_2\text{H}_4} p_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_{\text{ox-H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{ox-CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{ox-CO}} p_{\text{CO}}) + \nu_1 k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad (2.38)$$

Las expresiones de velocidad para los pasos de reacción 2 a 5 en la [Tabla 2.6](#) se representan por las Ecs. (2.12)–(2.14) y (2.38), respectivamente. Debe tomarse en cuenta que la fracción de sitios se calcula por medio de la Ec. (2.18).

### 2.3.5. Estimación de parámetros

La estimación de los parámetros cinéticos se realizó mediante la minimización de una función objetivo RSS ( $\beta$ ), la cual es la suma residual de cuadrados de todas las especies que se consideran en el esquema de reacción propuesto, ver Ecs. (2.5)–(2.9):

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

donde  $\beta$  es el vector óptimo de parámetros,  $n_{\text{exp}}$  es el número de experimentos,  $n_{\text{resp}}$  es el número de respuestas,  $F_{k,n}$  representa el flujo molar observado experimentalmente de la respuesta  $n$  para el experimento  $k$ ,  $\hat{F}_{k,n}$  representa las predicciones de los flujos molares calculadas por el modelo, y  $w_n$  es el factor peso asignado a la respuesta  $n$ . En este caso se utilizan flujos molares como respuestas en lugar de velocidades globales de producción con la finalidad de eliminar la correlación entre las variables independientes y las respuestas. Puesto que se ha encontrado que existe correlación cuando se utilizan las velocidades globales de producción como respuestas dado que los flujos molares se utilizan tanto para calcular las velocidades de producción globales observadas y las presiones parciales utilizados en el modelo con las que se calculan las velocidades de producción globales.

Los flujos molares para cada componente  $n$  se calcularon resolviendo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs), ver Ec. (2.40). Esta ecuación en estado estacionario supone que el patrón de flujo en el reactor es de flujo pistón y que no existen gradientes radiales de temperatura o de concentración según los criterios establecidos en la [Sección 2.2.2.3](#).

$$\frac{dF_n}{dW_{\text{cat}}} = R_n \quad (2.40)$$

con las siguientes condiciones iniciales:

$$F_n = F_{n0} \quad \text{para} \quad W_{\text{cat}} = 0 \quad (2.41)$$

donde  $F_n$  es el flujo molar del componente  $n$ ,  $F_{no}$  es el flujo molar de entrada del componente  $n$  y  $W_{cat}$  es la masa del catalizador en el reactor.

Para resolver el correspondiente conjunto de EDOs se utilizó la subrutina VODE (Brown et al., 1989). La minimización inicial de la función objetivo, ver Ec. (2.39), en la regresión del modelo se llevó a cabo utilizando el método Rosenbrock (Rosenbrock, 1960) y, a continuación, el resultado obtenido se optimizó mediante la aplicación del paquete de ODRPACK (Boggs et al., 1989), en la que se aplicó el algoritmo de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) para ajustar los valores calculados con los datos experimentales correspondientes. Debido a que el método Rosenbrock tiene una menor probabilidad de divergencia cuando los valores de los parámetros se encuentran lejos del óptimo, este método se aplica primero para encontrar una apropiada dirección de los parámetros que conduce a un posible óptimo. Posteriormente el algoritmo de Levenberg-Marquardt se hace cargo para estimar los valores óptimos de los parámetros. Estas subrutinas pueden realizar cualquiera de regresión de distancia ortogonal ponderada o problemas no lineales de mínimos cuadrados para modelos explícitos e implícitos a partir de datos multi-respuesta.

Un aspecto importante que se tiene que considerar durante la estimación de parámetros esta relacionado con cuestiones estadísticas. Por lo tanto, se realizaron varias pruebas estadísticas a los modelos cinéticos descritos anteriormente para evaluar el resultado de la estimación de parámetros. Estas pruebas incluyen la prueba F para la significancia global de la regresión, así como la prueba t para la significancia individual de los parámetros. Los valores de los intervalos de confianza del 95 % se utilizan normalmente cuando se realizan este tipo de pruebas. Además, la correlación entre los parámetros estimados se realizó mediante el cálculo de los coeficientes de correlación lineal binarios ( $\rho_{i,j}$ ).

El valor de la prueba F ( $F_{calc}$ ) que se utiliza para determinar la significancia de la regresión global se calcula como la suma de cuadrados de la regresión,  $SS_{REG}$ , y la suma de cuadrados de los residuales,  $SS_{RES}$ , dividida por sus respectivos grados de libertad.

$$F_{calc} = \frac{\frac{SS_{REG}}{p}}{\frac{SS_{RES}}{n_{exp}n_{resp} - p}} = \frac{\left[ \sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{k=1}^{n_{resp}} (\hat{F}_{k,n})^2 \right] / p}{\left[ \sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{k=1}^{n_{resp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \right] / (n_{exp}n_{resp} - p)} \quad (2.42)$$

con  $p$  siendo el número de parámetros y con la regresión siendo significativa cuando el valor de  $F_{calc}$  es mayor que el valor de tabulado ( $F_{tab}$ ). Entonces, el valor calculado de  $F_{calc}$  se compara

con el valor tabulado  $F_{\text{tab}}$  para un nivel de probabilidad de  $1-\alpha$  y, cuando  $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$  ( $p, n_{\text{exp}}n_{\text{resp}} - p, 1-\alpha$ ), la regresión se considera como significativa. Por otra parte, el significado de cada uno de los parámetros de los modelos estimados es evaluado por la prueba  $t$  ( $t_{\text{calc}}$ ) como se muestra en la Ec. (2.43).

$$t_{\text{calc}} = \frac{|b_i - \bar{b}_i|}{\hat{\sigma}(b_i)} \quad (2.43)$$

Cada parámetro se confronta con un valor de referencia,  $\bar{b}_i$ , que normalmente se toma como cero. Por lo tanto,  $t_{\text{calc}}$  es la relación entre el valor estimado de  $b_i$  y su desviación estándar  $\hat{\sigma}(b_i)$ . El valor resultante de  $t_{\text{calc}}$  se compara con un valor tabulado obtenido para  $n_{\text{exp}}n_{\text{resp}} - p$  grados de libertad y un nivel de probabilidad del  $1 - \alpha$ . Por lo que, cuando  $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}(n_{\text{exp}}n_{\text{resp}} - p, 1 - \alpha/2)$ , el parámetro se considera que es significativo.

Por otra parte, el intervalo de confianza de los parámetros estimados  $b_i$  delimita el intervalo en el que el valor óptimo del parámetro  $\beta_i$  se encuentra dentro de un nivel de probabilidad seleccionado de  $1 - \alpha$ , como se muestra en la Ec. (2.44). Para este caso, la probabilidad se elige como 95 % para todas las pruebas estadísticas, es decir,  $\alpha=0.05$ .

$$b_i - t_{\text{tab}}(n_{\text{exp}}n_{\text{resp}} - p, 1 - \frac{\alpha}{2})\hat{\sigma}(b_i) \leq \beta_i \leq b_i + t_{\text{tab}}(n_{\text{exp}}n_{\text{resp}} - p, 1 - \frac{\alpha}{2})\hat{\sigma}(b_i) \quad (2.44)$$

El coeficiente de correlación binaria ( $\rho_{i,j}$ ) entre dos parámetros  $i$  y  $j$  se calcula a través de la matriz de covarianza de estos parámetros,  $\hat{V}(b)$ , ver Ec. (2.45). Cuando el valor de  $\rho_{i,j}$  está cerca de 1, se produce una fuerte relación lineal entre los parámetros estimados  $i$  y  $j$ .

$$\rho_{i,j} = \frac{\hat{V}(b)_{i,j}}{\sqrt{\hat{V}(b)_{i,i}\hat{V}(b)_{j,j}}} \quad (2.45)$$

Con el propósito de evitar la correlación entre los parámetros de las ecuaciones de Arrhenius y van't Hoff, se utilizaron estas ecuaciones en sus formas reparametrizadas. En concreto, después de reparametrizar la ecuación de Arrhenius, los parámetros correspondientes se calcularon utilizando la expresión de la Ec. (2.46):

$$k_i = \exp \left[ A'_i - \frac{E_{A,i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (2.46)$$

Para la reacción  $i$ ,  $A_i'$  representa el logaritmo natural del factor pre-exponencial, y  $E_{A,i}$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura de reacción y  $T^*$  es la temperatura de reacción promedio. La reparametrización de la expresión Van't Hoff conduce a la Ec. (2.47), que se utilizó para calcular los parámetros de adsorción:

$$K_n = \exp \left[ \frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (2.47)$$

donde  $\Delta S_n$  es la entropía estándar de adsorción del componente  $n$ ,  $\Delta H_n$  es la entalpía estándar de adsorción del componente  $n$  y  $R$  es la constante universal de los gases.

Finalmente, dado que varios modelos pueden predecir los mismos datos con un ajuste similar. Se utiliza un criterio estadístico adicional para la selección del mejor modelo con base en el criterio de información bayesiano (BIC) (Schwarz, 1978). El mejor modelo se elige con base al menor valor calculado de BIC a través de la Ec. (2.48). A su vez, este criterio permite identificar si existe un sobre-ajuste del modelo cinético debido a un número excesivo de parámetros.

$$\text{BIC} = N \ln \left( \frac{\text{RSS}}{N} \right) + p \ln(N) \quad (2.48)$$

donde  $N$  es número de observaciones, RSS es la suma residual de cuadrados obtenidos durante el ajuste de los datos, y  $p$  es el número de parámetros a estimar. Además de calcular los valores absolutos de BIC, también se calculan las diferencias  $\Delta\text{BIC}$  entre el valor absoluto de cualquier modelo y el modelo con el valor más bajo de BIC con la finalidad de mostrar la fuerza de la evidencia en contra del modelo con el mayor valor de BIC.

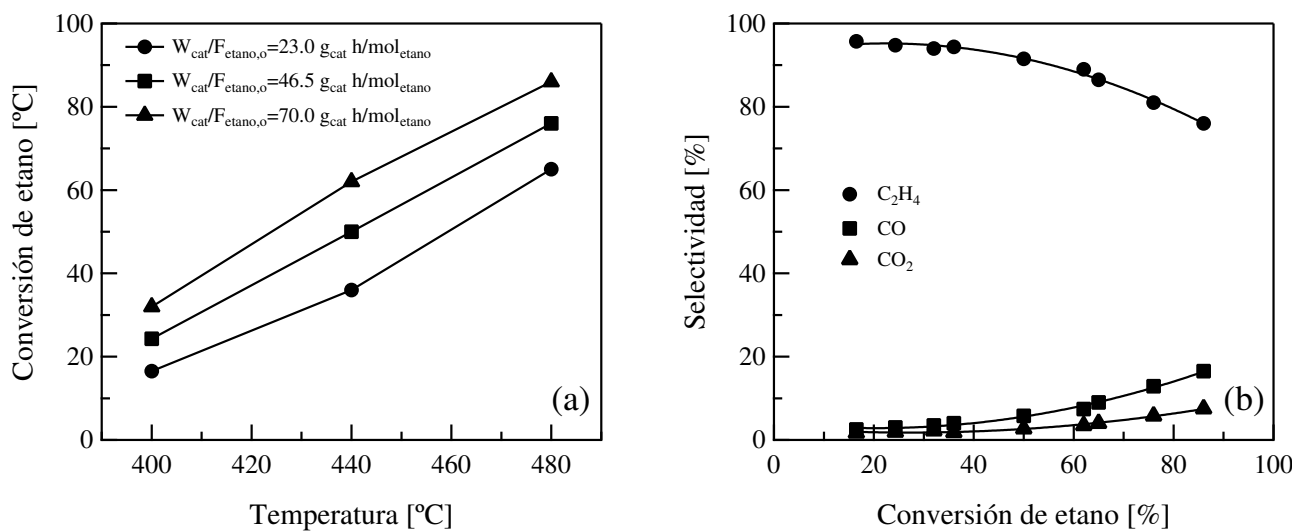
## 2.4. Resultados y discusión

### 2.4.1. Experimentos

#### 2.4.1.1. Efecto de temperatura y espacio velocidad

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron cuando se alimenta al reactor etano, oxígeno y nitrógeno bajo las condiciones especificadas en la Sección 2.2.2. El análisis del GC indicó que los espectros de los productos de reacción consisten en etileno,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ . En la Fig. 2.2a se muestra la variación de la conversión de etano como una función de la temperatura

a tres valores diferentes de  $W_{\text{cat}}/F_{\text{etano,o}}$  [23, 46.5 y 70  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ ] con una relación molar de entrada de etano a oxígeno igual a 1.3. La conversión de etano oscila entre 17 % y 85 %, el valor más grande que corresponde al experimento realizado a una temperatura de 480 °C y un espacio velocidad de 70  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ . De hecho, la conversión de etano aumenta linealmente conforme aumenta la severidad de reacción, es decir, conforme aumenta la temperatura y el espacio velocidad.



**Figura 2.2.** (a) Conversión de etano versus temperatura a diferentes valores de  $W_{\text{cat}}/F_{\text{etano,o}}$ . (b) Selectividad hacia etileno,  $\text{CO}_2$  y CO versus conversión de etano. ( $T = 400\text{--}480$  °C; espacio velocidad = 23–70  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ ; relación molar de entrada  $\text{C}_2/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$ ).

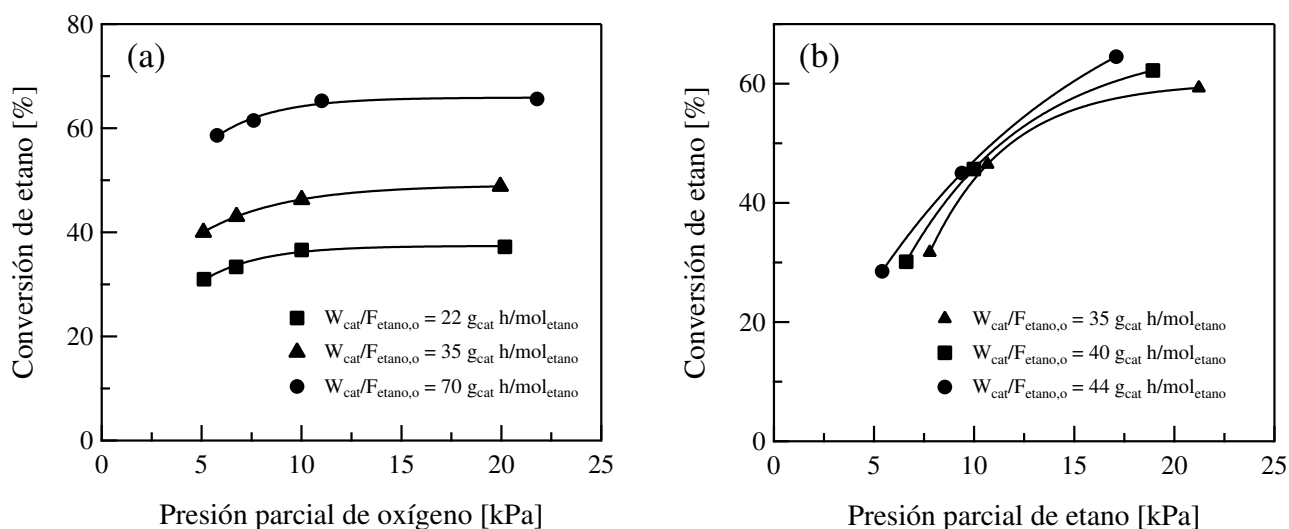
La Fig. 2.2b muestra la evolución de la selectividad hacia etileno,  $\text{CO}_2$  y CO como función de la conversión de etano para un conjunto de experimentos dentro de la región 400–480 °C y 23–70  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ , la mezcla de alimentación contiene etano, oxígeno y nitrógeno con una proporción molar de entrada de etano a oxígeno de 1.3. La selectividad para los productos de reacción detectados en el efluente del reactor disminuye de acuerdo a el siguiente orden: etileno  $\gg$  CO  $>$   $\text{CO}_2$ . Dentro de las condiciones estudiadas, la selectividad varía desde 76 % hasta 96 % para el etileno, 2.5 % a 16.5 % para el CO y de 1.5 % a 7.5 % para el  $\text{CO}_2$ . Con base en lo que se ha discutido, la región de mayor conversión de etano necesita operar a grandes valores de temperatura y espacio velocidad, donde la selectividad hacia  $\text{CO}_x$  se ve favorecida en detrimento de la de etileno, como se puede observar en la Fig. 2.2b. En un trabajo anterior reportado por Valente et al. (2014b), se estudió sistemáticamente el efecto combinado de la temperatura y el espacio-velocidad en un conjunto de respuestas catalíticas utilizando la misma formulación



catalítica.

#### 2.4.1.2. Efecto de la presión parcial

También se estudió el efecto de la presión parcial de entrada de los reactivos, etano y oxígeno, en el catalizador MoVTeNbO para la DHO de etano. Por lo que, se varió sistemáticamente la presión parcial de entrada de un reactivo manteniendo constante la presión parcial de entrada del otro reactivo. La Fig. 2.3 resume el efecto de la presión parcial de entrada de los reactivos sobre la conversión de etano para un conjunto de experimentos realizados a una temperatura de reacción de 440 °C y un espacio velocidad de 10–140  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ . Se puede observar que un aumento de la presión parcial de entrada de etano y/o oxígeno tiene un efecto positivo sobre la conversión de etano. Evidentemente, se puede apreciar que la conversión de etano es más sensible a los cambios en la presión parcial de entrada de etano. Específicamente, con base en la información incluida en la Fig. 2.3a, el aumento de la presión parcial de oxígeno de 5 kPa a 22 kPa conduce a un aumento relativamente pequeño en la conversión de etano, ca. 8%. Por otro lado, los datos representados en la Fig. 2.3b muestran que después de aumentar la presión parcial del etano de 5 kPa a 22 kPa, el aumento en la conversión de etano es ca. del 20%. Este tipo de comportamiento coincide con lo reportado en otras publicaciones en las que la DHO de etano se realizó sobre catalizadores con base a vanadio (Argyle et al., 2002; Kao et al., 1994).



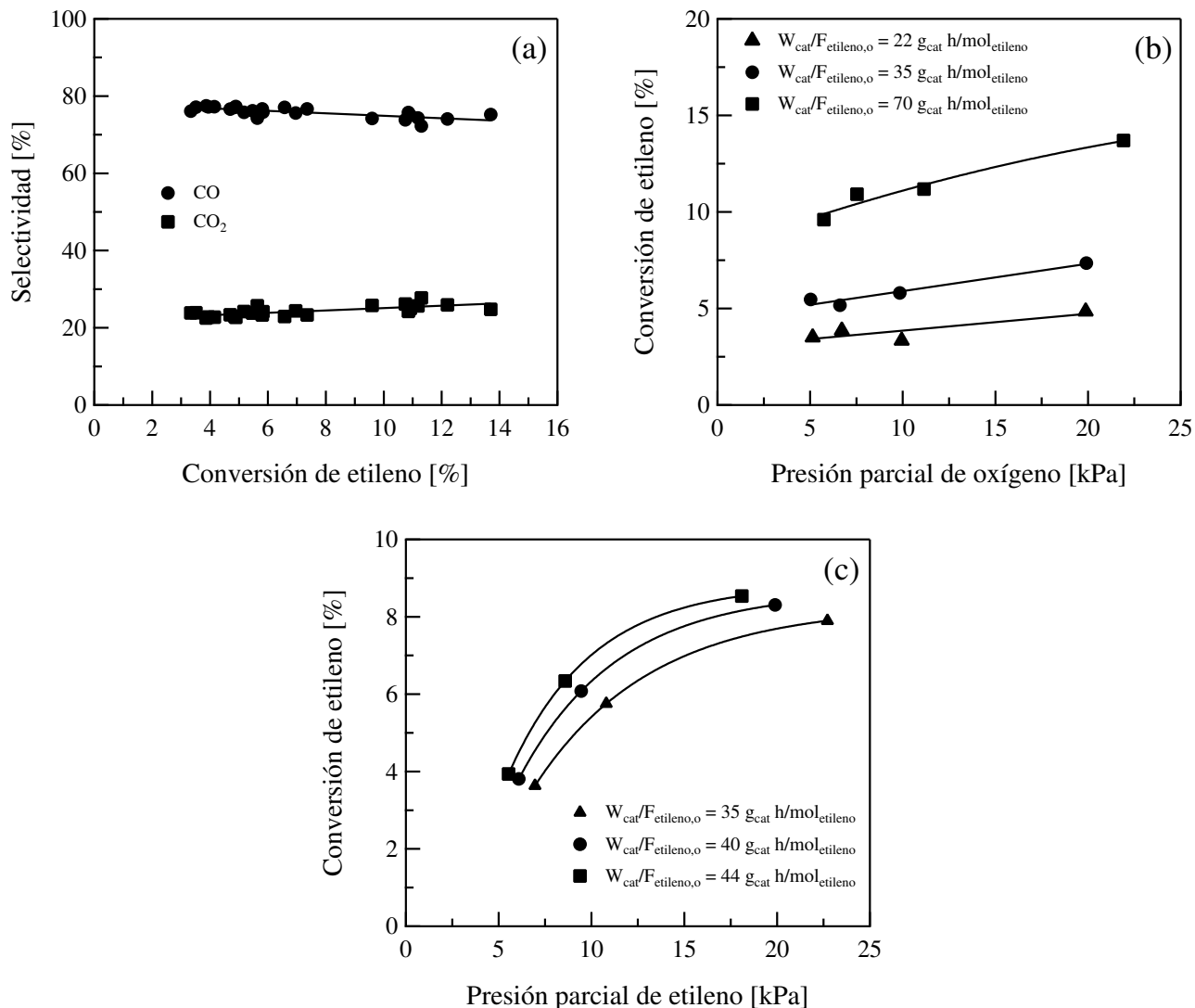
**Figura 2.3.** (a) Conversión de etano versus presión parcial de entrada del oxígeno. (b) Conversión de etano versus presión parcial de entrada del etano. ( $T = 440 \text{ °C}$ ; presión parcial de entrada del etano (u oxígeno) en un intervalo de 5.1 a 22.3 kPa; espacio-velocidad en un intervalo entre 10–140  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{etano}}$ ).

### 2.4.1.3. Reacción catalítica alimentando etileno

La contribución de etileno en la formación de óxidos de carbono en la DHO de etano se evaluó mediante un conjunto de experimentos utilizando etileno como reactante en lugar de etano. Esta serie de experimentos se realizaron a 440 °C, a un espacio velocidad entre 10  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h/mol}_{\text{etileno}}$  y 130  $\text{g}_{\text{cat}} \text{h/mol}_{\text{etileno}}$  con una relación molar de entrada de etileno a oxígeno en un intervalo de 0.5–2.0 (ver Sección 2.2.1). Bajo estas condiciones, la conversión de etileno varía de 3 % a 14 %, los únicos productos detectados a través del análisis cromatográfico fueron el CO y el CO<sub>2</sub>. Se puede observar que en cuanto incrementa el espacio velocidad, también incrementa la conversión de etileno. De manera sistemática, el CO se produce en una cantidad considerablemente superior en comparación con el CO<sub>2</sub>, por lo que la selectividad del CO va desde un intervalo 73 % hasta 78 % y la selectividad del CO<sub>2</sub> va desde un intervalo de 22 % hasta 27 %, ver Fig. 2.4a. Con base en esto, es evidente que: (i) parte del etileno que se forma a través de la reacción de oxideshidrogenación (ver Ec. (2.5)) se convierte en CO<sub>x</sub>; (ii) el etileno tiene mayor dificultad para activarse sobre el catalizador MoVTenbO en comparación con el etano; y (iii) el etileno se convierte preferentemente en CO.

Como en el caso del etano, también se evaluó el efecto al variar la presión parcial de entrada del etileno ( $p_{\text{etileno}}^{\circ}$ ) y oxígeno ( $p_{\text{oxígeno}}^{\circ}$ ) sobre la conversión de etileno y selectividad hacia CO<sub>x</sub>. Se puede observar en la Fig. 2.4b que el aumento de la presión parcial de entrada del oxígeno a una presión parcial dada de etileno tiene un ligero efecto sobre la conversión de etileno, este comportamiento también se observó en la conversión de etano en el primer conjunto de experimentos. La Fig. 2.4c muestra que el aumento de la presión parcial de entrada del etileno también conduce a mayores conversiones de etileno. Contrastando la Fig. 2.4b con la Fig. 2.4c, se puede observar claramente que la conversión de etileno es más sensible a los cambios en la presión parcial de entrada del etileno que a los cambios en la presión parcial de entrada del oxígeno. La manera en que se definieron los experimentos (ver Sección 2.2.2) permitió evaluar la contribución de la conversión de etileno sobre la DHO de etano. Por lo tanto, se identificó que tanto el etano como el etileno actúan como fuente de producción de CO<sub>2</sub> y CO. Para el conjunto de los experimentos discutidos en la Sección 2.4.1.2, después de eliminar la contribución del etileno, las relaciones de CO/CO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> variaron de 0.27 a 0.64 y de 0.33 a 0.76, respectivamente, estos valores parecen ser muy sensibles a las condiciones de operación, en

particular, a la relación a la entrada de hidrocarburo/oxígeno contrario a lo que se detecta en los experimentos con etileno.



**Figura 2.4.** (a) Selectividad de CO y CO<sub>2</sub> versus conversión de etileno. (b) Conversión de etileno versus presión parcial de entrada del oxígeno. (c) Conversión de etileno versus presión parcial de entrada del etileno. ( $T = 440 \text{ }^\circ\text{C}$ ; presión parcial de entrada del etileno (u oxígeno) en un intervalo de 5.0 kPa a 24.2 kPa; espacio-tiempo en un intervalo entre 10 y 130  $\text{g}_{cat} \text{ h/mol}_{etileno}$ )

## 2.4.2. Modelado cinético

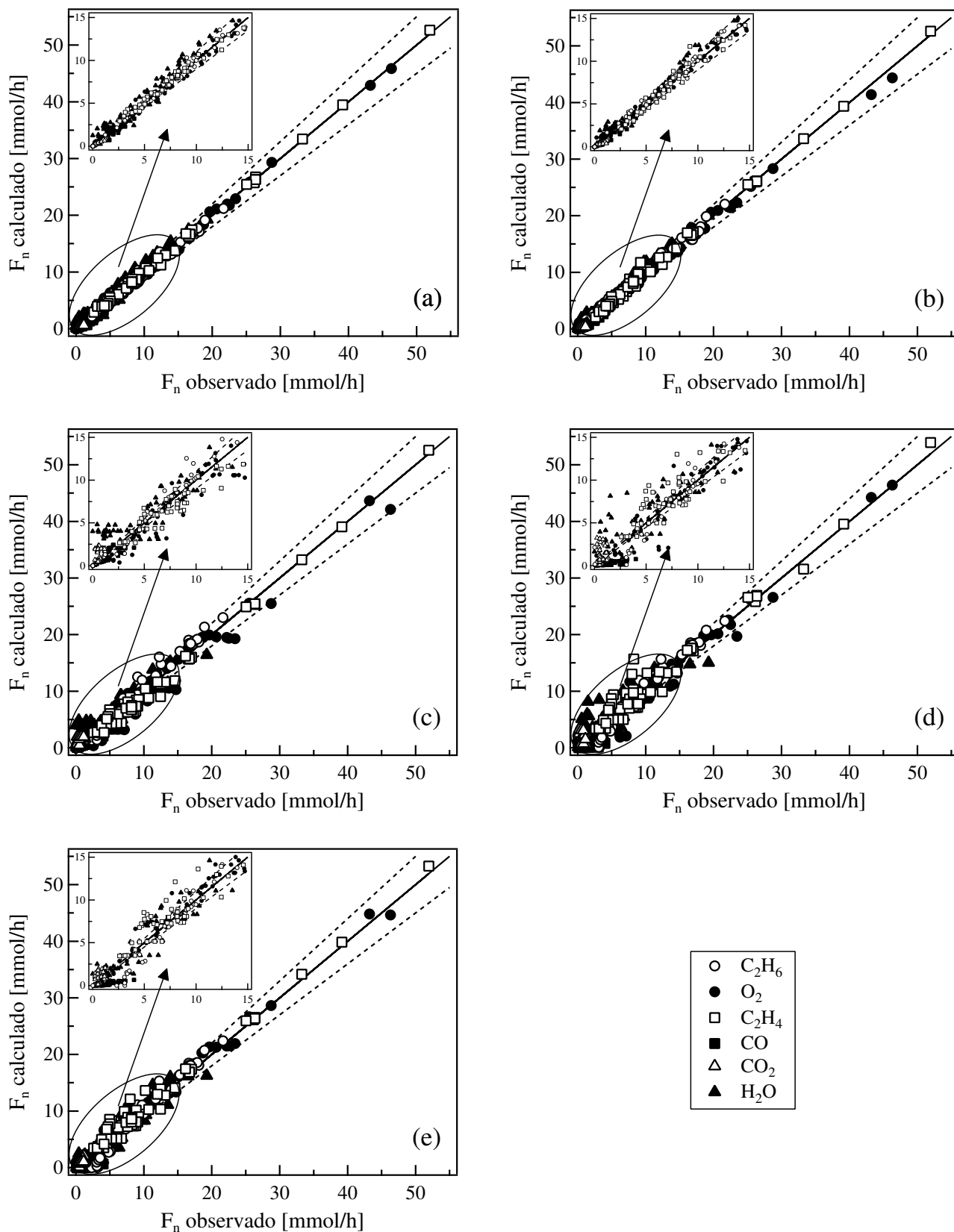
El procedimiento matemático para la estimación de parámetros cinéticos es un paso crucial en la construcción de modelos cinéticos, los cuales tienen que someterse a una evaluación cuidadosa desde una perspectiva fisicoquímica y un punto de vista estadístico. Los parámetros cinéticos no solo deben ser capaces de representar adecuadamente los fenómenos físico-químicos, sino

también deben mostrar consistencia termodinámica. Además, los resultados de la regresión deben ser estadísticamente significativos para verificar si el modelo es adecuado y también se deben estimar los límites de confianza. Al enfrentarse a una serie de modelos cinéticos, toda esta información se tiene que tomar en cuenta ya que es de gran utilidad para definir el mejor modelo que se utilizará para el diseño del reactor.

#### 2.4.2.1. Análisis estadístico: adecuación de los modelos y parámetros

La Fig. 2.5 muestra los diagramas de paridad para los cinco modelos cinéticos descritos en la Sección 2.3. En este caso, se utilizan para comparar los flujos molares calculados con las observaciones experimentales de todos los componentes que se representan en el esquema de reacción propuesto (ver Ecs. (2.5)–(2.9)). Evidentemente, los modelos LHHW y ER son los modelos que mejor representan las observaciones experimentales. De hecho, en las Figs. 2.5a y b se observa que los formalismos LHHW y ER son capaces de adaptarse a las observaciones experimentales con un margen de error por debajo del 10 % sin detectar la presencia de cualquier tendencia estadística no deseada. También es importante señalar que el error aleatorio en estos modelos es constante en el intervalo de las variables de operación a las que se obtuvieron los datos cinéticos y, por lo tanto, no se detecta una asociación sistemática del error aleatorio para un punto de datos con el error aleatorio de cualquier otro punto de datos.

Los resultados de la estimación de parámetros para los modelos LHHW, ER, MvK, MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2 se resumen en las Tablas 2.7 a 2.11. Con base en los valores obtenidos de  $F_{\text{calc}}$  para cada modelo (ver Tablas 2.7 a 2.11), los modelos LHHW y ER muestran los mejores ajustes en comparación con los demás, siendo el modelo ER el que presenta el mejor valor. Específicamente, los valores que se obtuvieron de  $F_{\text{calc}}$  para los modelos LHHW y ER son de 7567 y 7642 respectivamente, y, a su vez son ca. de 3.7, 12.5 y 9.6 veces mayores en comparación con la que se obtuvieron para los modelos MvK (2038), MvK-LHHW-1 (609) y MvK-LHHW-2 (796), respectivamente. Dado que los modelos LHHW y ER son los más adecuados para describir la DHO de etano para el catalizador MoVTcNbO y, puesto que los otros modelos cinéticos (MvK, MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2) presentan falta de significancia estadística. Ambos modelos (LHHW y ER) se evalúan a través del criterio de información bayesiano (BIC) (Schwarz, 1978), con la finalidad de descartar el modelo que presente un sobreajuste de los datos experimentales debido a la adición de fenómenos/parámetros innecesarios. A este respecto, el mecanismo ER



**Figura 2.5.** Diagramas de paridad que comparan los flujos molares a la salida del reactor experimentales con calculados para los cinco modelos cinéticos: (a) LHHW. (b) ER. (c) MvK. (d) MvK-LHHW-1. (e) MvK-LHHW-2. Las líneas continuas son el primer bisector y las líneas discontinuas representan una desviación de 10 %.

resulta ser el más adecuado para describir las observaciones experimentales de la DHO de etano ya que conduce a un menor valor del BIC (110.7) en comparación con el modelo LHHW (159.6), obteniendo una diferencia absoluta ( $\Delta\text{BIC}$ ) de ca. 49 (Schwarz, 1978). Además, de acuerdo a los resultados expuestos en la Sección 2.4.1.2, lo cuales infieren cómo la presión parcial de etano tiene un efecto positivo sobre la conversión de etano debido a su oxidación hacia óxidos de carbono en lugar de su adsorción en los sitios activos. El modelo ER es capaz de capturar el efecto de la presión parcial de etano en velocidades de reacción; algo que no es posible con el modelo LHHW ya que es insensible a la presión parcial de etano.

El modelo cinético ER también exhibe los mejores resultados relacionados con la significancia estadística de los parámetros estimados, i.e., el t-value así como los intervalos de confianza, de acuerdo con la información que se muestra en las Tablas 2.7 a 2.11. De hecho, todos los t-values de los parámetros calculados para el modelo ER son dos órdenes de magnitud mayor que el t-value tabulado para un nivel de probabilidad del 95 %. En cuanto a los coeficientes de correlación lineales binarios ( $\rho_{i,j}$ ), los valores mostrados por el modelo ER están por debajo de 0.5, mientras que los modelos LHHW, MvK, MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2 muestran valores más altos y cercanos a 1.0. Por lo tanto, las evidencias estadísticas y experimentales indican que el modelo cinético desarrollado con base en el mecanismo ER exhibe el mejor comportamiento, siendo el más adecuado para que se utilice durante las simulaciones del reactor a escala industrial.

#### 2.4.2.2. Evaluación fisicoquímica de los parámetros del modelo

Después de verificar la consistencia estadística de los parámetros de los modelos, éstos tienen que someterse a una serie de criterios termodinámicos con la finalidad de determinar si tienen significado físico. En lo que respecta a los parámetros de la ecuación de van't Hoff (entalpía estándar de adsorción y entropía estándar de adsorción), los valores estimados se tienen que confrontar con una serie de criterios estipulados por Boudart et al. (1967). Puesto que la adsorción es un proceso exotérmico, la entalpía de adsorción tiene que satisfacer la siguiente desigualdad:

$$-\Delta H_n^0 > 0 \quad (2.49)$$

Por otra parte, la entropía estándar de adsorción debe ser mayor que cero y menor que la

entropía estándar de la especie en fase gaseosa ( $S_{n,g}^{\circ}$ ):

$$0 < -\Delta S_n^{\circ} < S_{n,g}^{\circ} \quad (2.50)$$

donde  $\Delta S_n^{\circ}$  es la entropía estándar de adsorción.

De hecho, la entropía disminuye cuando una molécula en fase gas se transfiere de una fase tridimensional, i.e., de la fase gas, a una fase de dos dimensiones, i.e., a la superficie del catalizador. Los valores de entropía estándar en fase gas de etano, oxígeno, etileno, CO, CO<sub>2</sub> y agua a 440 °C tienen un valor de 275, 231, 257, 223, 246 y 218 J/(mol K), respectivamente, basados en la referencia (Che-Galicia et al., 2014)

Finalmente, se tiene que satisfacer un criterio adicional durante la estimación de parámetros relacionado con la adsorción de los componentes, el cual está relacionado con el cambio en el volumen que se produce cuando una molécula en fase gas se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Esto se expresa específicamente de la siguiente forma:

$$41.8 < -\Delta S_n^{\circ} < 51.04 - 1.4\Delta H_n^{\circ} \quad (2.51)$$

En relación a los parámetros de la ecuación de Arrhenius, la energía de activación debe ser inferior a 210 kJ/mol (Santacesaria, 1997) ya que los valores más grandes indican la presencia de la desactivación del catalizador, por ejemplo, por sinterizado (Bartholomew, 2001). Además, se espera que la energía de activación de las reacciones de oxidación total sean más grandes que la de la formación de etileno a partir de etano.

### 2.4.2.3. Evaluación de los parámetros cinéticos

#### *Modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson*

Como se discutió anteriormente en la Sección 2.4.2.1 y teniendo en cuenta la información que se muestra en la Fig. 2.5 y en la Tabla 2.7, el modelo LHHW, el cual está representado por las Ecs. (2.10)–(2.14), (2.46) y (2.47), exhibe uno de los mejores resultados estadísticos entre los modelos cinéticos desarrollados. En la Tabla 2.7 se observa que los valores de las energías de activación de las reacciones consideradas en el esquema de reacción propuesto están dentro de un intervalo de 76 a 149 kJ/mol. Particularmente, la reacción principal la cual es responsable

**Tabla 2.7.** Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo LHHW utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO.

Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	t-value
$A'_1$ , mmol/(g h)	5.04E+00	5.02E+00	5.06E+00	4.71E+02
$A'_2$ , mmol/(g h)	8.03E-02	8.10E-02	8.07E-02	5.17E+02
$A'_3$ , mmol/(g h)	1.64E+00	1.63E+00	1.64E+00	4.15E+02
$A'_4$ , mmol/(g h)	2.96E+00	2.89E+00	3.02E+00	8.99E+01
$A'_5$ , mmol/(g h)	4.46E+00	4.39E+00	4.52E+00	1.41E+02
$E_{A,1}$ , kJ/mol	7.66E+01	7.62E+01	7.70E+01	3.65E+02
$E_{A,2}$ , kJ/mol	1.49E+02	1.48E+02	1.50E+02	3.05E+02
$E_{A,3}$ , kJ/mol	1.32E+02	1.31E+02	1.33E+02	3.68E+02
$E_{A,4}$ , kJ/mol	1.20E+02	1.17E+02	1.24E+02	6.32E+01
$E_{A,5}$ , kJ/mol	1.09E+02	1.07E+02	1.10E+02	1.51E+02
$-\Delta S_{O_2}^o$ , J/(mol K)	4.66E+01	4.63E+01	4.68E+01	3.45E+02
$-\Delta S_{C_2H_6}^o$ , J/(mol K)	5.71E+01	5.68E+01	5.73E+01	4.75E+02
$-\Delta S_{C_2H_4}^o$ , J/(mol K)	9.01E+01	8.96E+01	9.05E+01	4.20E+02
$-\Delta S_{H_2O}^o$ , J/(mol K)	5.17E+01	5.15E+01	5.18E+01	6.29E+02
$-\Delta S_{CO_2}^o$ , J/(mol K)	6.61E+01	6.58E+01	6.65E+01	3.63E+02
$-\Delta S_{CO}^o$ , J/(mol K)	8.34E+01	8.29E+01	8.39E+01	3.21E+02
$-\Delta H_{O_2}^o$ , kJ/mol	4.25E+01	4.22E+01	4.28E+01	3.03E+02
$-\Delta H_{C_2H_6}^o$ , kJ/mol	4.27E+01	4.24E+01	4.29E+01	3.28E+02
$-\Delta H_{C_2H_4}^o$ , kJ/mol	6.15E+01	6.11E+01	6.20E+01	2.77E+02
$-\Delta H_{H_2O}^o$ , kJ/mol	9.00E+01	8.96E+01	9.04E+01	4.90E+02
$-\Delta H_{CO_2}^o$ , kJ/mol	7.26E+01	7.18E+01	7.33E+01	1.81E+02
$-\Delta H_{CO}^o$ , kJ/mol	8.80E+01	8.70E+01	8.91E+01	1.65E+02
$m_2$	1.42E-01	1.42E-01	1.43E-01	4.26E+02
$m_3$	5.49E-01	5.47E-01	5.51E-01	5.41E+02
$m_4$	1.30E-01	1.27E-01	1.33E-01	9.31E+01
$m_5$	4.92E-01	4.84E-01	5.00E-01	1.19E+02

Nota: F-value = 7567,  $F_{\text{tab}} = 2.79$ ,  $t_{\text{tab}} = 1.97$  a 1 -  $\alpha$  y 388 grados de libertad.

de la formación de etileno a partir de etano ( $r_1$ ) es la que demanda la menor cantidad de energía, i.e., 76.6 kJ/mol. En contraste, la formación  $CO_2$  y  $CO$  a partir de etano ( $r_2$  y  $r_3$ ), son las reacciones que requieren una mayor cantidad de energía, i.e., 149.6 y 132.0 kJ/mol, respectivamente. Estos resultados también indican que las reacciones que producen  $CO_x$  a partir de etano son particularmente sensibles a los cambios de temperatura, es decir, la importancia relativa que tienen estas reacciones aumenta conforme aumenta la temperatura de operación tal y como se observa en la Fig. 2.2. En cuanto a las reacciones de  $CO_x$  a partir de etileno ( $r_4$  y



$r_5$ ), éstas requieren una menor cantidad de energía comparadas con las oxidaciones totales que involucran al etano. Por lo que, el etileno, en principio, se activa más fácil que el etano para producir productos de oxidación total ( $\text{CO}_x$ ). Los valores de energía de activación obtenidos por el modelo LHHW (76 - 150 kJ/mol) coinciden con los valores reportados en la literatura (50 - 140 kJ/mol) (Grabowski & Samson, 2003; Grabowski & Słoczyński, 2005; Wolf et al., 2001). Además, los factores pre-exponenciales asociados con las oxidaciones totales de etano para producir  $\text{CO}_x$  son menores que los de las oxidaciones totales de etileno, indicando que los sitios activos favorecen cinéticamente las oxidaciones totales de etileno lo cual coincide con las observaciones experimentales presentadas en la Fig. 2.4. También se observa en la Tabla 2.7 que los órdenes de reacción relacionados con la fracción de sitios que ocupa el oxígeno son positivos y por debajo de 1.0, específicamente, entre 0.13 y 0.55. Esto se ratifica con las observaciones experimentales relacionadas con la poca dependencia que tiene la conversión de etano a la presión parcial de entrada del oxígeno en comparación con la presión parcial de entrada de los hidrocarburos.

Con respecto a los parámetros de la ecuación de van't Hoff, ver Ec. (2.47), tanto la entalpía estándar de adsorción como la entropía estándar de adsorción son físicamente consistentes de acuerdo con los criterios estipulados por Boudart et al. (1967), ver Ecs. (2.49)–(2.51). Específicamente, las entalpías estándar de adsorción son negativas, mientras que los valores de entropías estándar de adsorción están entre 41.8 J/(mol K) y la entropía estándar de la especie correspondiente en fase gaseosa, ver Sección 2.4.2.2. El agua presenta la entalpía estándar de adsorción más baja, - 90.0 kJ/mol, mientras que los valores más grandes los presentan el oxígeno y etano, - 42.5 y -42.7 kJ/mol, respectivamente. Para el  $\text{CO}_2$ , la entalpía estándar de adsorción es de -72.6 kJ/mol. El orden de magnitud de las entalpías de adsorción estimadas es similar a los valores reportados en la literatura (Egashira et al., 1978; Heynderickx et al., 2010; Saracco et al., 1999; Thinon et al., 2009); por ejemplo, la entalpía de adsorción reportada para el oxígeno varía de -19 a -98 kJ/mol (Saracco et al., 1999), la del agua sobre óxidos metálicos varía de -36 a -113 kJ/mol (Egashira et al., 1978; Heynderickx et al., 2010) y la del  $\text{CO}_2$  varía de -54 a -95 kJ/mol (Thinon et al., 2009). Con base en esto, la fracción de sitios que ocupa el agua a la salida del reactor a escala de laboratorio varía de 38.6 % a 73.3 %, la fracción que ocupa el etano y el oxígeno oscila de 7.5 % a 38.0 % y 6.5 % a 25.2 %, respectivamente, y la fracción de óxidos de carbono y etileno nunca exceden el 1 %. Por lo tanto, los fenómenos de

adsorción que participan en el formalismo LHHW indican que el etano, el oxígeno y el agua se adsorben fuertemente sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, el agua, el cual es uno de los productos principales de reacción en la DHO de etano, es, por lo tanto, el componente principal que tiene un impacto negativo en las velocidades de reacción

### Modelo Eley-Readel

La [Tabla 2.8](#) presenta el F-value de la regresión junto con los parámetros estimados con su respectivo intervalo de confianza del 95 % y su t-value. El F-value calculado es de 7642, el cual es tres órdenes de magnitud mayor que el valor tabulado (2.79), lo que corrobora satisfactoriamente la significancia de la regresión del modelo. Además, todos los parámetros son estadísticamente significativos, ya que su intervalo de confianza son pequeños y su t-value (ca. 240 a 435) es cientos de veces mayor que el t-value tabulado (1.97). Ningún parámetro está correlacionado estadísticamente ya que sus coeficientes de correlaciones binarias ( $\rho_{i,j}$ ) están por debajo de 0.5.

**Tabla 2.8.** Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo ER utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO.

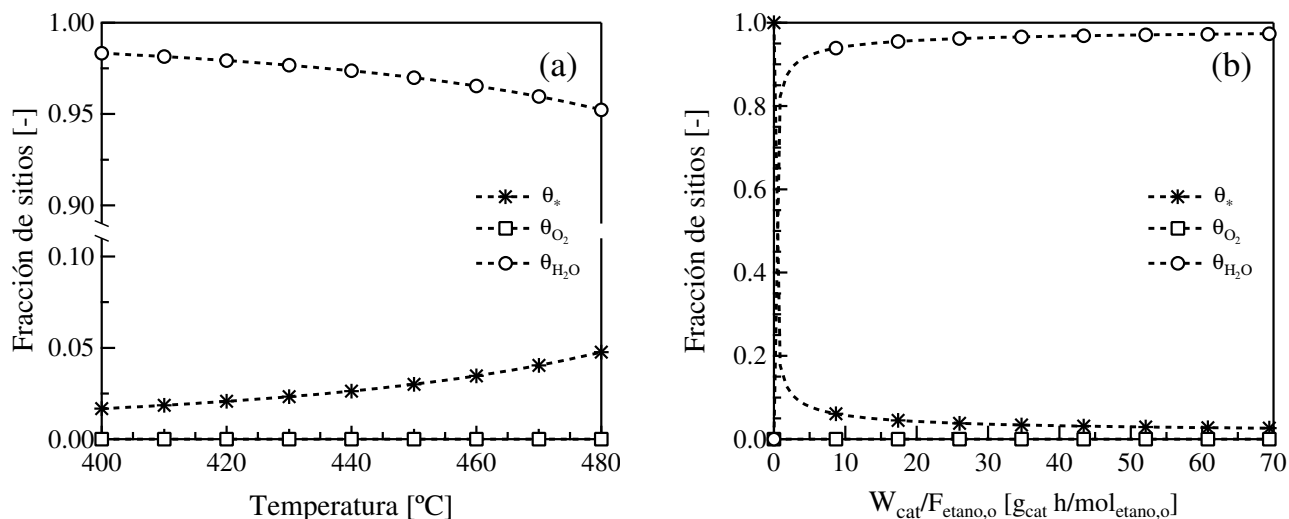
Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	t-value
$A'_1$ , mmol/(g h Pa)	5.50E+00	5.49E+00	5.52E+00	7.59E+02
$A'_2$ , mmol/(g h Pa)	6.86E-01	6.84E-01	6.88E-01	6.79E+02
$A'_3$ , mmol/(g h Pa)	1.58E+00	1.57E+00	1.58E+00	6.61E+02
$A'_4$ , mmol/(g h Pa)	2.60E+00	2.59E+00	2.61E+00	4.80E+02
$A'_5$ , mmol/(g h Pa)	7.87E-01	7.84E-01	7.90E-01	5.14E+02
$E_{A,1}$ , kJ/mol	9.05E+01	9.02E+01	9.07E+01	7.90E+02
$E_{A,2}$ , kJ/mol	1.65E+02	1.64E+02	1.66E+02	5.43E+02
$E_{A,3}$ , kJ/mol	1.50E+02	1.49E+02	1.50E+02	7.91E+02
$E_{A,4}$ , kJ/mol	1.39E+02	1.38E+02	1.39E+02	5.31E+02
$E_{A,5}$ , kJ/mol	1.32E+02	1.31E+02	1.32E+02	4.96E+02
$-\Delta S_{O_2}^0$ , J/(mol K)	2.15E+02	2.14E+02	2.16E+02	8.33E+02
$-\Delta S_{H_2O}^0$ , J/(mol K)	4.20E+01	4.19E+01	4.21E+01	6.75E+02
$-\Delta H_{O_2}^0$ , kJ/mol	4.56E+01	4.55E+01	4.57E+01	8.56E+02
$-\Delta H_{H_2O}^0$ , kJ/mol	1.28E+02	1.28E+02	1.28E+02	7.48E+02
$m_2$	9.22E-01	9.19E-01	9.24E-01	7.37E+02
$m_3$	9.06E-01	9.03E-01	9.08E-01	7.23E+02
$m_4$	1.23E+00	1.22E+00	1.23E+00	5.79E+02
$m_5$	9.05E-01	9.02E-01	9.08E-01	6.37E+02

Nota: F-value = 7642,  $F_{\text{tab}} = 2.79$ ,  $t_{\text{tab}} = 1.97$  a  $1 - \alpha$  y 396 grados de libertad.

Los valores estimados de las constantes de equilibrio de adsorción del oxígeno y el agua, ver [Tabla 2.8](#), indican que las entalpías estándar de adsorción son negativas siendo el agua el componente con la menor entalpía estándar de adsorción ( $\Delta H_n^0 = -128.2$  kJ/mol). Esto sugiere que el agua se enlaza con más fuerza a la superficie del catalizador MoVTeNbO que el oxígeno ( $\Delta H_n^0 = -45.6$  kJ/mol). Además, los criterios de Boudart son similares a los valores reportados en la literatura ([Egashira et al., 1978](#); [Heynderickx et al., 2010](#); [Saracco et al., 1999](#); [Thinon et al., 2009](#)). En el caso de las energías de activación estimadas, las tendencias son similares a las encontradas por el modelo LHHW, es decir, la velocidad de formación de etileno a partir de etano, es la reacción que requiere la menor energía de activación, i.e., 90.5 kJ/mol. En contraste, la formación de  $\text{CO}_x$  tanto de etano y etileno, requieren energías de activación mayores que van desde 131.8 kJ/mol a 165.0 kJ/mol. En concreto, el etileno es el principal contribuyente a los  $\text{CO}_x$  debido a que las oxidaciones totales a partir de etano (ca. 150 kJ mol) requieren aún más energía que las oxidaciones totales a partir de etileno (ca. 130 kJ/mol). Los valores estimados de las energías de activación, que van desde 90.5 a 165.0 kJ/mol, son similares a los valores reportados en la literatura para diferentes sistemas catalíticos para la DHO de etano (de 50 a 150 kJ mol ([Grabowski & Samson, 2003](#); [Grabowski & Słoczyński, 2005](#); [Wolf et al., 2001](#))). Los órdenes de reacción asociados a la presión parcial de oxígeno se encuentran por debajo de 1.0, lo que indica que las velocidades de reacción son afectadas débilmente por los cambios en la presión parcial de oxígeno al igual que lo encontrado por el modelo LHHW.

El fenómeno de adsorción en el catalizador MoVTeNbO parece ser un aspecto clave el cual debe analizarse durante el estudio de cinético dado que la adsorción de productos y reactivos afectan significativamente las velocidades de reacción y, por lo tanto, la actividad y selectividad del catalizador. En la [Fig. 2.6](#) se muestran las predicciones de la fracción de sitios que ocupan el oxígeno y el agua adsorbidos como función de la temperatura y del espacio velocidad, las cuales se calculan a partir de las Ecs. [\(2.16\)](#) y [\(2.17\)](#), respectivamente. Los sitios activos del catalizador MoVTeNbO están cubiertos principalmente por el agua absorbida (ca. 0.95) y en su minoría por el oxígeno adsorbido (ca. 0.05). Por lo tanto, este modelo cinético considera adecuadamente el efecto negativo que tiene el agua adsorbida sobre las velocidades de reacción debido a los altos niveles de concentración del agua y a su afinidad en los sitios activos, con base en el valor más alto que presenta la entalpía de adsorción del agua, que en efecto, inhibe la reacción de DHO de etano y las oxidaciones totales. Además, la baja fracción que ocupa el oxígeno sobre los

sitios activos del catalizador y los valores bajos de los órdenes de reacción asociados a la presión parcial de oxígeno, indican que el modelo cinético de ER considera de manera satisfactoria el débil efecto que tiene la presión parcial de entrada del oxígeno sobre la conversión de etano y la selectividad a etileno (Che-Galicia et al., 2014).



**Figura 2.6.** (a) Fracción de sitios versus temperatura con una relación molar de entrada  $C_2/O_2/N_2=9/7/84$  y espacio velocidad de  $70 g_{cat} h/mol_{Etano,o}$ ; y (b) Fracción de sitios versus espacio velocidad con una relación molar de entrada  $C_2/O_2/N_2=9/7/84$  y  $T = 440 ^\circ C$ .

La presencia de oxígeno es fundamental para que se lleven a cabo la deshidrogenación oxidativa de etano y las oxidaciones totales de etano y etileno. A pesar de que algunos estudios catalíticos (Chen et al., 1999; Vedin et al., 1996) sobre materiales de V para otras reacciones sugieren que el oxígeno de la red del catalizador participa en la reacción y es sustituido mediante la reoxidación del catalizador utilizando el oxígeno de la fase gas, para el catalizador MoVTenbO el oxígeno de superficial de la red del catalizador parece ser la principal especie que participa en las reacciones (Aouine et al., 2001; Botella et al., 2005; Che-Galicia et al., 2014; Chen et al., 1999; Hävecker et al., 2012; Kubo et al., 2008), lo que explica la alta selectividad a etileno. La actividad de los catalizadores V depende principalmente de la labilidad del oxígeno, sin embargo esta labilidad es una función de la composición química y la estructura cristalina del catalizador (Aouine et al., 2001; Botella et al., 2005; Che-Galicia et al., 2014; Hävecker et al., 2012). A este respecto, los catalizadores MoVTenbO los cuales consisten principalmente de la fase cristalina M1, muestran una capacidad relativamente grande de recombinación del oxígeno (Aouine et al., 2001; Botella et al., 2005; Che-Galicia et al., 2014; Hävecker et al., 2012),

en otras palabras, las especies de oxígeno que se utilizan para las reacciones de oxidación son las de las primeras capas de la red del catalizador, las cuales se reemplazan inmediatamente tomando el oxígeno de la fase gas. De hecho, esta podría ser la razón por la que el mecanismo propuesto, ver [Tabla 2.8](#), representa adecuadamente el fenómeno cinético observado para el catalizador MoVTenbO en lugar del ya bien conocido mecanismo redox de Mars y van-Krevelen ([Mars & van Krevelen, 1954](#)). [Kubo et al. \(2008\)](#), durante la evaluación de la amoxidación de propano a través del oxígeno de la red utilizando como catalizadores óxidos metálicos complejos de Mo-V-O, observaron que la velocidad de migración del oxígeno de la red hacia la superficie es demasiado lenta en comparación con la velocidad de consumo de oxígeno de la superficie del catalizador. A este respecto, se requiere una cantidad relativamente pequeña de oxígeno para reoxidar los sitios metálicos que son reducidos después de las reacciones de oxidación de propano, por lo tanto, esto explica la alta selectividad a etileno en este tipo de catalizadores de óxidos mixtos. Es decir, una baja cantidad de oxígeno en la superficie del catalizador junto con una baja temperatura de reacción da lugar a la formación de etileno a partir de etano en lugar de las oxidaciones totales.

#### *Modelo Mars-van Krevelen*

La [Tabla 2.9](#) muestra los principales valores de energías de activación, así como los factores pre-exponenciales acompañados de sus correspondientes t-values e intervalos de confianza del 95% para el modelo cinético MvK, el cual está dado por las Ecs. [\(2.27\)–\(2.32\)](#) y [\(2.46\)](#). Este modelo presenta un F-value (2038) sensiblemente inferior en comparación con los modelos LHHW y ER discutidos anteriormente. Sin embargo, las energías de activación también mostraron un buen sentido físico-químico y, de acuerdo con las estimaciones de los modelos LHHW y ER, indican que la formación de CO<sub>2</sub> y CO a partir de etano requiere de energías de activación más elevadas, 145.0 y 131.2 kJ/mol respectivamente. La energías de activación de la oxidación de etileno para producir CO<sub>2</sub> y CO corresponden a 122.0 y 107.4 kJ/mol, respectivamente. Además, la formación de etileno requiere de la energía de activación más pequeña, es decir, 77.6 kJ/mol. Evidentemente, los valores de la energía de activación del modelo MvK para las reacciones correspondientes son muy similares a los reportados por los modelos LHHW y ER y, por consiguiente, coinciden con los valores reportados por otros ([Grabowski, 2004](#); [Putra et al.,](#)

2012). Además, la energía de activación para la reoxidación de los sitios activos es, a su vez, de 100 kJ/mol, la cual es mayor que la energía de activación para la formación de etileno a partir de etano y por debajo de las oxidaciones totales. El orden de reacción para la reoxidación del catalizador es también pequeño (0.211). Como se mencionó, este orden de reacción sugiere que el oxígeno se libera rápidamente a partir de las primeras capas de catalizador y rápidamente es remplazado por oxígeno de la fase de gas. Con base en este valor, el formalismo MvK parece ser cuestionable en las condiciones cinéticas estudiadas (Bottino et al., 2003; Routray et al., 2004; Shee et al., 2006; Singh et al., 2005). Sin embargo, es necesario realizar estudios a futuro para confirmar esta conclusión basada en modelos.

**Tabla 2.9.** Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo MvK utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO.

Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	t-value
$A'_1$ , mmol/(g h Pa)	3.45E+00	3.40E+00	3.50E+00	1.35E+02
$A'_2$ , mmol/(g h Pa)	6.48E-06	6.37E-06	6.59E-06	1.15E+02
$A'_3$ , mmol/(g h Pa)	1.02E-03	9.98E-04	1.04E-03	8.77E+01
$A'_4$ , mmol/(g h Pa)	7.79E-04	7.69E-04	7.89E-04	1.50E+02
$A'_5$ , mmol/(g h Pa)	7.20E-04	7.05E-04	7.36E-04	9.29E+01
$A'_O$ , mmol/(g h Pa <sup>m</sup> )	4.60E-01	4.54E-01	4.66E-01	1.55E+02
$E_{A,1}$ , kJ/mol	7.76E+01	7.63E+01	7.88E+01	1.21E+02
$E_{A,2}$ , kJ/mol	1.45E+02	1.43E+02	1.47E+02	1.28E+02
$E_{A,3}$ , kJ/mol	1.31E+02	1.29E+02	1.34E+02	1.14E+02
$E_{A,4}$ , kJ/mol	1.22E+02	1.22E+02	1.22E+02	7.68E+02
$E_{A,5}$ , kJ/mol	1.07E+02	1.07E+02	1.08E+02	9.65E+02
$E_{A,O}$ , kJ/mol	9.99E+01	9.83E+01	1.02E+02	1.20E+02
m	2.11E-01	2.08E-01	2.13E-01	1.66E+02

Nota: F-value = 2038,  $F_{\text{tab}} = 2.79$ ,  $t_{\text{tab}} = 1.97$  a  $1 - \alpha$  y 401 grados de libertad.

### *Modelos Mars-van Krevelen – Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson*

Las Tablas 2.10 y 2.11 muestran los valores de los parámetros de las ecuaciones de Arrhenius y van't Hoff así como los t-values y límites de confianza para los modelos cinéticos MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2. Como se indicó anteriormente, los modelos de MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2 muestran una capacidad relativamente baja para representar los datos experimentales en comparación con el modelo ER con base en los F-values y diagramas de paridad. Sin embargo,

las energías de activación y criterios Boudart muestran consistencia cinética y termodinámica siendo similares a los encontrados para los modelos LHHW, ER y MvK.

**Tabla 2.10.** Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo MvK-LHHW-1 utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO.

Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	t-value
$A'_1$ , mmol/(g h)	2.33E+00	2.32E+00	2.35E+00	3.04E+02
$A'_2$ , mmol/(g h)	5.14E-09	-9.78E-09	1.08E-07	9.82E-02
$A'_3$ , mmol/(g h)	8.28E-06	7.51E-06	9.05E-06	2.13E+01
$A'_4$ , mmol/(g h)	2.05E-02	2.03E-02	2.06E-02	3.23E+02
$A'_5$ , mmol/(g h)	2.13E-01	2.11E-01	2.14E-01	2.94E+02
$A'_O$ , mmol/(g h Pa <sup>m</sup> )	7.64E-01	7.59E-01	7.69E-01	2.94E+02
$E_{A,1}$ , kJ/mol	7.73E+01	7.65E+01	7.80E+01	1.94E+02
$E_{A,2}$ , kJ/mol	1.55E+02	1.52E+02	1.58E+02	9.81E+01
$E_{A,3}$ , kJ/mol	1.37E+02	1.33E+02	1.41E+02	7.10E+01
$E_{A,4}$ , kJ/mol	1.30E+02	1.30E+02	1.31E+02	3.72E+02
$E_{A,5}$ , kJ/mol	1.04E+02	1.03E+02	1.04E+02	4.02E+02
$E_{A,O}$ , kJ/mol	7.51E+01	7.45E+01	7.56E+01	2.85E+02
$-\Delta S_{O_2}^o$ , J/(mol K)	9.54E+01	9.49E+01	9.59E+01	3.76E+02
$-\Delta S_{C_2H_6}^o$ , J/(mol K)	2.00E+02	1.99E+02	2.01E+02	4.41E+02
$-\Delta S_{C_2H_4}^o$ , J/(mol K)	7.51E+01	7.48E+01	7.55E+01	3.91E+02
$-\Delta S_{H_2O}^o$ , J/(mol K)	5.18E+01	5.18E+01	5.19E+01	4.68E+03
$-\Delta S_{CO_2}^o$ , J/(mol K)	4.87E+01	4.84E+01	4.91E+01	2.83E+02
$-\Delta S_{CO}^o$ , J/(mol K)	4.25E+01	4.23E+01	4.27E+01	3.67E+02
$-\Delta H_{O_2}^o$ , kJ/mol	6.43E+01	6.37E+01	6.49E+01	2.14E+02
$-\Delta H_{C_2H_6}^o$ , kJ/mol	5.08E+01	5.06E+01	5.11E+01	3.66E+02
$-\Delta H_{C_2H_4}^o$ , kJ/mol	1.05E+02	1.04E+02	1.05E+02	3.76E+02
$-\Delta H_{H_2O}^o$ , kJ/mol	5.21E+01	5.17E+01	5.25E+01	2.86E+02
$-\Delta H_{CO_2}^o$ , kJ/mol	7.00E+01	6.95E+01	7.05E+01	2.72E+02
$-\Delta H_{CO}^o$ , kJ/mol	6.68E+01	6.64E+01	6.73E+01	2.77E+02
$m_2$	5.95E-01	5.82E-01	6.07E-01	9.33E+01
$m_3$	1.01E+00	9.98E-01	1.03E+00	1.17E+02
$m_4$	8.51E-01	8.46E-01	8.55E-01	3.65E+02
$m_5$	2.75E-01	2.73E-01	2.77E-01	3.21E+02
$m$	1.45E-01	1.44E-01	1.46E-01	2.86E+02

Nota: F-value = 609,  $F_{tab} = 2.79$ ,  $t_{tab} = 1.97$  a  $1 - \alpha$  y 385 grados de libertad.

Dado que los modelos MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2 son menos significativos que los modelos ER, LHHW y MvK desde un punto de vista estadístico, no pueden ser considerados en esta

**Tabla 2.11.** Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95 % del modelo MvK-LHHW-2 utilizado para describir la DHO de etano sobre el catalizador MoVNbTeO.

Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	t-value
$A'_1$ , mmol/(g h)	2.32E+00	2.29E+00	2.35E+00	1.37E+02
$A'_2$ , mmol/(g h)	5.12E-09	5.06E-09	5.19E-09	1.65E+02
$A'_3$ , mmol/(g h)	8.29E-06	8.19E-06	8.39E-06	1.64E+02
$A'_4$ , mmol/(g h)	2.04E-02	2.01E-02	2.07E-02	1.36E+02
$A'_5$ , mmol/(g h)	2.13E-01	2.10E-01	2.15E-01	1.72E+02
$A'_O$ , mmol/(g h Pa <sup>m</sup> )	7.66E-01	7.58E-01	7.74E-01	1.88E+02
$E_{A,1}$ , kJ/mol	7.34E+01	7.29E+01	7.40E+01	2.57E+02
$E_{A,2}$ , kJ/mol	1.66E+02	1.64E+02	1.68E+02	1.71E+02
$E_{A,3}$ , kJ/mol	1.47E+02	1.44E+02	1.49E+02	1.28E+02
$E_{A,4}$ , kJ/mol	1.31E+02	1.29E+02	1.32E+02	1.40E+02
$E_{A,5}$ , kJ/mol	1.04E+02	1.03E+02	1.05E+02	1.75E+02
$E_{A,O}$ , kJ/mol	7.50E+01	7.43E+01	7.57E+01	2.15E+02
$-\Delta S_{O_2}^o$ , J/(mol K)	9.54E+01	9.44E+01	9.63E+01	1.98E+02
$-\Delta S_{C_2H_6}^o$ , J/(mol K)	1.08E+01	1.06E+01	1.10E+01	1.22E+02
$-\Delta S_{C_2H_4}^o$ , J/(mol K)	7.53E+01	7.45E+01	7.60E+01	2.03E+02
$-\Delta S_{H_2O}^o$ , J/(mol K)	4.19E+01	4.15E+01	4.23E+01	2.04E+02
$-\Delta S_{CO_2}^o$ , J/(mol K)	4.88E+01	4.83E+01	4.93E+01	2.01E+02
$-\Delta S_{CO}^o$ , J/(mol K)	4.25E+01	4.20E+01	4.31E+01	1.58E+02
$-\Delta H_{O_2}^o$ , kJ/mol	6.45E+01	6.40E+01	6.50E+01	2.62E+02
$-\Delta H_{C_2H_6}^o$ , kJ/mol	5.08E+01	5.03E+01	5.13E+01	2.08E+02
$-\Delta H_{C_2H_4}^o$ , kJ/mol	1.05E+02	1.04E+02	1.06E+02	1.96E+02
$-\Delta H_{H_2O}^o$ , kJ/mol	4.21E+01	4.15E+01	4.27E+01	1.32E+02
$-\Delta H_{CO_2}^o$ , kJ/mol	6.99E+01	6.92E+01	7.07E+01	1.89E+02
$-\Delta H_{CO}^o$ , kJ/mol	6.73E+01	6.64E+01	6.81E+01	1.55E+02
$m_2$	5.92E-01	5.86E-01	5.98E-01	1.91E+02
$m_3$	1.01E+00	9.98E-01	1.03E+00	1.29E+02
$m_4$	8.48E-01	8.40E-01	8.57E-01	1.97E+02
$m_5$	2.75E-01	2.70E-01	2.80E-01	1.14E+02
$m$	1.45E-01	1.43E-01	1.46E-01	1.64E+02
$-\Delta S_{C_2H_4-OX}^o$ , J/(mol K)	4.77E+01	4.71E+01	4.83E+01	1.60E+02
$-\Delta S_{H_2O-OX}^o$ , J/(mol K)	6.13E+01	6.07E+01	6.19E+01	1.94E+02
$-\Delta S_{CO_2-OX}^o$ , J/(mol K)	6.01E+01	5.93E+01	6.09E+01	1.49E+02
$-\Delta S_{CO-OX}^o$ , J/(mol K)	4.18E+01	4.13E+01	4.23E+01	1.70E+02
$-\Delta H_{C_2H_4-OX}^o$ , kJ/mol	7.02E+01	6.91E+01	7.14E+01	1.20E+02
$-\Delta H_{H_2O-OX}^o$ , kJ/mol	5.47E+01	5.37E+01	5.58E+01	1.05E+02
$-\Delta H_{CO_2-OX}^o$ , kJ/mol	8.59E+01	8.49E+01	8.69E+01	1.74E+02
$-\Delta H_{CO-OX}^o$ , kJ/mol	7.23E+01	7.13E+01	7.34E+01	1.37E+02

Nota: F-value = 796,  $F_{\text{tab}} = 2.79$ ,  $t_{\text{tab}} = 1.97$  a  $1 - \alpha$  y 377 grados de libertad.



etapa como modelos adecuados para el sistema catalítico estudiado. Sin embargo, una revisión de los parámetros cinéticos estimados a partir de los modelos MvK-LHHW-1, ver [Tabla 2.10](#), y MvK-LHHW-2, ver [Tabla 2.11](#), confirman los resultados que se obtuvieron con el modelo ER. Es decir, que la oxideshidrogenación del etileno es la reacción que requiere una menor cantidad de energía; que los productos de oxidación total ( $\text{CO}_x$ ) se forman más fácilmente a partir del etileno que a partir del etano; que las velocidades de reacción, incluyendo la re-oxidación del catalizador, están débilmente afectadas por cambios en la presión parcial de oxígeno; y el agua es el principal componente adsorbido en los sitios activos.

## 2.5. Conclusiones

Se construyeron cinco modelos cinéticos basados en diferentes formalismos macroscópicos, i.e., LHHW, ER, MvK, MvK-LHHW-1 y MvK-LHHW-2 para describir la DHO de etano a etileno. Las ecuaciones de velocidad de reacción se obtuvieron considerando un esquema de reacción que incluye cinco reacciones, las cuales se ajustaron a través de una regresión no lineal a las observaciones experimentales obtenidas sobre el catalizador MoVTenbO altamente activo/selectivo. Los resultados experimentales demuestran que el etileno es el producto primario y que la formación de  $\text{CO}_x$  se lleva a cabo a partir de etano y etileno. Se encontró que las velocidades de reacción sobre el catalizador MoVTenbO son menos sensibles a los cambios en la presión parcial del oxígeno que a los cambios en la presión parcial de los hidrocarburos (etano y etileno), lo cual justifica parcialmente la alta actividad y selectividad de este sistema catalítico. La información cinética resultante se utilizó para una mejor comprensión de algunos aspectos del mecanismo de reacción involucrados en la DHO de etano. Se utilizaron criterios fisicoquímicos y estadísticos para comparar el rendimiento de los modelos cinéticos desarrollados y definir el más adecuado. Aunque los cinco modelos, en general, muestran parámetros físicamente significativos y estadísticamente consistentes, el modelo ER exhibe la mejor capacidad de reproducir la información experimental. La evaluación de las velocidades de reacción y de los parámetros correspondientes indicaron que: la formación de etileno a partir de etano es la reacción que exige la menor cantidad de energía para que se lleve a cabo y, a su vez, es más complicado que se lleve a cabo la formación de los  $\text{CO}_x$  y agua a partir de etano que del etileno; el agua es el principal componente adsorbido sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, de acuerdo

con la fracción de sitios que ocupa, este compuesto parece ser el principal factor que afecta las velocidades de reacción.

[Esta página se dejó en blanco intencionalmente]

# Hidrodinámica y transferencia de calor en ausencia de reacción

## Resumen

*En este capítulo se estudia el efecto de la hidrodinámica sobre la transferencia de calor en un lecho empacado a escala industrial con una relación de  $d_t/d_p=3.12$ . Se propuso un procedimiento general para estimar los parámetros de transporte de calor, el cual incluye la predicción de los perfiles de fracción vacía; el uso de datos de caída de presión para calcular el impacto de las resistencias viscosas e inerciales; y la predicción de los perfiles de velocidad. Los parámetros de transporte de calor ( $k_{er}$  y  $h_w$ ) se estimaron considerando dos tipos de observaciones (axiales y radiales) en ausencia de reacción a diferentes números de Reynolds. Asimismo, se compara la aproximación clásica (CA) la cual no considera la hidrodinámica con la aproximación de la capa límite (BLA) que incluyen la hidrodinámica al modelar la transferencia de calor en el lecho empacado. Los resultados revelan que la consideración de observaciones experimentales en la dirección radial no solo mejora el ajuste del modelo, si no también mejora notablemente la significancia estadística de los parámetros estimados. También los resultados sugieren que es indispensable considerar la influencia del campo de velocidad en el modelo de transferencia de calor para obtener parámetros de transporte confiables que puedan utilizarse en el diseño del reactor. De los valores obtenidos de  $h_w$  y  $k_{er}$ , se observa que ambos parámetros incrementan conforme incrementa el  $Re_p$  mostrando una dependencia lineal sobre la velocidad de flujo.*

### 3.1. Introducción

El diseño y el escalamiento de los reactores de lecho empacado no sólo requiere de un conocimiento preciso de la cinética de reacción, sino también un conocimiento de la dinámica del fluido en el lecho empacado, así como de la transferencia de calor. En este sentido, la transferencia de calor en lechos empacados ha recibido un importante esfuerzo de investigación tanto de la academia como de la industria (Borman et al., 1992; Castillo-Araiza et al., 2007; de Wasch & Froment, 1972; Dixon, 1985a; Dixon et al., 1978; Dixon, 1985b; Dixon & Cresswell, 1979; Olbrich & Potter, 1972; Sklivaniotis et al., 1988; Wakao & Kaguei, 1982; Wijngaarden & Westerterp, 1989). Este tema es importante para la industria debido a su gran impacto en el diseño y operación de los reactores catalíticos de lecho empacado donde el control de la temperatura juega un papel fundamental, ya que influye directamente en la desactivación del catalizador, en la selectividad de los productos, en la sensibilidad a las perturbaciones del reactor, en la cinética de la reacción. Normalmente, los reactores de lecho empacado con una baja relación  $d_t/d_p < 8$ , se utilizan para llevar a cabo reacciones altamente exotérmicas donde el control de temperatura se consigue mediante el intercambio de calor entre el fluido que fluye a través del lecho empacado y un fluido de refrigeración externo, e.g. agua, la cual fluye en el otro lado de la pared. Por lo que, entender este proceso de intercambio de calor requiere un conocimiento de las características de la transferencia de calor en el lecho empacado.

Los reactores de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  son sistemas muy complejos en los cuales se tiene la presencia de perfiles de fracción vacía y de velocidad, además de tener gradientes radiales y axiales de temperatura y concentración apreciables (Papageorgiou & Froment, 1995). En la actualidad el comportamiento de los fenómenos de transporte y catalítico no se ha descrito adecuadamente en los sistemas de reacción con baja relación  $d_t/d_p$ . Particularmente la descripción entre las temperaturas predichas y observadas no ha sido del todo satisfactoria debido a que no se ha considerado adecuadamente el efecto de la hidrodinámica en la transferencia de calor (Anastasov, 2002; López-Isunza & Kershenbaum, 1992). El enfoque clásico que se utiliza para el modelado del transporte de calor en un reactor de lecho empacado utiliza ecuaciones promediadas que consideran al sistema como continuo que hacen uso de los parámetros efectivos de transporte de calor: la conductividad térmica efectiva en la dirección radial,  $k_{er}$ , la conductividad térmica efectiva en la dirección axial,  $k_{ez}$ , y el coeficiente de transferencia de

calor en la pared,  $h_w$  (Dixon & Cresswell, 1979; Jakobsen et al., 2002). Estos parámetros se han obtenido a partir de datos experimentales en ausencia de reacción química, siendo éste el entorno experimental habitual para estudios de transferencia de calor. Sin embargo, existen diferencias entre los resultados publicados por diferentes autores (Michelsen, 1979; Tobiś & Ziółkowski, 1988; Wen et al., 2007), estas diferencias se deben a la forma en la que se considera el efecto de la hidrodinámica en la transferencia de calor (Daszkowski & Eigenberger, 1992; Einfeld & Schnitzlein, 2001; Giese et al., 1998; Wen & Ding, 2006). En la mayoría de los estudios, se ha considerado flujo pistón en el interior de esta clase de reactores con baja relación  $d_t/d_p$ . No obstante, varios investigadores (Bey & Eigenberger, 1997; Freiwald & Paterson, 1992; Tsotsas & Schülnder, 1990; Vortmeyer & Haidegger, 1991) han observado que en lechos empacados que presentan una baja relación de  $d_t/d_p$  se tiene la existencia de perfiles de fracción vacía siendo mayores en la zona cercana a la pared, lo que ocasiona un perfil de velocidad en el interior de este tipo de sistemas.

En este sentido, dado que uno de los factores cruciales en el diseño conceptual de los reactores catalíticos de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$  es la descripción adecuada del transporte de calor, el objetivo de este capítulo es describir el transporte de calor en este tipo de sistemas considerando el efecto de la hidrodinámica. Por lo que se estudiarán los fenómenos de transporte a nivel de reactor industrial mediante observaciones de caídas de presión en el sistema para caracterizar y describir el transporte de momento junto con observaciones de transferencia de calor en ausencia de reacción para estimar los parámetros de transporte de calor correspondientes,  $h_w$  y  $k_{er}$ , que a su vez permitirán la descripción de los perfiles de velocidad y su interacción con los procesos de transporte de calor en ausencia de reacción.

## 3.2. Hidrodinámica

El objetivo en la mayoría de los casos en que se estudia un reactor de lecho empacado ha sido la simulación y el diseño, basados en la predicción de los perfiles de concentración y temperatura obtenidos en reactores a escala piloto, suponiendo que la velocidad del fluido se aproxima a un perfil radial uniforme en el lecho empacado. Sin embargo, desde hace algunos años ha sido de particular interés incorporar la hidrodinámica en los modelos de reactor de lecho empacado, lo que parece ser especialmente importante para el caso de las reacciones altamente exotérmicas.

Varios estudios teóricos/experimentales han sido publicados en la literatura con relación a los perfiles de velocidad dentro de lechos empacados (Bey & Eigenberger, 1997; Castillo-Araiza & Lopez-Isunza, 2008; Einfeld & Schnitzlein, 2005; Foumeny & Ma, 1994; Giese et al., 1998; Lerou & Froment, 1978, 1977; Magnico, 2003; Morales et al., 1951). Dentro de éstos, se han encontrado grandes diferencias en los perfiles radiales de velocidad debido a la distribución no uniforme de la fracción vacía en la dirección radial; la cual es más grande cerca de la pared del reactor, sobre todo en el caso de los lechos empacados con baja relación de  $d_t/d_p$ . A este respecto, representar de manera exacta la distribución de la velocidad del fluido intersticial en lechos empacados parece ser una tarea muy difícil, ya que requiere la descripción adecuada en 3D de la distribución de la fracción vacía en el lecho para valores que generalmente se encuentran ( $\epsilon \sim 0.35$  a  $0.6$ ) en lechos empacados con baja relación de  $d_t/d_p$ . Por esta razón, se han propuesto diferentes ecuaciones empíricas en la literatura para describir los perfiles observados radiales de la fracción vacía. Por otro lado, el uso de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) puede definir un dominio computacional que se adapte a las geometrías de diferentes tipos de pellets empacados en el lecho, sin embargo la solución numérica de las ecuaciones que modelan el campo de velocidades en todo el lecho empacado requiere de grandes recursos computacionales, y estos códigos sólo se han utilizado para resolver lechos empacados cortos con una fracción vacía grande, donde los contactos puntuales entre la partículas sólidas se evitan (Logtenberg et al., 1999; Nijemeisland & Dixon, 2001, 2004).

En general, los campos de velocidad se describen por las ecuaciones modificadas Navier-Stokes en las cuales se incorporan las interacciones entre el sólido y el fluido. Estas interacciones sólido-fluido son consideradas mediante términos adicionales con base en mediciones de caída de presión utilizando normalmente la ecuación de Ergun (1952). Estos modelos también incluyen ecuaciones empíricas que tienen como objetivo describir los perfiles de fracción vacía radial, que a su vez, se utilizan para calcular los perfiles de velocidad (Bey & Eigenberger, 1997; Giese et al., 1998). Esta forma de describir los perfiles de velocidad se conoce también como “métodos aproximados de ingeniería”, basados en los trabajos de Darcy (1856), Forchheimer (1901), Brinkman (1949), y Ergun (1952), entre otros. Sin embargo, la magnitud de la velocidad en la zona de alta fracción vacía cercana a la pared generalmente se ha sobreestimado. Por lo que algunos investigadores (Bey & Eigenberger, 1997; Giese et al., 1998) utilizan un parámetro conocido como la viscosidad efectiva ( $\mu_{\text{eff}}$ ) en el término esfuerzos de corte viscoso dentro el

termino de Navier Stokes, para considerar los efectos de la disipación viscosa debido a efectos de turbulencia en la zona cercana a la pared. Este parámetro genera gran incertidumbre, ya que se supone que es una función (no conocida) de la fracción vacía y del número de Reynolds, que se puede estimar a partir de estas mediciones (Bey & Eigenberger, 1997; Giese et al., 1998; Winterberg & Tsotsas, 2000). Por otro lado, Macdonald et al. (1979) han señalado que los parámetros  $\alpha$  (1.75) y  $\beta$  (150) dentro de la ecuación de Ergun no son constantes universales, y su vez, Hicks (1970) observa que estos parámetros varían con el número de Reynolds y la relación de  $d_t/d_p$ . Castillo-Araiza (2008) demuestra que los perfiles de velocidad observados en un sistema con baja relación de  $d_t/d_p$  en régimen turbulento se pueden describir estimando las constantes de Ergun para cada lecho a partir de los perfiles de velocidad, omitiendo el uso de la viscosidad efectiva. Por lo que Castillo-Araiza & López-Isunza (2010, 2011) utilizan esta última aproximación para predecir los perfiles de velocidad y su efecto en los perfiles de temperatura con y en ausencia de reacción en un reactor de lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p$  igual a 3.125.

Con base en las ideas expuestas, se consideran los siguientes pasos para predecir los perfiles de velocidad: i) obtener una ecuación que describa adecuadamente los perfiles de fracción vacía en el reactor estudiado; ii) obtener observaciones de caída de presión en el reactor estudiado y utilizarlas para obtener una ecuación de caída de presión confiable; y iii) utilizar las ecuaciones de fracción vacía y de caída de presión, junto con la ecuación de momento para predecir los perfiles de velocidad. Cada uno de los pasos, así como una breve descripción de los antecedentes sobre el tema correspondiente se describe a través de esta sección.

### 3.2.1. Perfiles de fracción vacía

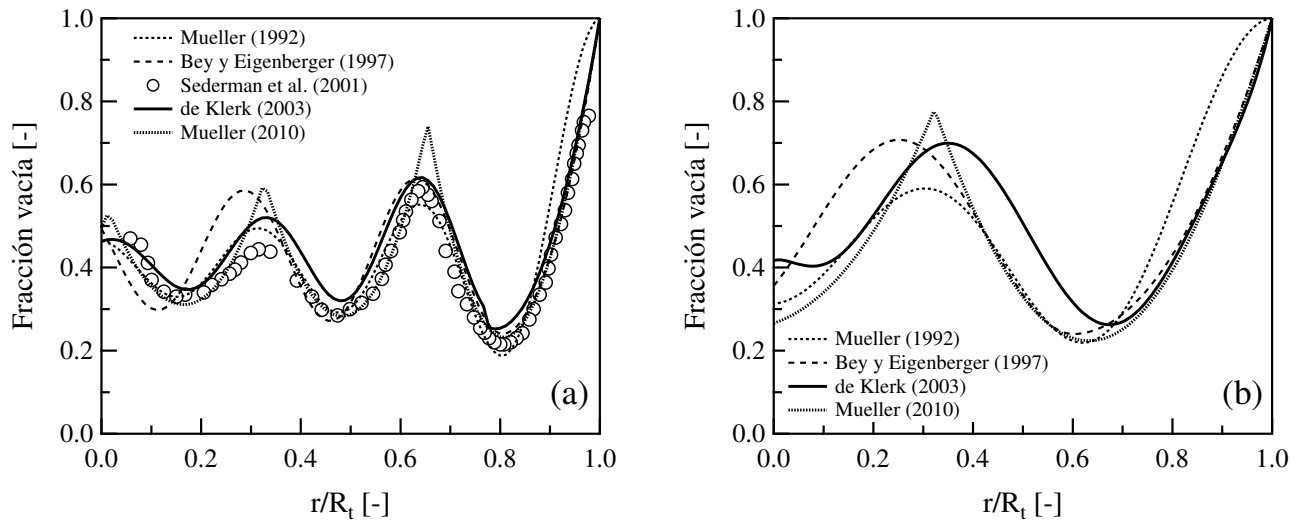
Los perfiles de fracción vacía son una característica estructural de los lechos empacados que se produce debido a la influencia de las paredes del reactor. En este sentido, los efectos de pared sobre los perfiles de fracción vacía son un componente importante en el diseño y análisis de reactores de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ . Particularmente, varios autores han investigado las variaciones de la fracción vacía para lechos empacados utilizando diferentes técnicas experimentales (Benenati & Brosilow, 1962; Cohen & Metzner, 1981; de Klerk, 2003; Goodling et al., 1983; Küfner & Hofmann, 1990; Mariani et al., 2009; Martin,



1978; Mueller, 1992; Ridgway & Tarbuck, 1968; Roblee et al., 1958; Sederman et al., 2001; Thadani & Peebles, 1966). Estos trabajos experimentales han proporcionado una herramienta importante para evaluar con precisión cualquier tipo de expresión que permita predecir los perfiles de fracción vacía en lechos empacados.

A este respecto y dado que la variación de la fracción vacía en la dirección radial es oscilatoria y con naturaleza de amortiguamiento, se ha modelado mediante diferentes enfoques empíricos. Por ejemplo, existen modelos muy simplificados que caracterizan la variación de la fracción vacía radial y sólo utilizan una función del tipo exponencial los cuales suelen ser similares al modelo establecido por Vortmeyer & Schuster (1983). Sin embargo, este tipo de modelos no toma en cuenta las oscilaciones observadas de la fracción vacía en la dirección radial y por consiguiente son una fracción vacía promedio como función de la dirección radial. Por otra parte, se han desarrollado modelos que hacen uso de una función coseno para caracterizar las oscilaciones radiales y una función exponencial para describir la amortiguación radial, dentro de éstos, los más representativos han sido desarrollados por Martin (1978); Cohen & Metzner (1981); Küfner & Hofmann (1990); Bey & Eigenberger (1997); y de Klerk (2003). Este tipo de modelos predicen la fracción vacía radial muy bien cerca de la pared, pero se vuelven menos precisos conforme aumenta la distancia radial de la pared. Mueller (1991, 1992) caracterizó las oscilaciones con una función de Bessel de primera especie de orden cero y la amortiguación radial con una función exponencial. Este modelo sobre predice la fracción vacía radial cercana a la pared y describe adecuadamente la fracción vacía radial conforme aumenta la distancia radial de la pared. Además de los modelos puramente empíricos, se han empleado enfoques analíticos más rigurosos para caracterizar la variación de la fracción vacía radial (Du Toit, 2002; Govindarao & Froment, 1986; Govindarao et al., 1990; Mariani et al., 1998; Mueller, 2010). No obstante, a pesar de que algunas expresiones analíticas predicen adecuadamente la variación de la fracción vacía radial para partículas esféricas en lechos empacados, no se han utilizado con frecuencia en comparación con los modelos empíricos de la fracción vacía radial en el modelado de reactores de lecho empacado.

En la Fig. 3.1a se muestra una comparación de datos experimentales reportados por Sederman et al. (2001) con diferentes correlaciones propuestas en la literatura (ver Apéndice C) de la distribución de los perfiles de fracción vacía radiales en un lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p = 5.6$  (Bey & Eigenberger, 1997; de Klerk, 2003; Mueller, 2010, 1992). Esta comparación



**Figura 3.1.** Perfiles de fracción vacía radiales: (a) comparación entre datos experimentales con las predicciones de varios modelos para una relación de  $d_t/d_p = 5.6$ ; y (b) predicciones de varios modelos para una relación de  $d_t/d_p = 3.12$ .

se realiza con la finalidad de determinar que correlación describe mejor el perfil radial de fracción vacía en un lecho empacado con partículas esféricas y una baja relación de  $d_t/d_p$ , ya que, una mala elección de una correlación que prediga los perfiles de fracción vacía, se reflejaría en una mala descripción de los perfiles de velocidad y por consiguiente de los perfiles de temperatura y concentración. Se puede observar que el modelo propuesto por [Mueller \(1992\)](#) describe adecuadamente los datos experimentales en el centro del lecho, sin embargo da una sobreestimación de la fracción vacía en la zona cercana a la pared, lo cual afecta significativamente a la predicción de los perfiles de velocidad a través del lecho empacado como se verá más adelante. Por otro lado, a pesar de que el modelo de [Bey & Eigenberger \(1997\)](#) predice mejor la zona cercana a la pared, es el modelo que presenta mayores desviaciones en el centro del lecho. En el caso del modelo propuesto por [de Klerk \(2003\)](#), se observa que predice mejor los datos experimentales en la región cercana a la pared que en el centro del lecho, no obstante, aunque existe una pequeña sobreestimación en la región del centro del lecho, es el modelo que predice mejor los datos experimentales. Finalmente, otro modelo propuesto también por [Mueller \(2010\)](#) predice con precisión la fracción vacía radial en las región cercana a la pared y en gran parte de la región en el centro del lecho, sin embargo, presenta sobreestimaciones importantes para cada diámetro de partícula. Dado que existen diferencias importantes entre las correlaciones propuestas, es decir, variaciones de amplitud y posición en los valores mínimos y máximos de la fracción vacía, es

importante determinar la correlación que describa con mayor precisión los perfiles de fracción vacía. A este respecto, la correlación que mejor predice la variación radial de la fracción vacía es la propuesta por de Klerk (2003), la cual se ha construido a partir de una gran cantidad de resultados experimentales de sistemas con bajas y altas relaciones de  $d_t/d_p$ . Como consecuencia, en este estudio se utiliza esta expresión para predecir los perfiles de fracción vacía. Por otra parte, ya que en este trabajo se utilizarán las dimensiones de reactor y catalizador que se presentan en la [Tabla 3.1](#), es necesario obtener los perfiles de fracción vacía a estas condiciones. Por lo que, en la [Fig. 3.1b](#) se muestran las predicciones de la fracción vacía radiales en un lecho empacado para una relación de  $d_t/d_p = 3.12$ , donde se predican dos regiones de alta fracción vacía: en la pared del tubo y a un diámetro de partícula de ésta. Es importante observar que refleja las mismas tendencias que para el caso de la [Fig. 3.1a](#), es decir, las principales diferencias se presentan en la zona cercana a la pared y en la variación y amplitud de la fracción vacía en la región lejana a la pared.

**Tabla 3.1.** Dimensiones del reactor y catalizador.

	Magnitud
Longitud del reactor, $m_r$	2.6
Diámetro del reactor, $m_r$	0.0256
Diámetro de partícula, $m_r$	0.0082
Fracción vacía promedio del reactor, $m_f^3/m_r^3$	0.48
Relación $d_t/d_p$	3.125

### 3.2.2. Caída de presión

La descripción adecuada de la caída de presión es importante para el diseño de un reactor de lecho empacado: ya que es indispensable para predecir los perfiles de velocidad así como para determinar la energía necesaria que requieren las bombas y compresores. En consecuencia, la caída de presión ha sido estudiada desde hace algún tiempo tanto experimentalmente como teóricamente y, se han logrado algunos acuerdos generales sobre la manera de describir la presión en lechos empacados. Sin embargo, sigue existiendo incertidumbre sobre la influencia de las paredes del reactor en la caída de presión. Por lo que, la comprensión de estas incertidumbres es necesaria para el modelado de cualquier proceso que implica un reactor de lecho empacado

con una baja relación de  $d_t/d_p$ .

La caída de presión a través de lechos empacados prácticamente es el resultado de las pérdidas por fricción de fluido a causa de las superficies presentes en el lecho. Están relacionados con resistencias viscosas a un flujo bajo caracterizado por una dependencia lineal de la velocidad de flujo (ecuación Blake-Kozeny) y resistencias inerciales caracterizadas por la dependencia cuadrática de la velocidad de flujo (Burke-Plummer o efecto Forchheimer). Ergun (1952) ha demostrado que se puede obtener una expresión para toda la gama de números de Reynolds mediante la suma de las expresiones para la gama de baja y alta velocidad. Esto conduce a la ecuación de Ergun que se presenta a continuación:

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu_f G}{\rho_f d_p^2} + \beta \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \frac{G^2}{\rho_f d_p} \quad (3.1)$$

donde:

$$\alpha = 150 \quad (3.2)$$

$$\beta = 1.75 \quad (3.3)$$

con  $L$  siendo la longitud de lecho empacado,  $\Delta P$  la caída de presión,  $\mu_f$  y  $\rho_f$  son la viscosidad dinámica y la densidad del fluido respectivamente,  $\epsilon$  es el promedio fracción vacía,  $d_p$  es el diámetro de las partículas, y  $\alpha$  y  $\beta$  son dos constantes que normalmente contienen las contribuciones viscosas (laminares) e inerciales (turbulentas), respectivamente. Como se puede observar, la caída de presión es una función de la permeabilidad del lecho, la velocidad del flujo ( $Re_p$ ) y de las propiedades físicas y del fluido. De hecho, debido al efecto geométrico sobre el flujo, la ecuación de Ergun se basa en una teoría de radio hidráulico, que es adecuada para empaquetamientos densos de partículas compactas sin agujeros con valores de fracción vacía promedio ( $\epsilon$ ) inferiores a 0.5. El radio hidráulico, el cual está relacionado con el tamaño del canal con respecto a la longitud de las partículas, juega un papel importante en la descripción de la caída de presión para diferentes geometrías de catalizador y, por lo tanto, la ecuación de Ergun se utiliza casi siempre para lechos empacados infinitos. No obstante, para lechos empacados finitos donde la relación  $d_t/d_p$  es inferior a 8, la fracción vacía varía a lo largo del lecho, presentando valores

incluso superiores a 0.5 y, por lo tanto, la ecuación de Ergun con sus correspondientes valores de  $\alpha$  y  $\beta$  no es válida para este tipo de sistemas. Actualmente, existen nuevos enfoques para la predicción de la caída de presión en lechos empacados finitos (Nemec & Levec, 2005). Estos enfoques se basan en una descripción más compleja teniendo en cuenta algunas interacciones entre las superficie del fluido y el sólido: fenómenos de contracción y de expansión; tales como la magnitud de las resistencias viscosas e inerciales, que están relacionadas con los esfuerzos de corte en las superficie del sólido que se encuentran presentes en el sistema y, se describen como una función de parámetros geométricos característicos: tortuosidad de lecho empacado, área superficial específica, constantes de contracción y expansión, factor de fricción, etc. Sin embargo, y desde un punto de vista ingenieril, se ha observado que los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  en la ecuación de Ergun capturan todas esas características físicas observadas en un lecho empacado finito y, por lo tanto,  $\alpha$  y  $\beta$  actualmente se estiman a partir de observaciones de caída de presión en estos lechos, sin embargo, estos valores son específicos para cada geometría de lecho-catalizador.

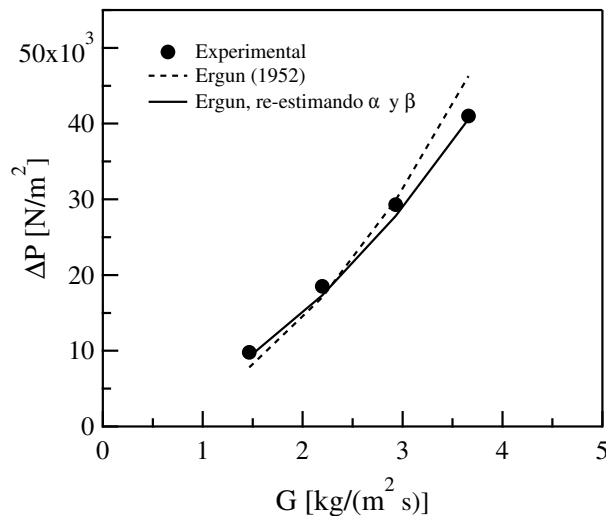
Sobre las bases de las ideas expuestas, el estudio hidrodinámico en este trabajo se realizó considerando los datos de caída de presión del trabajo de López-Isunza (1983), los cuales fueron realizados en un un lecho empacado cuyas características geométricas esenciales se presentan en la Tabla 3.1 y cuyas condiciones experimentales se detallan en la Tabla 3.2. A su vez, Castillo-Araiza et al. (2007) utilizaron estos datos de caída de presión para estimar los valores de las constantes de Ergun para este sistema, obteniendo valores de  $\alpha=1028$  y de  $\beta=1.15$ ; estos valores asignan una mayor contribución a la disipación viscosa, en comparación con el término convectivo. A este respecto, en la Fig. 3.2 se presenta una comparación entre los datos experimentales de caída de presión a diferentes flujos de alimentación con el ajuste de la correlación de Ergun y las predicciones re-estimando los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  de la ecuación de Ergun, los cuales han

**Tabla 3.2.** Condiciones de operación utilizadas en el estudio hidrodinámico.

Corrida	G [kg/(m <sup>2</sup> h)]	Re <sub>p</sub> <sup>*</sup> [-]	$\Delta P$ [N/m <sup>2</sup> ]
1	5274	750	9800
2	7909	1050	18500
3	10548	1400	29300
4	13183	1750	41000

\* Calculado a condiciones normales.

sido utilizadas para estudiar la caída de presión en lechos con baja relación  $d_t/d_p$ . Se puede observar que al estimar las constantes  $\alpha$  y  $\beta$ , las diferencias entre los datos experimentales y los valores estimados de caída de presión son menores al 5%. Mientras que, cuando se emplea la correlación de Ergun, las diferencias entre predicciones y datos experimentales varían entre 10 y 25% dependiendo del flujo de alimentación. Una posible razón en esta diferencia es que la curva de ajuste se basa en la suposición de fracción vacía constante, lo cual no es cierto debido al efecto de pared asociado con la baja relación  $d_t/d_p$  utilizada en este trabajo.



**Figura 3.2.** Observaciones de caída de presión (López-Isunza, 1983) y su correspondiente ajuste a través de la Ecuación de Ergun (1952) y estimando los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  (Castillo-Araiza et al., 2007).

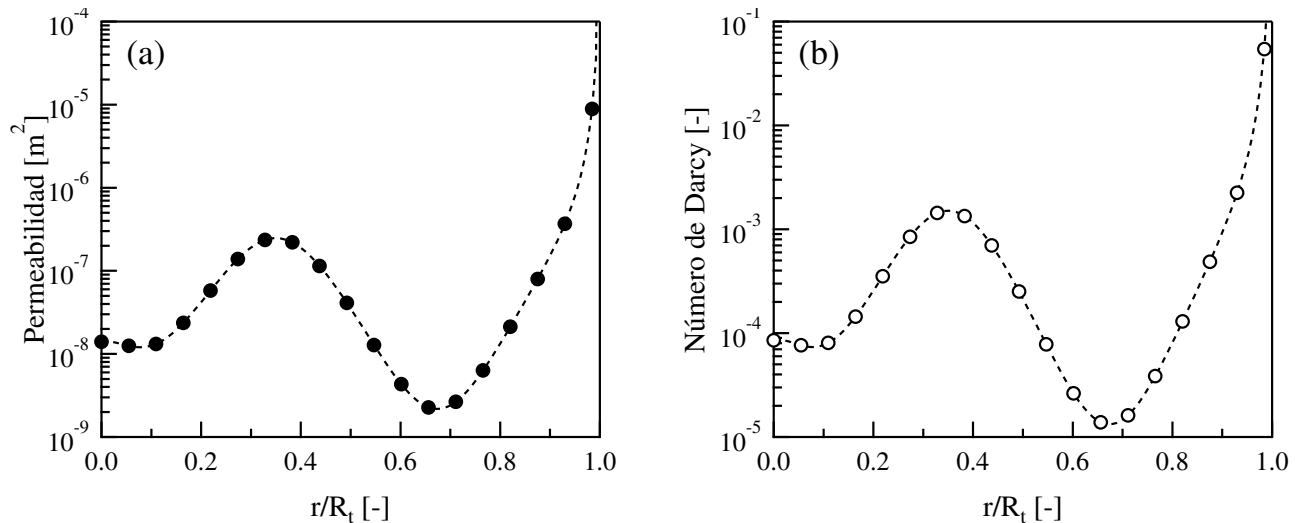
### 3.2.3. Permeabilidad

La permeabilidad es una característica importante de lechos empacados con baja relación de  $d_t/d_p$ , ya que determina la capacidad que tiene el lecho para permitir que el fluido fluya a través de él bajo ciertas condiciones. Por lo que, se han propuesto una gran cantidad de modelos empíricos para caracterizar la permeabilidad en lechos empacados, sin embargo, aún sigue existiendo incertidumbre en algunos de éstos. En este sentido, en esta sección se presentan las predicciones de permeabilidad así como el número de Darcy a lo largo del radio con la finalidad de investigar el efecto que tienen en el lecho empacado, los parámetros de permeabilidad para el lecho empacado se calculan en términos de la relación de Ergun (1952) donde  $K$  se evalúa con  $\alpha$  igual a 1028.

$$K = \frac{\epsilon^3 d_p^2}{\alpha(1 - \epsilon)^2} \quad (3.4)$$

$$K_Z = \frac{\epsilon^3 d_p}{\beta(1 - \epsilon)} \quad (3.5)$$

En la Fig. 3.3a se muestra el comportamiento de la permeabilidad, la cual varía a lo largo del radio donde se observa un máximo en la permeabilidad en secciones de alta fracción vacía. Los valores de permeabilidad caen dentro de diversos resultados experimentales (Ahmed & Sunada, 1969; Thompson & Fogler, 1997; Wyllie & Gregory, 1955). Es importante señalar que la permeabilidad depende exponencialmente de la fracción vacía en el intervalo  $0.2 < \epsilon_b < 0.9$  y, para fracciones vacías inferiores y superiores, la dependencia es más fuerte. Como era de esperarse, la permeabilidad tiende hacia el infinito en el límite de  $\epsilon_b \rightarrow 1$  y tiende hacia cero a baja fracción vacía. Puesto que en la zona que se extiende desde la pared del tubo hasta la distancia de aproximadamente un radio de partícula, se observa una mayor fracción vacía que en el resto del lecho, produciéndose, en consecuencia, una mayor permeabilidad del fluido.



**Figura 3.3.** (a) Predicciones de la permeabilidad ; y (b) número de Darcy para un lecho empacado con una relación de  $d_t/d_p = 3.12$ .

Por otra parte, la determinación del valor radial de la permeabilidad en el lecho permitió calcular el número de Darcy y éste indica un comportamiento no-Darcyano para el intervalo de flujos en el lecho, como se observa en la Fig. 3.3b. El número de Darcy mostró un comportamiento similar a la permeabilidad, ya que existe entre éstos una relación proporcional.

### 3.2.4. Perfiles de velocidad

La ecuación del tipo Navier-Stokes para un fluido Newtoniano con propiedades termodinámicas constantes (viscosidad y densidad), que incluyen los términos de Darcy y Forchheimer (en términos de Ergun) y la disipación viscosa viene dada por la expresión de Brinkman, sin utilizar un coeficiente de viscosidad efectiva, se presenta a continuación en forma vectorial.

Ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.6)$$

Ecuación de transporte de movimiento:

$$\rho_f \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}\vec{v}) \right] = -\nabla \vec{p} + \mu_f \nabla^2 \vec{v} - \frac{\mu_f}{K} \vec{v} - \frac{\rho_f}{K_z} \vec{v}^2 + \rho_f \vec{g} \quad (3.7)$$

Considerando que el movimiento radial y angular son insignificantes en el lecho empacado debido a que los gradientes de presión y las fuerzas gravitatorias en estas direcciones se desprecian. Por lo que, la ecuación de movimiento para la componente de la velocidad en la dirección axial en el lecho empacado esta dada por:

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial z}(v_z) = 0 \quad (3.8)$$

Ecuación de transporte de movimiento para la componente z:

$$\rho_f \left[ \frac{\partial \epsilon v_z}{\partial t} + \epsilon v_z \frac{\partial \epsilon v_z}{\partial z} \right] = -\frac{\partial \epsilon p_z}{\partial z} + \mu_f \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \epsilon v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \epsilon v_z}{\partial z^2} \right] - \frac{\mu_f}{K} \epsilon v_z - \frac{\rho_f}{K_z} \epsilon^2 v_z^2 + \epsilon \rho_f g_z \quad (3.9)$$

Las condiciones iniciales y de fronteras son:

$$t = 0; \quad v_z = v_{z,ss} \quad \text{para} \quad 0 < z < L \quad (3.10)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad \text{para} \quad t > 0 \quad (3.11)$$



$$r = R_t; v_z = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.12)$$

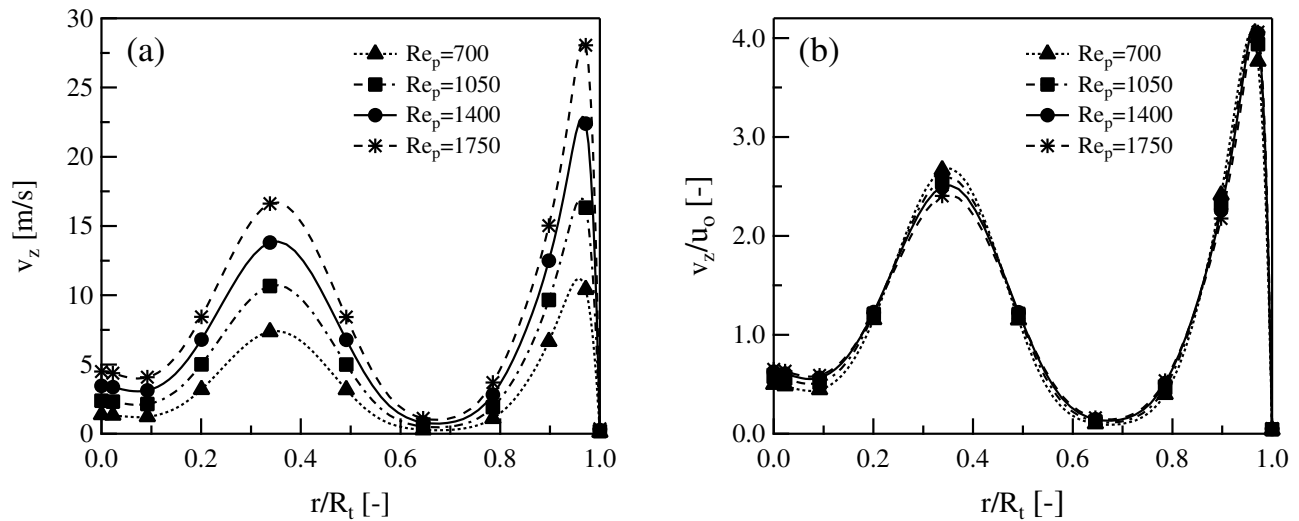
$$z = 0; v_z = \bar{v}_{in} \quad \text{para } t > 0 \quad (3.13)$$

$$z = L; \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.14)$$

donde  $v_z$  es la velocidad intersticial en la coordenada axial;  $r$  y  $z$  están relacionadas con la posición radial y axial en el lecho, respectivamente;  $\epsilon$  es la fracción vacía local;  $p_z$  es la presión en la dirección axial;  $\mu_f$  y  $\rho_f$  son la viscosidad dinámica del fluido y densidad del fluido, respectivamente;  $g_z$  es la componente axial de la gravedad; en  $\bar{v}_{in}$  es la velocidad media en la entrada del reactor;  $v_{z,ss}$  es la componente axial de la velocidad en un estado estacionario.

Los perfiles de velocidad obtenidos a partir del modelo propuesto en este trabajo a diferentes flujos de alimentación (ver [Tabla 3.2](#)) y que incorpora los perfiles de fracción vacía radiales presentados anteriormente se muestran en la [Fig. 3.4a](#). Es interesante observar la velocidad tiene un valor de cero en la pared de la columna y, que la ubicación de los máximos de velocidad esta muy cerca de la pared, donde la velocidad máxima para un número de Reynolds de 700 es de aproximadamente 11.2 m/s, para un número de Reynolds de 1050 es de 16.9 m/s, para un número de Reynolds de 1400 es de 22.9 m/s, mientras que para un número de Reynolds de 1750 es de aproximadamente 28.4 m/s. El contacto de las partículas con la pared del lecho hace que la acumulación de partículas sea menor, lo que ocasiona una fracción vacía grande y por lo tanto altas velocidades en la zona cercana a la pared. Por lo contrario, en la región central del lecho, el comportamiento de la velocidad indica oscilaciones con una menor amplitud ocasionada por una mayor uniformidad de las partículas. A su vez, las oscilaciones en la velocidad son muy similares a las de la fracción vacía radial mostradas en la [Fig. 3.1b](#), por lo que, el perfil de velocidad muestra fluctuaciones a lo largo del lecho, en otras palabras, no existe ninguna zona con flujo constante dentro del lecho.

Por otra parte, en la [Fig. 3.4b](#) se presenta la distribución de los perfiles de velocidad adimensionales. Estos resultados indican que la velocidad máxima intersticial se localizó cerca de la pared, siendo ca. de 4 veces mayor que la velocidad superficial. Lo que indica que la hipótesis de una velocidad uniforme y constante en todo el reactor debe ser reconsiderada para el modelado de esta clase de sistemas. Es importante señalar que los perfiles de velocidad son propios de cada configuración de lecho y, por lo tanto, los fenómenos de transporte de calor son



**Figura 3.4.** Perfiles de velocidad axial en el lecho empacado a diferentes flujos: (a) perfiles dimensionales; y (b) perfiles adimensionales.

diferentes para cada sistema. Asimismo, los resultados demuestran claramente que el perfil de velocidad adimensional no depende significativamente del número de Reynolds para el intervalo estudiado. Esto confirma los resultados reportados por [Vortmeyer & Schuster \(1983\)](#) y [Castillo-Araiza \(2008\)](#), los cuales demuestran también que el perfil de velocidad adimensional disminuye conforme aumenta el número de Reynolds y es independiente de éste para valores superiores a 100 y 315 respectivamente. Este comportamiento se atribuye a que cuando se incrementa el flujo de alimentación las resistencias inerciales se incrementan, teniendo como resultado que la magnitud de los perfiles de velocidad adimensionales sean menores a mayores números de Reynolds. Por lo que, la distribución de la velocidad varía solamente con el número de Reynolds cuando la velocidad del fluido es baja; sin embargo, en el régimen de turbulencia, para  $Re_p > 200$ , los perfiles de velocidad permanecen sin cambios importantes como se observa en la [Fig. 3.4b](#) ([Cheng & Yuan, 1997](#)).

### 3.3. Transferencia de calor en ausencia de reacción

La transferencia de calor en lechos empacados es un fenómeno importante, o más bien una colección de fenómenos, a la que se le ha dirigido un gran esfuerzo de investigación tanto en entornos académicos como industriales ([Borman et al., 1992](#); [Castillo-Araiza et al., 2007](#); [de Wasch & Froment, 1972](#); [Dixon, 1985a](#); [Dixon et al., 1978](#); [Dixon, 1985b](#); [Dixon & Cresswell,](#)

1979; Olbrich & Potter, 1972; Sklivaniotis et al., 1988; Wakao & Kaguei, 1982; Wijngaarden & Westerterp, 1989). Este tema juega un papel crucial para determinar el funcionamiento de los reactores de lecho empacado, especialmente donde se llevan a cabo reacciones altamente exotérmicas. No obstante, un reactor de lecho empacado es un sistema muy complejo para el que no existe un modelo fundamental, riguroso y detallado. Este tipo de sistema consta de un arreglo geométrico aleatorio cuya estructura tiene un impacto directo sobre las propiedades físicas del sistema de reacción, e.g. fracción vacía y conductividad. Además de la reacción química, existen muchos otros fenómenos que ocurren de manera simultánea en este tipo de reactores, i.e. el flujo del fluido en un medio heterogéneo, los procesos de transferencia de masa y de transferencia de calor tanto dentro del lecho como con el medio de enfriamiento externo, etcétera. Existen resultados que reportan la dependencia de la transferencia de calor del lecho empacado con la reacción química (Wijngaarden & Westerterp, 1989). Sin embargo, hasta donde se sabe, no existe indicación alguna que pueda apoyar esta perspectiva. Por lo que, el entorno experimental mas habitual para estudios de transferencia de calor es en ausencia de reacción química. Generalmente, en el análisis de costumbre, todos los fenómenos de transferencia de calor (ver Apéndice D) se agrupan en parámetros de transferencia de calor efectivos, e.g. la conductividad térmica radial; que se representa mediante el parámetro  $k_{er}$ , y el coeficiente de transferencia de calor en la pared; que se representa mediante el parámetro  $h_w$ , en un modelo pseudo homogéneo de dos dimensiones utilizando la ecuación de calor.

En años anteriores, se han propuesto varios procedimientos experimentales así como diferentes métodos de estimación para determinar los coeficientes de transferencia de calor ( $k_{er}$  y  $h_w$ ) bajo diferentes condiciones (Borman et al., 1992; Castillo-Araiza et al., 2007; Dixon, 1985a; Dixon et al., 1978; Dixon, 1985b; Wakao & Kaguei, 1982). Sin embargo, estos trabajos presentan algunas incertidumbres debido a la complejidad experimental que presentan este tipo de sistemas, por ejemplo: (i) conocimiento inexacto y control experimental inadecuado en las fronteras del lecho, e.g. la temperatura a la entrada del reactor pueden ser una fuente de incertidumbre debido a un mal control o a fugas de calor debidas a un mal aislamiento; (ii) la dificultad de medir de forma confiable los perfiles de temperatura radiales y sin perturbar las condiciones del lecho, e.g. la ubicación de sensores axiales/radiales de temperatura en el interior del lecho empacado puede jugar un papel importante, tanto como fuente de incertidumbre de la medición o como variable de decisión para determinar la mejor ubicación de medición de la temperatura;

y (iii) 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 para modelar adecuadamente la transferencia de calor se debe considerar un buen diseño de experimentos así como obtener los datos experimentales con la menor incertidumbre posible, para que finalmente se estimen los parámetros del modelo tomando en cuenta un análisis estadístico, lo cual es esencial para el diseño de reactores de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ .

A este respecto, se han utilizado observaciones experimentales de temperatura las cuales se han obtenido de manera axial y radial para obtener los parámetros de transporte de calor. Algunos investigadores han demostrado que los perfiles de temperatura axiales pueden ser adecuados para estimar los parámetros de transferencia de calor para lechos con una baja relación de  $d_t/d_p$  (Olbrich & Potter, 1972; Yagi & Wakao, 1959). Por otra parte, también se ha sugerido que la mejor manera de estimar los parámetros efectivos de transferencia de calor es mediante observaciones de perfiles de temperatura radiales (Coberly & Marshall, 1951; de Wasch & Froment, 1972). Por lo que, no se tiene claro la utilidad de la información obtenida a partir de mediciones de temperatura en distintos lugares dentro del lecho, es decir, no se tiene claro si es necesario contar con observaciones radiales de temperatura para estimar los parámetros de transporte de calor o solo basta con obtener perfiles de temperatura axiales. Con base en esto, en esta sección se aborda sólo la parte de estimación de parámetros del problema a partir de datos preexistentes reportados por López-Isunza (1983) y Mongkhonsi et al. (1992), los cuales se utilizan para estimar los parámetros de transporte de calor,  $k_{er}$  y  $h_w$  considerando: (i) observaciones de temperatura en la dirección axial y observaciones de temperatura en la dirección radial y; (ii) flujo pistón que se denomina como la aproximación clásica (CA) y el efecto de los perfiles de velocidad en el lecho empacado la cual se denomina como la aproximación de la capa límite (BLA).

### 3.3.1. Parte experimental

La parte experimental de este trabajo se realizó en los trabajos previos reportados por López-Isunza (1983) y Mongkhonsi et al. (1992). Este estudio se realizó en un reactor empacado tubular con una longitud de 2.6 m, un diámetro interno de 2.5 cm y un espesor de pared de 0.25 cm, el

cual esta inmerso en un baño de sal 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  $\text{TiO}_2$  facilitadas por von Heyden. En la [Tabla 3.3](#) se muestran las condiciones de operación que se utilizaron en el estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción.

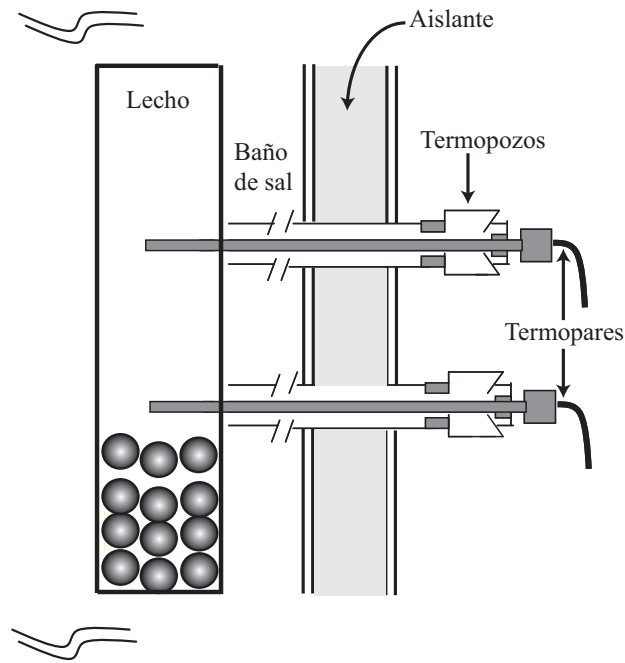
**Tabla 3.3.** Condiciones de operación para el estudio de transferencia de calor en ausencia de reacción.

	Valor
Temperatura del baño de sal, °C	396
Velocidad de flujo de aire, $\text{Nm}^3/\text{h}$	2,3 y 4
Presión de entrada, atm	1.38
Temperatura de entrada, °C	105

La [Fig. 3.5](#) presenta el sistema experimental donde se muestra 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  $\pm 0.5$  °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 resistencia de platino de 3 mm y termopares de cromo-aluminio de 1.5 mm los cuales eran libres de moverse radialmente dentro del reactor. Los datos con los que se cuentan para estimar los parámetros transporte de calor, se dividen en dos conjuntos de experimentos a las condiciones que se presentan en la [Tabla 3.3](#). 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 \(1983\)](#) y [Mongkhonsi et al. \(1992\)](#) donde se puede encontrar el conjunto completo de los perfiles de temperatura.

### 3.3.2. Modelo de transporte de calor

El sistema estudiado es un reactor de lecho empacado que opera de forma no adiabática, en el cual el perfil de temperatura se describe con un modelo pseudo-homogéneo de dos dimensiones,



**Figura 3.5.** Diagrama esquemático del sistema de lecho empacado experimental que muestra la colocación de los termopares durante la operación.

donde la temperatura del fluido y la del sólido son la misma. El transporte radial de calor a través del lecho se representa por la conductividad térmica radial efectiva ( $k_{er}$ ) 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 desarrollo del modelo se basa en lo siguiente:

1. El fluido es newtoniano.
2. Los parámetros físicos y de transporte no cambian con la temperatura.
3. La conductividad axial no se considera en el modelo ya que tiene un efecto insignificante para lechos mayores a 50 diámetros de partícula (Carberry & Wendel, 1963; Dixon et al., 1978).
4. La distribución de la temperatura del baño a lo largo del lecho es uniforme.
5. El modelo hidrodinámico, cuando éste es utilizado, 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 (Castillo-Araiza & Lopez-Isunza, 2008; Castillo-Araiza et al., 2007).

$$\epsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + \epsilon v_z \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = k_{er} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.15)$$

Las condición inicial es:

$$t = 0; T(0, r, z) = T(0, r, z)_{ss} \quad (3.16)$$

Las condiciones de frontera son:

$$z = 0; T = T_o \quad (3.17)$$

$$z = L; \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (3.18)$$

$$r = 0; \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (3.19)$$

$$r = R_t; -k_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = h_w (T - T_b) \quad (3.20)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $T_o$  es la temperatura a la entrada del lecho,  $T_b$  es la temperatura del baño de sal, el  $C_{pf}$  es la capacidad calorífica del fluido,  $\rho_f$  es la densidad del fluido,  $\epsilon$  es la fracción vacía del lecho,  $v_z$  es la componente de la velocidad intersticial en dirección axial,  $k_{er}$  es la conductividad térmica efectiva,  $h_w$  es un coeficiente de transporte de calor de la pared aparente que representa los fenómenos de transporte de calor que participan en ambas capas límite: cerca de la pared en el interior del lecho y cerca de la pared en el lado refrigerante. Para el caso de la aproximación clásica en el que el perfil de velocidad es plano y constante en el lecho:  $\epsilon v_z$  se convierte en  $u_o$  que se obtiene por la relación del flujo volumétrico dividido por el área de la sección transversal del lecho.

### 3.3.3. Estimación de parámetros de transporte de calor

La estimación de los parámetros de transporte de calor se realizó mediante la minimización de una función objetivo RSS ( $\beta$ ), la cual es la suma residual de cuadrados de la temperatura:

$$\text{RSS}(\beta) = \sum_{i=1}^{n_{\text{obs}}} (T_i - \hat{T}_i)^2 \xrightarrow{\beta_1, \dots, \beta_n} \min \quad (3.21)$$

donde  $\beta$  es el vector óptimo de parámetros,  $n_{\text{obs}}$  es el número de observaciones experimentales,  $T_i$  representa la temperatura observada experimentalmente,  $\hat{T}_i$  representa las predicciones de la temperatura calculadas por el modelo dado en la Ecs (3.15)–(3.20). La función objetivo se minimizó por medio del método de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) mientras que la integración numérica de la Ec. (3.15) se realizó por medio del método de colocación ortogonal. A su vez, se realizó el análisis estadístico de los parámetros, el cual comprende el análisis de varianza y el cálculo de la matriz de varianza covarianza, desviación estándar, coeficiente de correlación binario, prueba t y los límites de confianza individuales para un nivel de probabilidad del 95 %. El calculo de estas pruebas estadísticas se describe de manera detallada en la Sección 2.3.5.

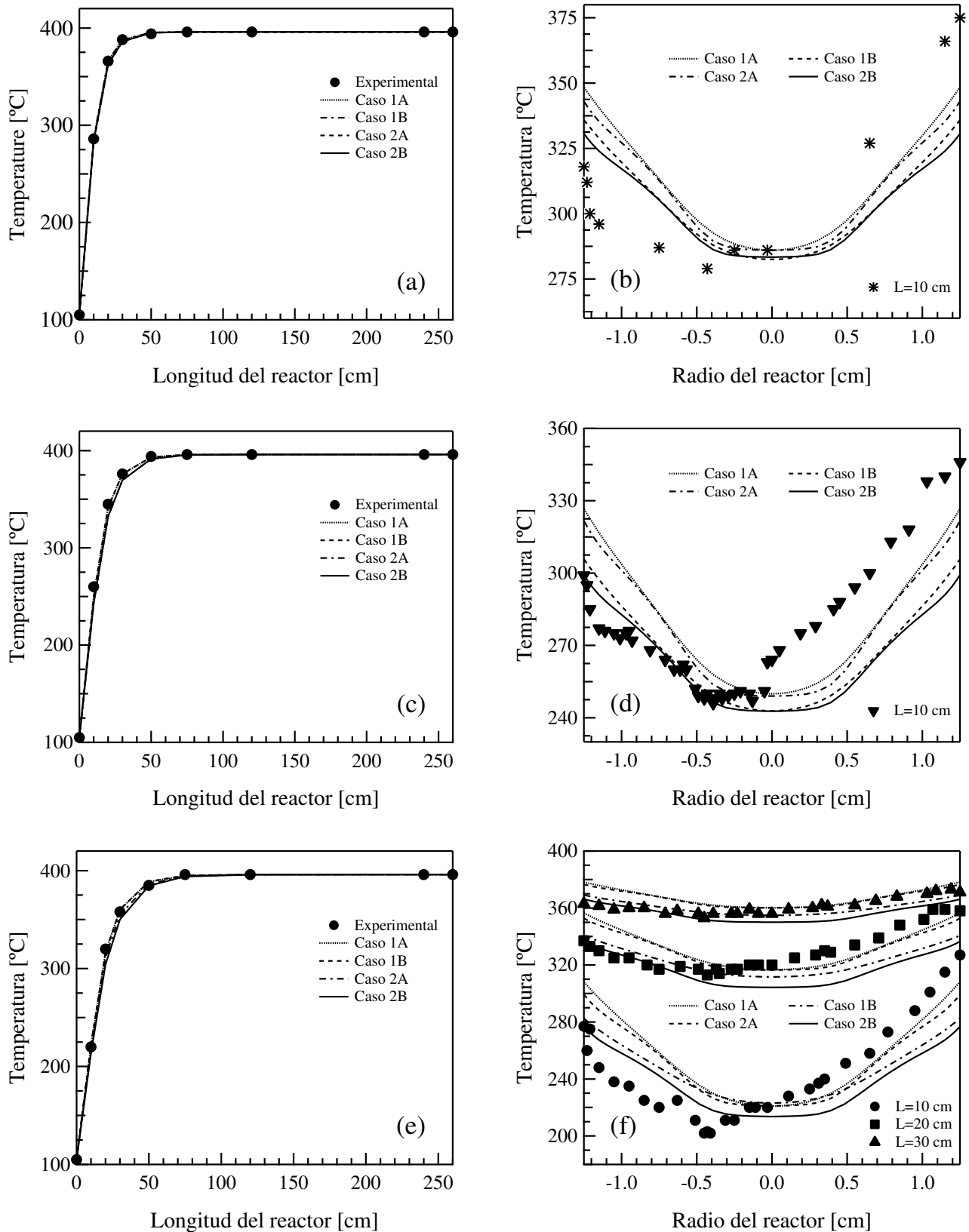
### 3.3.4. Resultados y discusión

En esta sección se predicen los perfiles de temperatura observados a diferentes números de Reynolds con la finalidad de estimar los parámetros de transferencia de calor en el lecho empacado. A este respecto, la estimación de los parámetros se llevó a cabo considerando cuatro casos:

- Caso 1A: Se utiliza la aproximación clásica para estimar los parámetros de transporte de calor considerando los perfiles de temperatura axiales.
- Caso 1B: Se utiliza la aproximación clásica para estimar los parámetros de transporte de calor considerando los perfiles de temperatura axiales y radiales.
- Caso 2A: Se utiliza la aproximación de la capa límite para estimar los parámetros de transporte de calor considerando los perfiles de temperatura axiales.
- Caso 2B: Se utiliza la aproximación de la capa límite para estimar los parámetros de transporte de calor considerando los perfiles de temperatura axiales y radiales.

Los perfiles de temperatura calculados a través de la estimación de  $h_w$  y  $k_{er}$  para el sistema estudiado se muestran en la Fig. 3.6. Se puede observar que el modelo de transporte de calor (ver





**Figura 3.6.** Comparación entre los perfiles de temperatura experimentales y las predicciones de los cuatro casos: (a) perfiles axiales para un  $Re_p=700$ ; (b) perfiles radiales para un  $Re_p=700$ ; (c) perfiles axiales para un  $Re_p=1050$ ; (d) perfiles radiales para un  $Re_p=1050$ ; (e) perfiles axiales para un  $Re_p=1400$  y (f) perfiles radiales para un  $Re_p=1400$ .

Ecs. (3.15)–(3.20)) predijo las observaciones de temperatura a diferentes flujos de alimentación razonablemente bien para los cuatro casos. Las Figs. 3.6a, c y e comparan los datos experimentales axiales con los perfiles de temperatura predichos considerando los cuatro casos, mientras que las Figs. 3.6b, d y f muestran las predicciones de los perfiles de temperatura radiales considerando también los cuatro casos. Como se puede observar en la Fig. 3.6, las mediciones de temperatura realizadas en el tubo presentan una distorsión, esta asimetría en los perfiles radiales de temperatura se debe a las pérdidas de calor a través del termopozo soldado al tubo del reactor, a través del cual se insertan los termopares (López-Isunza, 1983; Mongkhonsi et al., 1992). Sin embargo, aunque existe una distorsión en los perfiles de temperatura, el lado izquierdo del reactor brinda información valiosa para el estudio de transporte de calor en un reactor de lecho empacado. Por lo tanto, en las simulaciones realizadas, los perfiles predichos deben compararse con la parte izquierda de las mediciones radiales de temperatura, que son las opuestas a la colocación del termopar, y se muestran en el lado izquierdo de las figuras. A este respecto, las predicciones de los perfiles de temperatura observados, en la dirección axial, son buenas para todos los casos, aunque para los casos 1B y 2B las predicciones son menos satisfactorias conforme el  $Re_p$  incrementa. Esto se debe a que no solo se consideran las observaciones axiales para la estimación de los parámetros  $h_w$  y  $k_{er}$ , es decir, el ajuste se realiza tomando en cuenta un mayor número de observaciones; lo que genera que el ajuste del modelo no solo se concentre en las observaciones axiales, sino que a su vez ajuste ambas direcciones (axial y radial) de la mejor manera. Por otra parte, la comparación de los perfiles de temperatura predichos en la dirección radial no es fácil debido a la distorsión de los perfiles de temperatura que se tienen en el lecho. Sin embargo, se puede inferir que los casos 1B y 2B son los que mejor predicen las observaciones, siendo el caso 2B el que mejor ajusta los datos experimentales. Es importante señalar que la aproximación clásica es tan buena como la aproximación donde se incorpora la hidrodinámica. No obstante, existe una gran diferencia en los parámetros de transporte obtenidos mediante ambas aproximaciones, lo que puede generar predicciones inexistentes de puntos calientes cuando se modele el reactor resultando contradictorio a comentarios expuestos en investigaciones anteriores (Wen & Ding, 2006).

Los valores correspondientes de los parámetros de transporte de calor para los cuatro casos estudiados se muestran en la Tabla 3.4. Es importante señalar que Castillo-Araiza et al. (2007) estimaron  $k_{er}$  y  $h_w$  utilizando el mismo conjunto de datos para un  $Re_p=1400$ , sin embargo,

**Tabla 3.4.** Valores de los parámetros de transporte de calor, intervalos de confianza del 95 % y t-values.

Caso	$Re_p$	Valor estimado		Intervalo de confianza		t-value	
		$k_{er}$	$h_w$	$k_{er}$	$h_w$	$k_{er}$	$h_w$
1A	700 <sup>a</sup>	5.980E-01	1.048E+02	$\pm 6.410E-02$	$\pm 1.139E+01$	2.283E+01	2.252E+01
	1050 <sup>a</sup>	7.479E-01	1.137E+02	$\pm 2.751E-02$	$\pm 3.889E+00$	6.651E+01	7.154E+01
	1400 <sup>a</sup>	8.462E-01	1.179E+02	$\pm 1.570E-01$	$\pm 1.944E+01$	1.319E+01	1.484E+01
1B	700 <sup>b</sup>	6.959E-01	8.688E+01	$\pm 1.251E-02$	$\pm 9.450E-01$	1.179E+02	1.949E+02
	1050 <sup>c</sup>	8.800E-01	8.900E+01	$\pm 2.240E-05$	$\pm 1.420E-03$	7.936E+04	1.266E+05
	1400 <sup>d</sup>	1.170E+00	9.151E+01	$\pm 8.965E-03$	$\pm 2.506E-01$	2.609E+02	7.303E+02
2A	700 <sup>a</sup>	1.011E+00	1.678E+02	$\pm 1.117E-01$	$\pm 1.494E+01$	2.215E+01	2.749E+01
	1050 <sup>a</sup>	1.262E+00	1.857E+02	$\pm 4.641E-02$	$\pm 5.146E+00$	6.654E+01	8.831E+01
	1400 <sup>a</sup>	1.424E+00	1.939E+02	$\pm 2.891E-01$	$\pm 2.840E+01$	1.205E+01	1.671E+01
2B	700 <sup>b</sup>	1.201E+00	1.429E+02	$\pm 9.050E-04$	$\pm 6.200E-02$	2.812E+03	4.887E+03
	1050 <sup>c</sup>	1.490E+00	1.494E+02	$\pm 2.040E-04$	$\pm 1.100E-02$	1.475E+04	2.744E+04
	1400 <sup>d</sup>	1.650E+00	1.547E+02	$\pm 1.705E-02$	$\pm 5.896E-01$	1.935E+02	5.248E+02

Unidades:  $k_{er}$ , J/(m s K);  $h_w$ , J/(m<sup>2</sup> s K).

<sup>a</sup> $t_{tab}$  = 2.45 a 1 -  $\alpha$  y 6 grados de libertad.

<sup>b</sup> $t_{tab}$  = 2.16 a 1 -  $\alpha$  y 13 grados de libertad.

<sup>c</sup> $t_{tab}$  = 2.02 a 1 -  $\alpha$  y 38 grados de libertad.

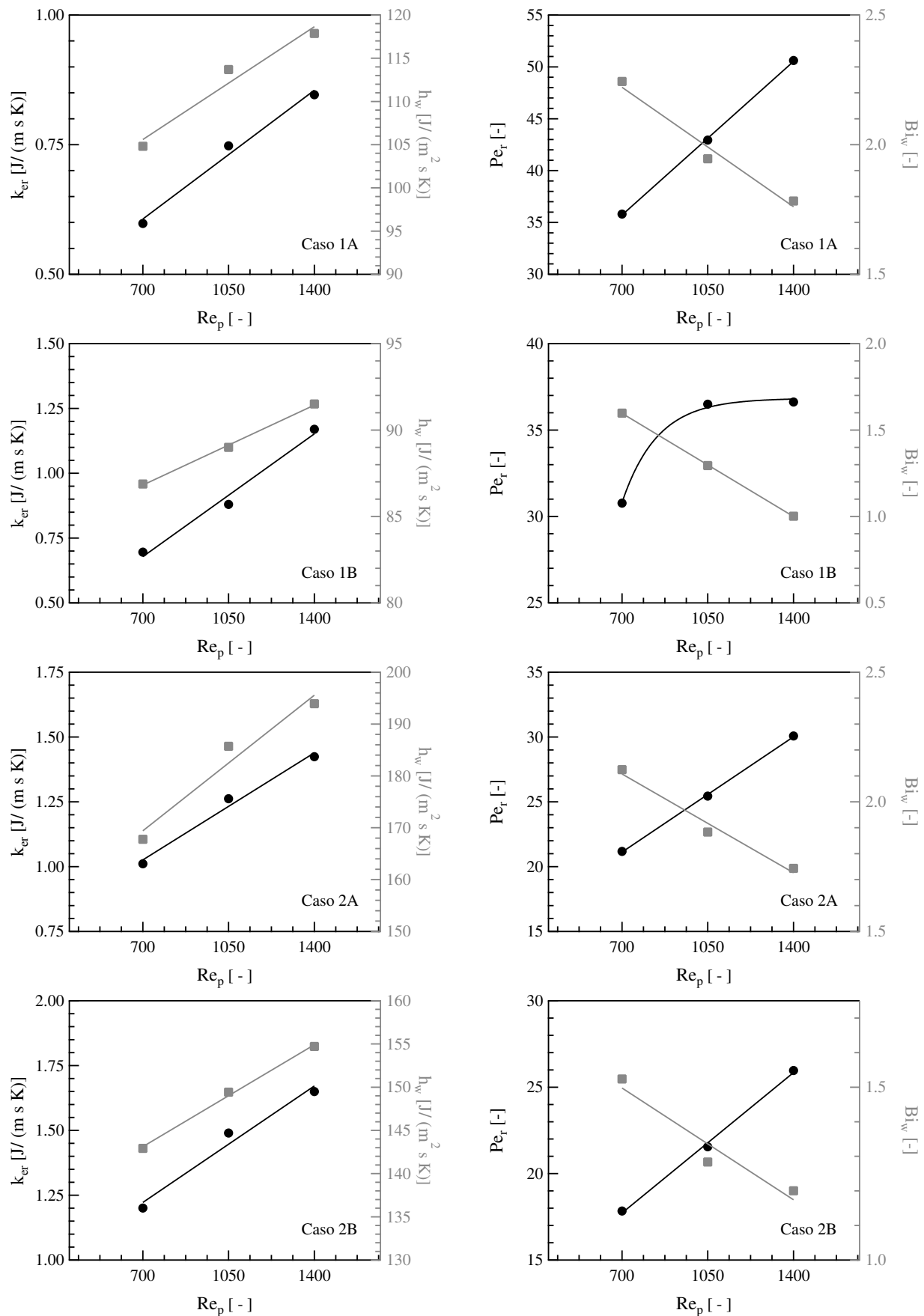
<sup>d</sup> $t_{tab}$  = 2.00 a 1 -  $\alpha$  y 54 grados de libertad.

los parámetros estimados son cuestionables desde un punto de vista estadístico, dado que éstos no presentan una significancia estadística. Con base en esto, se volvieron a estimar con la finalidad de que sean estadísticamente significativos, además se incorporaron dos series de datos a diferentes flujos ( $Re_p=700$  y  $Re_p=1050$ ). En este sentido, los parámetros de transporte de calor se estimaron siguiendo la aproximación clásica y la aproximación de capa límite, lo que permite una comparación entre ambas aproximaciones. De acuerdo con los resultados obtenidos por el uso de estas aproximaciones, se observa que los valores de los parámetros de transporte de calor estimados por el uso de la aproximación clásica son menores (entre un 30 % y 50 %) que los estimados por medio de la aproximación de la capa límite. Esto indica que las resistencias de transporte de calor en la capa límite sobre una superficie sólida disminuyen como consecuencia de la alta velocidad intersticial. Por lo que, el valor obtenido a través de la aproximación clásica conduce a la predicción de puntos calientes en la simulación del reactor, como se describe en la Sección 4.3.1. Por otra parte, a pesar de que los parámetros de transporte presentan una correlación estadística en los cuatro casos estudiados (coeficientes de correlación  $>0.9$ ), estos

puede dar lugar a valores fiables de los parámetros ya que estos coeficientes por lo general están correlacionados (Borkink et al., 1993; Wakao & Kaguei, 1982). También es importante señalar que los valores reportados (Freiwald & Paterson, 1992) para  $k_{er}$  varían entre 0.1 y 10 J/(m s K) mientras que para  $h_w$  son entre 40 y 190 J/(m<sup>2</sup> s K) y, en este estudio los valores obtenidos para  $k_{er}$  y  $h_w$  varían entre 0.6 y 1.65 J/(m s K) y 86 y 194 J/(m<sup>2</sup> s K) respectivamente, lo que consolida la confianza de los parámetros estimados.

Respecto a la significancia estadística de los parámetros estimados, los casos 1B y 2B presentan los mejores resultados, es decir, éstos casos presentan los mejores valores de los intervalos de confianza así como de los t-values de acuerdo con la información que se muestra en la [Tabla 3.4](#). De hecho, los t-values de los dos parámetros calculados para los casos 1B y 2B son al menos dos ordenes de magnitud mayores que el t-value tabulado para un nivel de probabilidad del 95 %, mientras que los t-values de los casos 1A y 2A son sólo un orden de magnitud mayores que el t-value tabulado. Esto significa que los casos 1B y 2B presentan una mayor confianza en los parámetros de transporte de calor, por lo que, los casos 1A y 2A presentan valores relativamente bajos del t-value indicando una baja fiabilidad de la capacidad de predicción que tienen los parámetros, lo cual se puede apreciar en la predicción de los perfiles radiales en la [Fig. 3.6](#). Debe señalarse, que los intervalos de confianza de  $h_w$  obtenidos para los casos 1A y 2A son grandes y por lo tanto son inaceptables para el uso previsto de estos parámetros, i.e., en el diseño de un reactor químico. Además, los intervalos de confianza de  $h_w$  son más grandes que los de  $k_{er}$  para todos los casos, lo que indica una mayor dificultad al estimar el coeficiente de transporte de calor en la pared. Estas tendencias coinciden con los resultados reportados en la literatura (Wakao & Kaguei, 1982). Por lo tanto, con base en las evidencias estadísticas y experimentales se puede inferir que los parámetros de transporte de calor ( $k_{er}$  y  $h_w$ ) obtenidos a partir del caso 2B, el cual considera la hidrodinámica y observaciones en ambas direcciones, presenta el mejor ajuste con mayor certidumbre, siendo el más adecuado para que se utilice durante las simulaciones del reactor a escala industrial.

La [Fig. 3.7](#) muestra los valores predichos de los parámetros de transporte así como sus números adimensionales correspondientes ( $Pe_r$  y  $Bi_w$ ) para los cuatro casos a una temperatura de baño de 396 °C en función del número de Reynolds de partícula. En la literatura, los parámetros de transferencia de calor para lechos empacados normalmente dependen de manera potencial de la velocidad de flujo del gas, en analogía con los coeficiente de transferencia de calor para



**Figura 3.7.** Conductividad térmica efectiva, coeficiente de transferencia de calor en la pared, número de Peclet y número de Biot versus el número de Reynolds de partícula para los cuatro casos.

un tubo vacío (Gunn & Khalid, 1975; Gunn et al., 1987; Li & Finlayson, 1977). Para el caso de los parámetros de transporte obtenidos en este trabajo, la relación es una función lineal del número de Reynolds de partícula, lo cual coincide con lo reportado por Chalbi et al. (1987); de Wasch & Froment (1972); Dixon (1997); Tsotsas (2013); Yagi et al. (1960). De los valores obtenidos de  $k_{er}$  y  $h_w$  para los cuatro casos, se observa que ambos parámetros incrementan conforme incrementa el número de Reynolds de partícula siendo el valor de  $k_{er}$  el que se incrementa más rápido, es decir, la resistencia al transporte de calor en el centro del lecho ( $R_t/k_{er}$ ) disminuye más rápido que en la película del fluido inmediata a la pared del lecho ( $1/h_w$ ); lo que provoca que los perfiles de temperatura radiales sean más pronunciados cerca de la pared que en la parte central del lecho. Sin embargo, los valores de  $Bi_w$  indicaron que las resistencias de transporte de calor cercanas a la pared ( $1/h_w$ ) son más grandes que en el centro del lecho ( $R_t/k_{er}$ ). Dado los valores  $Bi_w$  fueron siempre mayores que uno, lo que indica que las resistencias de transporte de calor del núcleo se puede considerar despreciable en comparación con los observados cerca de la pared.

### 3.4. Conclusiones

Se describió el perfil de velocidad utilizando la ecuación de Navier–Stokes–Darcy–Forchheimer, la cual considera una correlación empírica para describir el perfil de fracción vacía y una correlación de caída de presión que en conjunto con observaciones de caída de presión se utiliza para describir las resistencias viscosas e inerciales en lecho. La componente axial de la velocidad es una función de la posición radial mientras que la componente radial no se considera en todo el lecho. De tal manera la ecuación de Navier–Stokes–Darcy–Forchheimer se utilizó para predecir los perfiles de velocidad en el estudio de transporte de calor en ausencia de reacción. Asimismo, se interpretaron datos de transferencia de calor en un lecho empacado utilizando distintas aproximaciones para estimar los parámetros de transporte de calor ( $k_{er}$  y  $h_w$ ), en los cuales se consideraron perfiles de temperatura tanto en la dirección axial como en la dirección radial. Los resultados revelan que los casos 1A y 2A, los cuales solo consideran observaciones en la dirección axial predicen los perfiles de temperatura axiales bastante bien, sin embargo, las predicciones de los perfiles de temperatura radiales son menos satisfactorias. Por lo que considerar observaciones en la dirección radial no solo mejora el ajuste del modelo, si no también mejora notablemente

la significancia estadística de los parámetros estimados como se observa en los casos 1B y 2B. Además, el ajuste de los perfiles de temperatura al utilizar la aproximación clásica (casos 1A y 2A) es casi tan bueno como al considerar los perfiles de velocidad en el lecho (casos 1B y 2B), no obstante, existe una gran diferencia en los parámetros de transporte obtenidos lo que puede generar predicciones inexistentes de puntos calientes. Por lo que la discusión de los resultados sugieren que el acoplamiento de la influencia del campo de velocidad en el modelo de transferencia de calor es indispensable para la estimación de parámetros de transporte confiables, los cuales representan de manera implícita los fenómenos hidrodinámicos pertinentes en sus valores estimados.

# Modelado de un reactor de lecho empacado para la deshidrogenación oxidativa de etano

## Resumen

*Este capítulo presenta la simulación del comportamiento del catalizador MoVTaNbO para la DHO de etano en un reactor de lecho empacado a escala industrial. Se analiza la viabilidad del uso de este complejo pero a su vez necesario diseño del reactor, así como la influencia de las condiciones de operación sobre la conversión y el rendimiento del reactor. Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando un modelo de pseudo-heterogéneo de dos dimensiones, el cual hace uso de un modelo cinético confiable así como de parámetros de transporte confiables. De manera específica, el modelo cinético se obtiene a partir de datos experimentales a escala de laboratorio y se acopla al modelo del reactor considerando los fenómenos de transporte, donde se evalúa el efecto de la hidrodinámica en la transferencia de calor a partir de experimentos en ausencia de reacción en un reactor a escala industrial. Además, el modelo de reactor aclara la importancia que tiene el modelo cinético y el papel de la hidrodinámica en el transporte de calor con la finalidad de tener predicciones confiables. La temperatura del refrigerante y la concentración de alimentación de etano son variables importantes a considerar en el comportamiento del reactor.*



## 4.1. Introducción

El reactor de lecho empacado se utiliza ampliamente en la industria química poniendo en contacto mezclas gaseosas reaccionantes con catalizadores sólidos. En la actualidad, existen numerosas y variadas aplicaciones comerciales para este tipo de reactores, e.g., la oxidación del  $\text{SO}_2$ , 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 (Froment, 1974). Estos reactores normalmente consisten de un tubo cilíndrico lleno de partículas de catalizador donde los reactantes pasan a través del tubo y se convierten en productos en una cantidad que se rige por parámetros del sistema; tales como la concentración de alimentación, temperatura del baño, temperatura de alimentación, longitud del reactor, etc. Habitualmente, en este tipo de reactores se llevan a cabo reacciones altamente exotérmicas donde cualquier perturbación en el sistema puede causar un comportamiento inseguro debido a la complejidad en la que los procesos físicos y químicos ocurren junto con la gran cantidad de calor que se genera dentro del reactor. Esto puede resultar en daños en el reactor en sí, así como en el catalizador y puede poner en riesgo el personal que opera si cualquiera de los reactivos o productos son explosivos. Por estas razones, la simulación a través de un modelo matemático ofrece beneficios considerables para el estudio de este tipo de sistemas. Esto no significa, sin embargo, que el modelado matemático elimina la necesidad de hacer experimentos. Por el contrario, los experimentos son siempre necesarios especialmente para obtener parámetros en el modelo que no pueden ser estimados por otros medios. Asimismo, puesto que cualquier modelo matemático sólo puede considerarse como una aproximación de los procesos físicos y químicos dentro del sistema, sus predicciones deben en algún momento validarse con los resultados obtenidos experimentalmente. 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 puedan abordarse con cuidado.

Teniendo en cuenta que el modelado 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 (Albonetti et al., 1996; Bañares,

1999; Cavani & Trifirò, 1995; Gärtner et al., 2013) con la finalidad de hacer frente a su creciente demanda y también, como un esfuerzo de reducir el impacto ambiental y el consumo de energía de los procesos comerciales convencionales. A este respecto, el óxido mixto multimetálico con base en Mo, V, Te y Nb es, sin lugar a dudas, el material más eficiente y eficaz para la DHO de etano, ya que presenta una destacada actividad y selectividad hacia etileno (Botella et al., 2004; López Nieto et al., 2002, 2003; Solsona et al., 2007; Valente et al., 2014a). 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 (ver Ecs. (2.5)–(2.9)), principalmente relacionadas con el calor liberado durante la formación de la  $\text{CO}_x$  (CO y  $\text{CO}_2$ ) a partir de etano y etileno, el diseño del reactor se vuelve una compleja tarea para la ingeniería química. Es por eso por lo que el reactor catalítico de lecho empacado con baja relación de diámetro tubo partícula ( $d_t/d_p < 5$ ) parece ser una opción adecuada para comercializar la DHO de etano utilizando como catalizador el óxido mixto multimetálico (MoVTeNbO) (Arpentinier et al., 2001; Froment & Bischoff, 1990), 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 (Bey & Eigenberger, 2001; Blasco et al., 1992; Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Cheng et al., 1993; Daszkowski & Eigenberger, 1992; Lerou & Froment, 1977; Papageorgiou & Froment, 1995; Wen & Ding, 2006), como se ha observado para otras reacciones exotérmicas de oxidación parcial. De hecho, varias investigaciones (Al-Sherehy et al., 1998; Fattahi et al., 2013; Hamel et al., 2008; López et al., 2008; Rodríguez et al., 2009, 2010; Rodríguez et al., 2011; Skoufa et al., 2012) han considerado al reactor catalítico de lecho empacado para simular el posible comportamiento de la DHO de etano sobre diferentes sistemas catalíticos. Sin embargo, estos estudios son cuestionables, ya que no hacen uso de modelos cinéticos fiables y el efecto de la baja  $d_t/d_p$  sobre el perfil fracción vacía y, por lo tanto, en los campos de velocidad y su papel en el transporte de calor (Benenati & Brosilow, 1962; Castillo-Araiza & Lopez-Isunza, 2008; Castillo-Araiza et al., 2007; Tsotsas & Schlünder, 1988; Winterberg et al., 2000).

Con base en lo expuesto, el diseño conceptual del reactor industrial para la DHO de etano sobre un catalizador MoVTeNbO requiere tanto de un modelo cinético así como de parámetros de transporte confiables. Por lo que, el objetivo de este capítulo es modelar el comportamiento

industrial de un catalizador MoVTaNbO altamente activo/selectivo para la producción de etileno a partir de etano a través de la DHO de etano en un reactor catalítico de lecho empacado que presenta una relación de  $d_t/d_p$  igual a 3.12. Este sistema de reacción a escala industrial se simula mediante un modelo de pseudo-heterogéneo de dos dimensiones acoplado a un modelo cinético desarrollado en el [Capítulo 2](#) para el catalizador MoVTaNbO, y a su vez, considera el efecto de la hidrodinámica en la transferencia de calor a través de los parámetros de transporte de calor estimados en el [Capítulo 3](#) a partir de experimentos en ausencia de reacción.

## 4.2. Modelo del reactor a escala industrial

Normalmente, el comportamiento de un reactor catalítico multi-tubular de lecho empacado se predice mediante el modelado de un solo tubo, suponiendo, de una manera fiable, que todos los tubos se comportan prácticamente de la misma manera ([Anastasov, 2003](#); [Froment, 1974](#)). Debido a esto, en este trabajo se simula el comportamiento del catalizador MoVTaNbO para la DHO de etano en un solo tubo del reactor multi-tubular de lecho empacado a escala industrial que opera de manera no adiabática y no isotérmica. La fiabilidad de las simulaciones se basa en el enfoque de modelado propuesto por nuestro grupo de trabajo ([Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011](#); [Castillo-Araiza et al., 2007](#); [Che-Galicia et al., 2015](#)), el cual permite la predicción del comportamiento observado de un reactor catalítico de lecho empacado con baja relación de  $d_t/d_p$ . Esta metodología considera el papel de la fracción vacía y la hidrodinámica en el transporte de calor en el reactor a través de una determinación adecuada, mediante experimentos en ausencia de reacción, de los parámetros de transporte de calor efectivos (HTP), tales como la conductividad térmica efectiva,  $k_{er}$ , y el coeficiente de transferencia de calor en la pared,  $h_w$ . Es decir, estos parámetros se estiman utilizando la aproximación de la capa límite que hace uso de un modelo de transporte de calor en dos dimensiones acoplado a la ecuación de Navier–Stokes–Darcy–Forchheimer y al perfil de fracción vacía existente ([Castillo-Araiza et al., 2007](#)).

En la [Tabla 4.1](#) se presentan las principales variables utilizadas para todas las simulaciones que se realizan en este estudio mediante el modelado del reactor de lecho empacado a escala industrial. Es importante señalar que las dimensiones del reactor y del catalizador son las mismas que se utilizaron para obtener las observaciones en ausencia de reacción en el reactor de

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

	Valor	Referencia
<i>Dimensiones del reactor y catalizador</i>		
$L, m_R$	2.5	–
$d_t, m_R$	0.0256	Castillo-Araiza et al. (2007)
$d_p, m_s$	0.0082	Castillo-Araiza et al. (2007)
$\epsilon, m_f/m_R$	0.48	López-Isunza (1983)
$\rho_b, kg_{cat}/m_R^3$	75	–
<i>Condiciones de operación</i>		
$P, atm$	1	–
$T_b, ^\circ C$	400–480	–
$T_o, ^\circ C$	100–300	–
$Re_p,$	700–1400	–
Velocidad de flujo, $Nm^3/h$	2–4	López-Isunza (1983)
Concentración de alimentación de etano, % mol	1–40	–
Concentración de alimentación de oxígeno, % mol	7	–
<i>Parámetros de transporte</i>		
$D_{er}, m_R^2/h$	32	Satterfield (1970)
$D_{ez}, m_R^2/h$	53	Satterfield (1970)
$k_g, m_f^3/(m_s^2 h)$	576	Satterfield (1970)
$h_g, kJ/(m_s^2 h K)$	928.8	Satterfield (1970)
$k_{er}, kJ/(m_R h K)$	ver Tabla 3.4	–
$h_w, kJ/(m_R^2 h K)$	ver Tabla 3.4	–

lecho empacado a escala industrial (López-Isunza, 1983; Mongkhonsi et al., 1992). La densidad de catalizador activo calculada es ca.  $75 kg/m_R$ , este valor corresponde a la fase activa del catalizador MoVTeNbO impregnada sobre la superficie externa de los pellets de  $TiO_2$  empacados en el reactor. La capa activa del catalizador MoVTeNbO se considera de un espesor de 0.15 mm dado que las limitaciones al transporte de masa y calor son despreciables a estas condiciones, tal y como se observó en los experimentos cinéticos. Asimismo, la alimentación al reactor consiste en una mezcla de etano, oxígeno y un gas inerte con composición definida a partir de los experimentos cinéticos. Por lo tanto, la relación a la entrada de  $O_2/C_2H_6$  se seleccionaron estratégicamente para estar fuera de la región explosiva. El modelo de reactor de lecho empacado

se basa en las relaciones generales de conservación promediadas de masa y energía pero teniendo en cuenta parámetros de transporte efectivos. El modelo pseudo-heterogéneo de dos dimensiones utilizado se describe a continuación:

Fase gas:

$$\epsilon \frac{\partial C_n}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_n}{\partial z} = \epsilon D_{er} \left( \frac{\partial^2 C_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_n}{\partial r} \right) + \epsilon D_{ez} \frac{\partial^2 C_n}{\partial z^2} + (1 - \epsilon) k_{gas} (C_{ns} - C_n) \quad (4.1)$$

$$\epsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + u_o \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial z} = k_{er} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{ez} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (1 - \epsilon) h_{gas} (T_s - T) \quad (4.2)$$

Fase sólida:

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial C_{ns}}{\partial t} = (1 - \epsilon) k_{gas} (C_n - C_{ns}) + \rho_b \sum_{j=1}^r v_{nj} r_j \quad (4.3)$$

$$\rho_b C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \epsilon) h_{gas} (T - T_s) + \rho_b \sum_{j=1}^r (-\Delta H_j) r_j \quad (4.4)$$

Las condiciones iniciales son:

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

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

Las condiciones de frontera son:

$$z = 0; u_o C_{no} = u_o C_n - \epsilon D_{ez} \frac{\partial C_n}{\partial z} \quad (4.7)$$

$$u_o \rho_f C_{pf} T_0 = v_z \rho_f C_{pf} T - k_{ez} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4.8)$$

$$z = L; \frac{\partial C_n}{\partial z} = 0 \text{ y } \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (4.9)$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0 \text{ y } \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4.10)$$

$$r = R_t; \quad \frac{\partial C_n}{\partial r} = 0 \text{ y } -k_{er} \frac{\partial T}{\partial r} = h_w(T - T_b) \quad (4.11)$$

donde  $C_n$  es la concentración molar del componente  $n$  en la fase gas,  $D_{er}$  es el coeficiente de dispersión de masa radial,  $D_{ez}$  es el coeficiente de dispersión de masa axial,  $\rho_b$  es la densidad de lecho empacado (densidad del catalizador activo),  $\rho_f$  es la densidad del fluido,  $C_{pf}$  es la capacidad de calor específica del fluido,  $C_{ps}$  es la capacidad de calor específica del sólido,  $k_{er}$  es la conductividad térmica efectiva radial,  $k_{ez}$  es la conductividad térmica efectiva axial y  $h_w$  es el coeficiente de transferencia de calor de la pared.

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

$$X_n = \frac{\text{número de moles de } n \text{ que reaccionaron}}{\text{número de moles de } n \text{ alimentados}} \quad n = C_2H_6 \text{ o } O_2 \quad (4.12)$$

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

$$Y_n = \frac{\text{número de moles de producto } n \text{ formados}}{\text{número de moles de etano alimentados}} \quad n = C_2H_4, CO_2, CO \text{ y } H_2O \quad (4.13)$$

El modelo resultante está dado en términos de un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales parabólicas, el cual se resuelve numéricamente por el método de colocación ortogonal utilizando 5 y 50 puntos de colocación interiores en las coordenadas radiales y axiales, respectivamente, utilizando Polinomios de Legendre (Finlayson, 1980). Posteriormente, el conjunto resultante de ecuaciones diferenciales ordinaria se resuelve por un método Runge–Kutta (Lapidus & Seinfeld, 1971).

### 4.3. Resultados y discusión

A continuación se presenta las simulaciones del reactor catalítico a escala industrial, las cuales tienen como objetivo elucidar el comportamiento del catalizador MoVTeNbO durante la DHO de etano en el reactor de lecho empacado. Los resultados se dividen en tres secciones. En

la Sección 4.3.1 se modela el reactor catalítico tomando en cuenta los parámetros de transporte de calor que se estimaron considerando flujo pistón, tal y como se tratan hoy en día las simulaciones en la literatura (Kulkarni & Doraiswamy, 1980; Li & Finlayson, 1977; López-Isunza, 1983; Wen & Ding, 2006), y considerando los parámetros de transporte de calor que contemplan el efecto de la hidrodinámica en los fenómenos de transporte de calor (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Castillo-Araiza et al., 2007; Che-Galicia et al., 2015). La comparación entre estas simulaciones permite elucidar la necesidad de considerar el papel de los perfiles de velocidad en el transporte de calor a través de los parámetros de transporte correspondientes cuando se modela un reactor de lecho empacado que presenta una baja  $d_t/d_p$ . Por otra parte, en la Sección 4.3.2 se compara la predicción de los diferentes modelos cinéticos desarrollados en el Capítulo 2 con la finalidad de mostrar la bondad y la importancia que tiene el desarrollo de un modelo cinético en el modelado de un reactor. En la Sección 4.3.3 se presenta un análisis de sensibilidad paramétrica con el objetivo de investigar la influencia de la velocidad del flujo de alimentación, de la temperatura del baño, de la temperatura de alimentación y de la concentración de alimentación de etano en el rendimiento catalítico del catalizador MoVTenbO. Finalmente, se presenta un análisis de la influencia de la adsorción de agua y de oxígeno en el rendimiento del reactor industrial.

### 4.3.1. Predicciones utilizando distintos parámetros de transporte

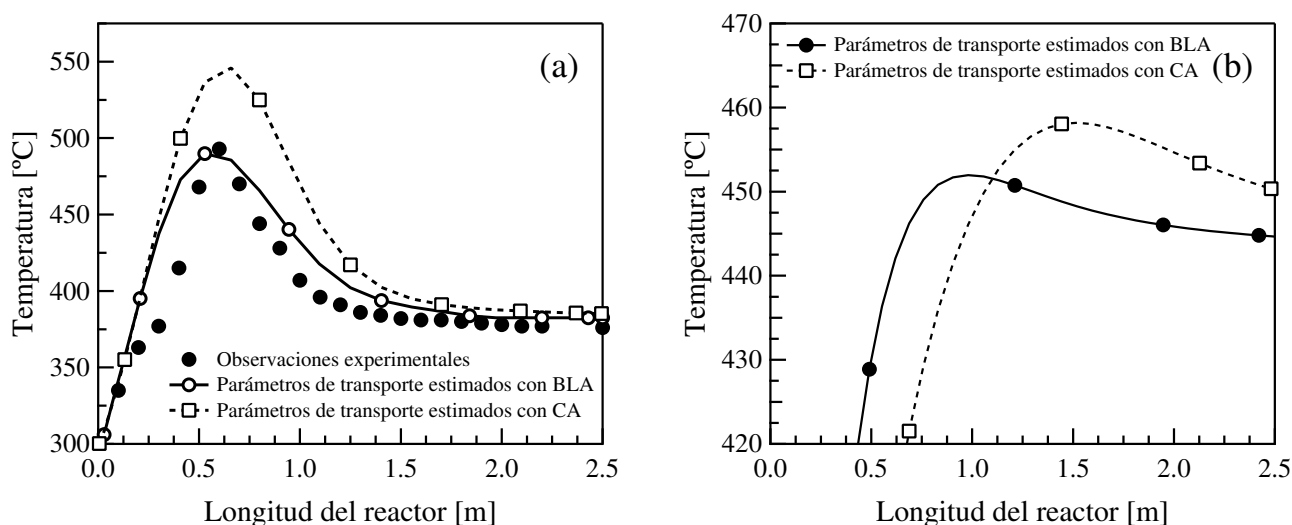
La consideración adecuada de los fenómenos de transporte de calor en el modelado de un reactor catalítico de lecho empacado con baja relación  $d_t/d_p$  es, sin lugar a dudas, uno de los aspectos más esenciales durante el diseño conceptual de este tipo de sistemas de reacción. Existen varias aproximaciones que se han utilizado para modelar el transporte de calor en reactores catalíticos de lecho empacado con baja  $d_t/d_p$ . Algunos de estos estudios (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Castillo-Araiza et al., 2007) sugieren que la inclusión de perfiles de velocidad mejora la descripción del transporte de calor; sin embargo, otros estudios (Kulkarni & Doraiswamy, 1980; Li & Finlayson, 1977; López-Isunza, 1983; Wen & Ding, 2006) han dejado de lado la influencia de la hidrodinámica en el modelado de este tipo de reactores. A este respecto, se utiliza un enfoque práctico y confiable desarrollado por nuestro grupo de investigación, el cual considera el papel de la hidrodinámica en el transporte de calor durante el

modelado de la DHO de etano en un reactor catalítico empacado con catalizador MoVTaNbO que se encuentra externamente depositado sobre un soporte no poroso de  $\text{TiO}_2$ . En particular, se utiliza la aproximación de la capa límite para estimar  $k_{\text{er}}$  y  $h_{\text{w}}$  a partir de observaciones de transferencia de calor en ausencia de reacción, por lo tanto, estos parámetros que contienen la información hidrodinámica se utilizan para modelar el reactor a escala industrial por medio del modelo clásico, ver Ecs. (4.1)–(4.11). Este enfoque utiliza un esquema numérico menos costoso, ya que sólo contiene los balances de calor y de masa en lugar de los balances de cantidad de movimiento, calor y masa que computacionalmente hablando consumen mucho tiempo.

Con la finalidad de validar la aproximación de modelado que se aplica para elucidar el papel del catalizador MoVTaNbO externamente depositado sobre  $\text{TiO}_2$  para la DHO de etano en un reactor catalítico de de lecho empacado con baja  $d_t/d_p$ , se presentan las simulaciones de un reactor a escala industrial para la oxidación parcial catalítica de *o*-xileno utilizando el enfoque antes mencionado. La oxidación parcial de *o*-xileno se utiliza porque se cuenta con datos experimentales obtenidos en estudios realizados por nuestro grupo de investigación a escala industrial con y sin reacción (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; López-Isunza, 1983). Además, este sistema de reacción presenta la misma geometría ( $L$  y  $d_t/d_p$ ) y condiciones de operación ( $Re_p$ ) que se utilizan para la reacción de DHO de etano en este trabajo, ver Tabla 4.1. Por lo tanto, la Fig. 4.1 muestra los perfiles de temperatura de las dos reacciones de oxidación, digamos, la oxidación parcial de *o*-xileno se utiliza en este documento como referencia (Fig. 4.1a), mientras que la DHO es el caso de estudio (Fig. 4.1b). Ambos casos comparan los perfiles de temperatura a lo largo del reactor usando distintos parámetros de transporte efectivos, los cuales fueron estimados a partir de la misma serie de experimentos en ausencia de reacción: (i) parámetros estimados a través de aproximación clásica (CA) asumiendo un perfil de velocidad uniforme con una fracción vacía constante (Kulkarni & Doraiswamy, 1980; Li & Finlayson, 1977; López-Isunza, 1983; Wen & Ding, 2006) y (ii) parámetros estimados a través de la aproximación de la capa límite (BLA) en el que se evaluó el papel del perfil de fracción vacía y el perfil de velocidad (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Castillo-Araiza et al., 2007). La Tabla 3.4 presenta los valores numéricos de  $h_{\text{w}}$  y  $k_{\text{er}}$  estimados a través de la BLA y CA a partir del mismo conjunto de datos experimentales. Estos parámetros de transporte de calor son más grandes para la BLA, lo que refleja diferencias en las velocidades estimadas del transporte de calor radial a través del centro del lecho y cerca de la pared. Con base en esto, las



predicciones de los perfiles de temperatura predichos en la Fig. 4.1a para la oxidación parcial de *o*-xileno elucidan la adecuación de los valores de los parámetros de transporte de la BLA, dando mejores predicciones que cuando se emplean los valores de los parámetros de transporte utilizando la aproximación de la CA en el modelo de reactor, ver, i.e., las Ecs. (4.1)–(4.11). Por lo tanto,  $h_w$  y  $k_{er}$  son parámetros efectivos que a través de la BLA acoplan de manera diferente los fenómenos hidrodinámicos y de transporte de calor en el lecho empacado lo cual conduce a mejores predicciones. La Fig. 4.1b presenta los perfiles de temperatura para la DHO de etano. Como era de esperarse, cuando el modelo de reactor hace uso de los parámetros de transporte de calor estimados considerando flujo pistón, existe la presencia de un mayor punto caliente ya que el papel de la hidrodinámica en los mecanismos de transferencia de calor se desprecia. Debido a esto, las siguientes secciones presentan las simulaciones del reactor a escala industrial para la DHO de etano teniendo en cuenta los parámetros de transporte de calor estimados a partir de la BLA.

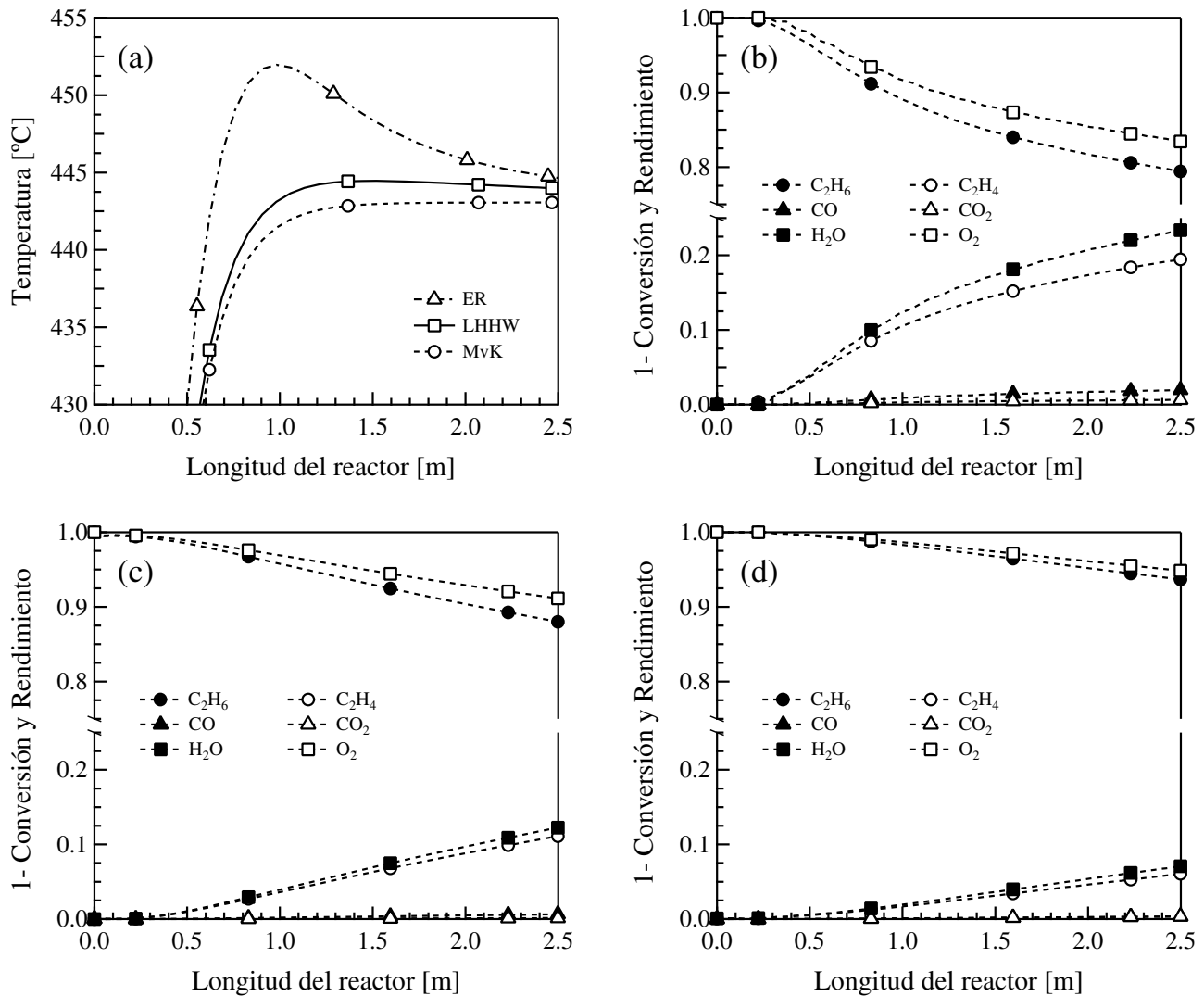


**Figura 4.1.** Perfiles de temperatura axiales en el reactor utilizando diferentes parámetros de transporte de calor: (a) Comparación entre las predicciones y las observaciones para la oxidación parcial de *o*-xileno sobre un catalizador de  $V_2O_5/TiO_2$  a:  $T_b=376$  °C, relación molar de *o*-xileno/aire=1/99 y  $T_o=190$  °C (Castillo-Araiza & López-Isunza, 2011); y (b) predicciones para la DHO de etano sobre el catalizador  $MoVTeNbO/TiO_2$  a:  $T_b=440$  °C, relación molar de  $C_2H_6/O_2/N_2=7/9/84$  y  $T_o=200$  °C.

### 4.3.2. Predicciones utilizando distintos modelos cinéticos

La precisión del modelo cinético es un elemento muy importante en el diseño del reactor. Por lo que, la elección del mejor modelo cinético es un punto clave para obtener predicciones exitosas

de un reactor industrial. En este sentido, en esta sección se modela el reactor considerando los tres mejores modelos cinéticos (LHHW, ER y MvK) desarrollados en el [Capítulo 2](#) con la finalidad de investigar la importancia de desarrollar un modelo cinético apropiado durante el modelado de un reactor a escala industrial. Cabe mencionar que los tres modelos cinéticos utilizados en esta sección cumplen con los criterios fenomenológicos y estadísticos previamente establecidos.



**Figura 4.2.** Predicciones del reactor utilizando diferentes modelos cinéticos a una  $T_b=440$  °C con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$  y un  $Re_p=1400$ : (a) Perfiles de temperatura para los tres modelos cinéticos; (b) Perfiles de conversión y rendimiento para el modelo ER; (c) Perfiles de conversión y rendimiento para el modelo LHHW; (d) Perfiles de conversión y rendimiento para el modelo MvK.

En la [Fig. 4.2](#) se muestran las predicciones del reactor a una  $T_b=440$  °C con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=09/07/84$  y un flujo de velocidad de  $4Nm^3/h$ . Se puede

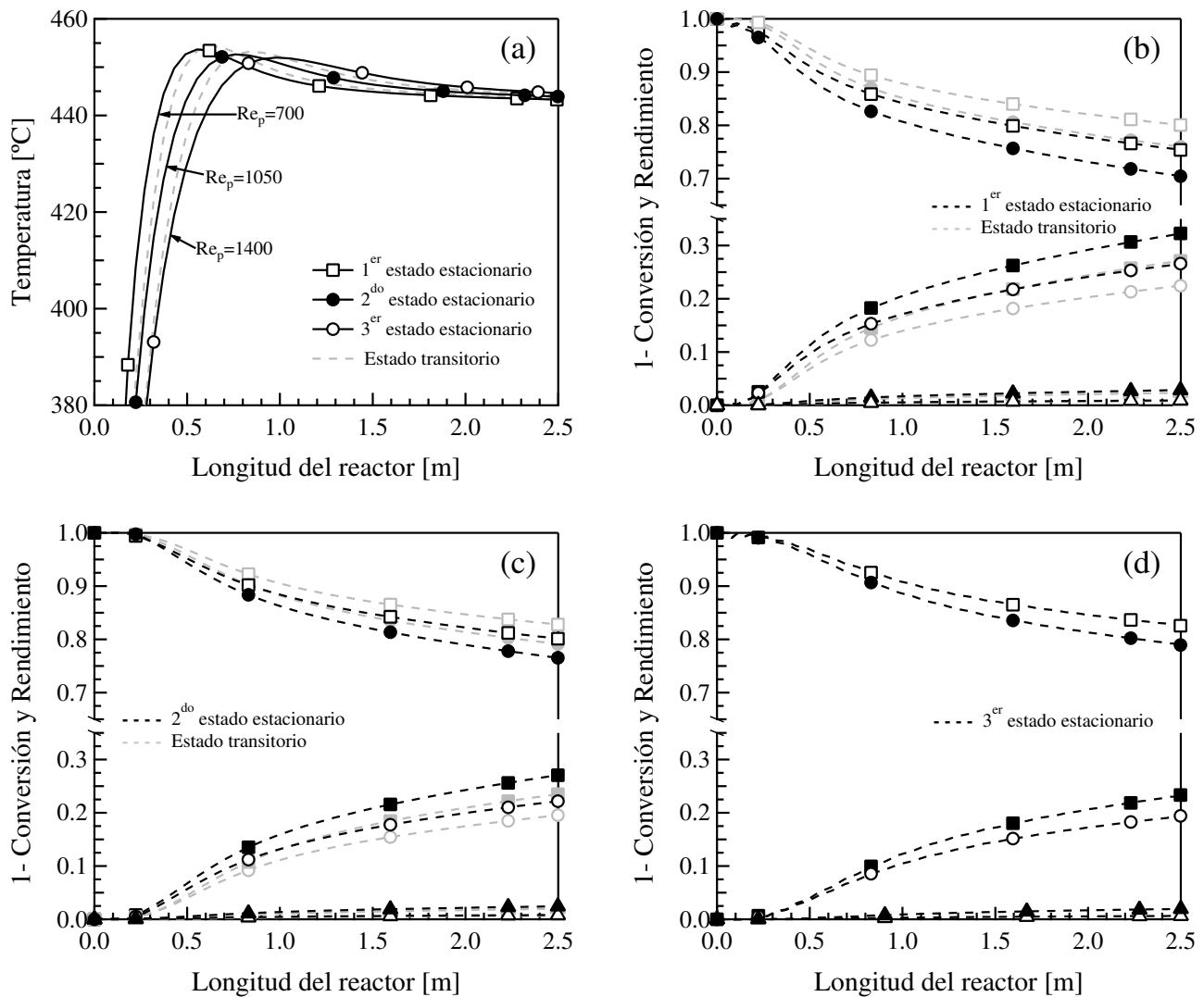
observar que existe una notable diferencia en las predicciones de los perfiles de temperatura y concentración al utilizar distintos modelos cinéticos, es decir, cuando se utiliza el modelo ER se predice la presencia de un moderado punto caliente (ca. 12 °C), ver Fig. 4.2a, mientras que cuando se utilizan los modelos LHHW y MvK no se observa la presencia de puntos calientes. En cuanto a la conversión y rendimiento, las predicciones conducen a conversiones de etano del 12.0 % (LHHW), 20.6 % (ER) y 6.3 % (MvK) y rendimientos de etileno del 11.11 % (LHHW), 19.45 % (ER) y 6.0 % (MvK), ver Fig. 4.2b-d.

A partir de estos resultados, podemos inferir que a pesar de que los modelos cinéticos son estadísticamente aceptados de acuerdo con la literatura, es obligatorio realizar una evaluación adecuada de los fenómenos cinéticos en conjunto con pruebas estadísticas para la obtención de predicciones confiables de un reactor industrial. Por lo tanto, el modelo cinético MvK es el modelo cinético menos confiable debido a que presenta la menor significancia estadística (F-value= 2038). Por lo contrario, aunque los modelos cinéticos LHHW (F-value= 7567) y ER (F-value= 7642) presentan una significancia estadística similar, existen diferencias importantes en las predicciones del comportamiento del reactor industrial. En consecuencia, se tiene que tomar en cuenta un criterio final para discriminar entre los modelos cinéticos LHHW y ER con la finalidad de tener al mejor candidato para que se utilice en el diseño conceptual del reactor. A este respecto, se realiza una comparación adicional entre estos dos modelos cinéticos con base en el criterio de información bayesiano (BIC) (Schwarz, 1978), el cual no sólo tiene en cuenta la diferencia en la suma residual de cuadrados entre ambos modelos, sino que también representa una posible diferencia en el número de parámetros. Aplicando este criterio en el que el modelo que presente el menor valor de BIC es el modelo más adecuado. Los resultados demuestran que el modelo ER presenta el menor valor de BIC en comparación con el modelo LHHW, teniendo una diferencia absoluta ( $\Delta$ BIC) de ca. 50. Además, de acuerdo con lo observado por (Chegalicia et al., 2014) donde se muestra cómo la concentración de alimentación de etano tiene un efecto positivo sobre la conversión de etano, e.g., al aumentar la concentración de alimentación de etano del 6 % en mol al 28 % en mol conlleva a un aumento importante en la conversión de etano. En este sentido, los modelos cinéticos LHHW y MvK no son capaces de describir las observaciones de laboratorio relacionadas con el efecto de la concentración de alimentación de etano sobre la conversión, mientras que el modelo ER captura dicho fenómeno. A partir de esto, el modelo LHHW hace un sobreajuste, i.e., el término de adsorción de etano conduce a

resultados estadísticos adecuados, sin embargo, a su vez conduce a descripciones inadecuadas de las observaciones. Por ejemplo, la fracción de sitios que ocupa el etano a lo largo del reactor varía de 7.5 % a 51.6 %, 49.8 % a 90.6 % y 69 % a 95 % para una concentración de alimentación de etano en el reactor de 1 % en mol, 9 % en mol y 18 % en mol, respectivamente. Con base en esto, en las siguientes secciones se presentan las simulaciones del reactor para la DHO de etano utilizando el modelo cinético ER.

### 4.3.3. Estudio de sensibilidad paramétrica

El comportamiento de un reactor es una función de las condiciones iniciales del proceso, de las perturbaciones del reactor y de las trayectorias de las variables del reactor. Con la finalidad de analizar el comportamiento del reactor, se realiza un estudio de sensibilidad paramétrica a lazo abierto para determinar el desempeño de catalizador MoVTeNbO durante la DHO de etano en un reactor de lecho empacado a escala industrial, por lo que, esta sección tiene como objetivo simular el reactor cuando se consideran perturbaciones en la velocidad del flujo, temperatura del baño y concentración de alimentación de etano. El primer caso, el cual se muestra en la [Fig. 4.3](#), muestra las predicciones dinámicas cuando el reactor se pone en marcha a una  $T_b$  de 440 °C con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$  y una velocidad de flujo de 2  $Nm^3/h$ , una vez que se alcanza el estado estacionario, se presentan perturbaciones en la velocidad del flujo de 3 y 4  $Nm^3/h$ . El segundo caso, ilustrado en la [Fig. 4.4](#), muestra las predicciones dinámicas cuando el reactor se pone en marcha a una  $T_b$  de 400 °C con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$  y una velocidad de flujo de 4  $Nm^3/h$ , una vez que se alcanza el estado estacionario, se presentan perturbaciones de la temperatura del baño de 440 °C y 480 °C. El tercer caso, ilustrado en la [Fig. 4.5](#), muestra las predicciones dinámicas cuando el reactor se pone en marcha a una  $T_b$  de 440 °C con una relación molar de entrada de  $C_2H_6/O_2/N_2=1/7/92$  y una velocidad de flujo de 4  $Nm^3/h$ , una vez que se alcanza el estado estacionario, se presentan perturbaciones de la relación molar de entrada de etano, específicamente  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ ,  $C_2H_6/O_2/N_2=18/7/75$  y  $C_2H_6/O_2/N_2=27/7/66$ .



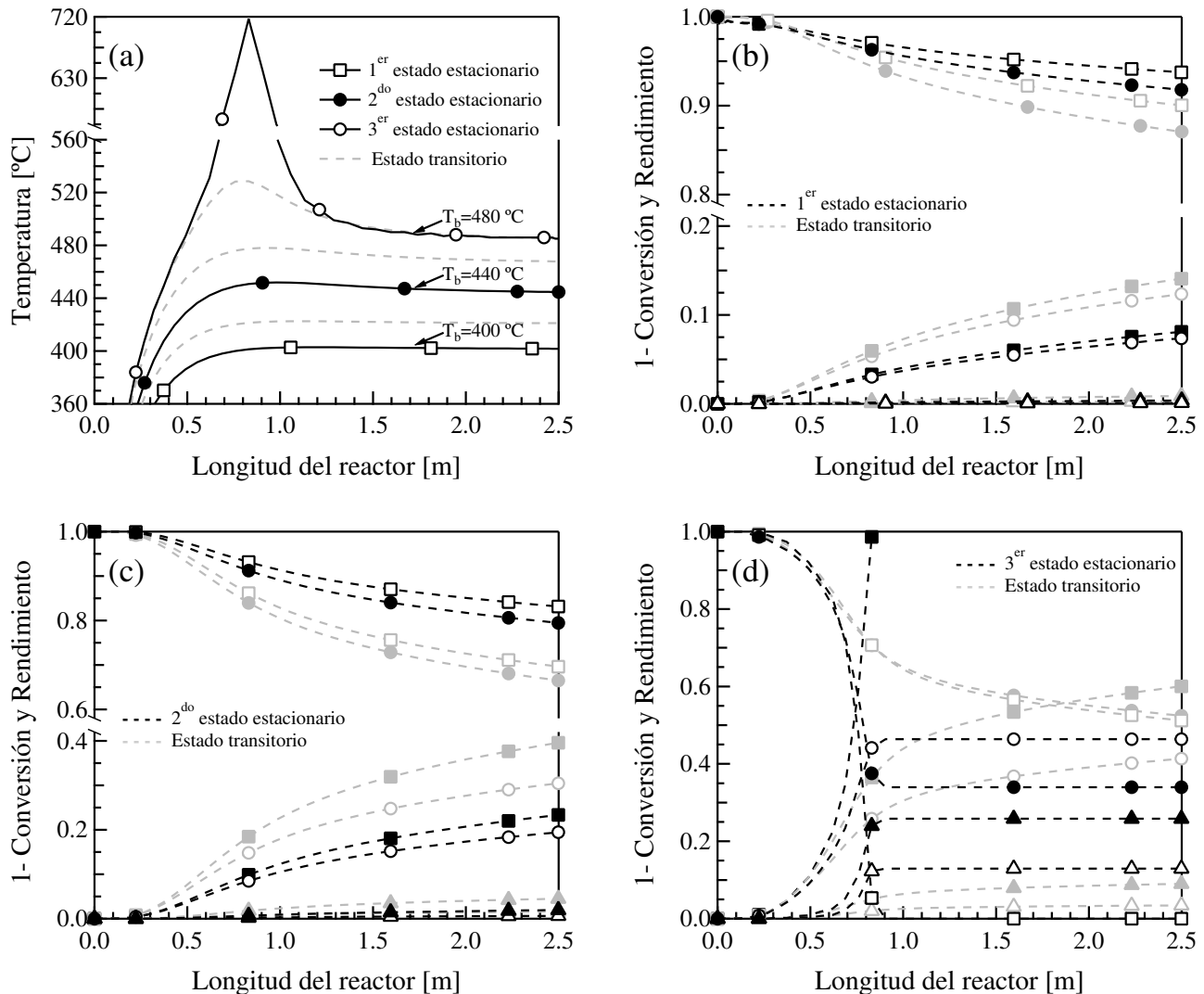
**Figura 4.3.** Predicciones del reactor cuando el  $Re_p$  incrementa 350 con una relación molar de  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$  y una  $T_b=440 \text{ }^\circ\text{C}$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a  $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a  $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ; (d) Perfiles de conversión y rendimiento a  $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . (Para (b)–(d): (●)  $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ; (□)  $X_{\text{O}_2}$ ; (○)  $Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ; (■)  $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ ; (▲)  $Y_{\text{CO}}$  y (△)  $Y_{\text{CO}_2}$ ).

La Fig. 4.3 ilustra el diferente comportamiento de los perfiles de temperatura, conversión (etano y oxígeno) y rendimiento (etileno,  $\text{CO}_x$  y agua) en estado transitorio y estacionario a lo largo del reactor a diferentes  $Re_p$  con una relación molar de alimentación  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$  y una  $T_b=440 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa que la temperatura aumenta moderadamente conforme el  $Re_p$  disminuye, esto se debe a que existe una mayor velocidad de reacción y una mayor acumulación del calor. Por lo tanto, un aumento en el  $Re_p$  provoca un tiempo de residencia más corto, es decir, los reactantes tienen menor tiempo de contacto reduciendo su velocidad de reacción que a su vez genera una ligera disminución en la conversión tal y como se observa en las Figs. 4.3b-d.

Además, la disminución en el  $Re_p$  conduce a un rápido equilibrio de intercambio de calor entre el lecho del reactor y el baño de sal debido a que existe una menor resistencia al transporte de calor, lo que resulta en el movimiento de la posición de los puntos calientes hacia la entrada del reactor. En general, la selectividad incrementa conforme la conversión disminuye, y viceversa. Para el caso del rendimiento, éste se ve afectado fuertemente por la conversión y, por lo tanto, el incremento en la selectividad no puede compensar la disminución de la conversión cuando el  $Re_p$  se incrementa en el lecho. Con la finalidad de tratar de evitar la formación de puntos calientes en el reactor, las siguientes simulaciones consideran un  $Re_p=1400$  donde las resistencias al transporte de calor son menores haciendo que el transporte de calor sea más eficiente en el lecho.

La Fig. 4.4 muestra los perfiles de temperatura, conversión (etano y oxígeno) y rendimiento (etileno,  $CO_x$  y agua) en estado transitorio y estacionario a lo largo del reactor a diferentes temperaturas del baño manteniendo fijas la relación molar de entrada  $C_2H_6/O_2/N_2=7/9/84$  y la velocidad del flujo a un  $Re_p$  de 1400. Se observa que un incremento en la temperatura del baño causa un aumento en la magnitud del punto caliente, ver Fig. 4.4a. Específicamente una  $T_b$  igual a 400 °C o 440 °C conduce a la formación de puntos calientes moderados de ca. 3 °C o 12 °C respectivamente, mientras que una  $T_b$  igual a 480 °C provoca un muy pronunciado punto caliente con un incremento de temperatura de ca. 237 °C. En este último, la velocidad con la que se elimina el calor es mucho menor en comparación con la velocidad con la que se genera el calor. Además, las Figs. 4.4b-d muestran el efecto de la temperatura del baño sobre la velocidad de consumo de los reactivos. El incremento de la  $T_b$  favorece las conversiones de etano y oxígeno. Analizando la distribución de los productos, un aumento de  $T_b$  pone de manifiesto un efecto positivo en el rendimiento de etileno a partir de etano. Sin embargo, el incremento en la  $T_b$  conduce a mayores rendimientos de los óxidos de carbono, los cuales son los responsables tanto de la formación de puntos calientes como de la disminución en la selectividad hacia etileno. En este sentido, se recomienda una  $T_b$  inferior para obtener una conversión de etano satisfactoria junto con una buena selectividad de etileno evitando daños en el catalizador debido a las altas temperaturas (Valente et al., 2014a). Además, la mejora de los niveles de temperatura en el reactor conlleva a una disminución de la conversión y por consecuencia en el rendimiento de etileno. El comportamiento del reactor a escala industrial presentado en la Fig. 4.4 muestra tendencias similares a las de los reactores de lecho empacado a escala industrial donde se llevan

a cabo reacciones altamente exotérmicas (Anastasov, 2003; Castillo-Araiza & López-Isunza, 2010, 2011; Froment & Bischoff, 1990; Papageorgiou & Froment, 1995).



**Figura 4.4.** Predicciones del reactor cuando  $T_b$  incrementa  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una relación molar de  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2=9/7/84$  y un  $\text{Re}_p=1400$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a  $T_b=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a  $T_b=440\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (d) Perfiles de conversión y rendimiento a  $T_b=480\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Para (b)–(d): (●)  $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ; (□)  $X_{\text{O}_2}$ ; (○)  $Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ; (■)  $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ ; (▲)  $Y_{\text{CO}}$  y (△)  $Y_{\text{CO}_2}$ ).

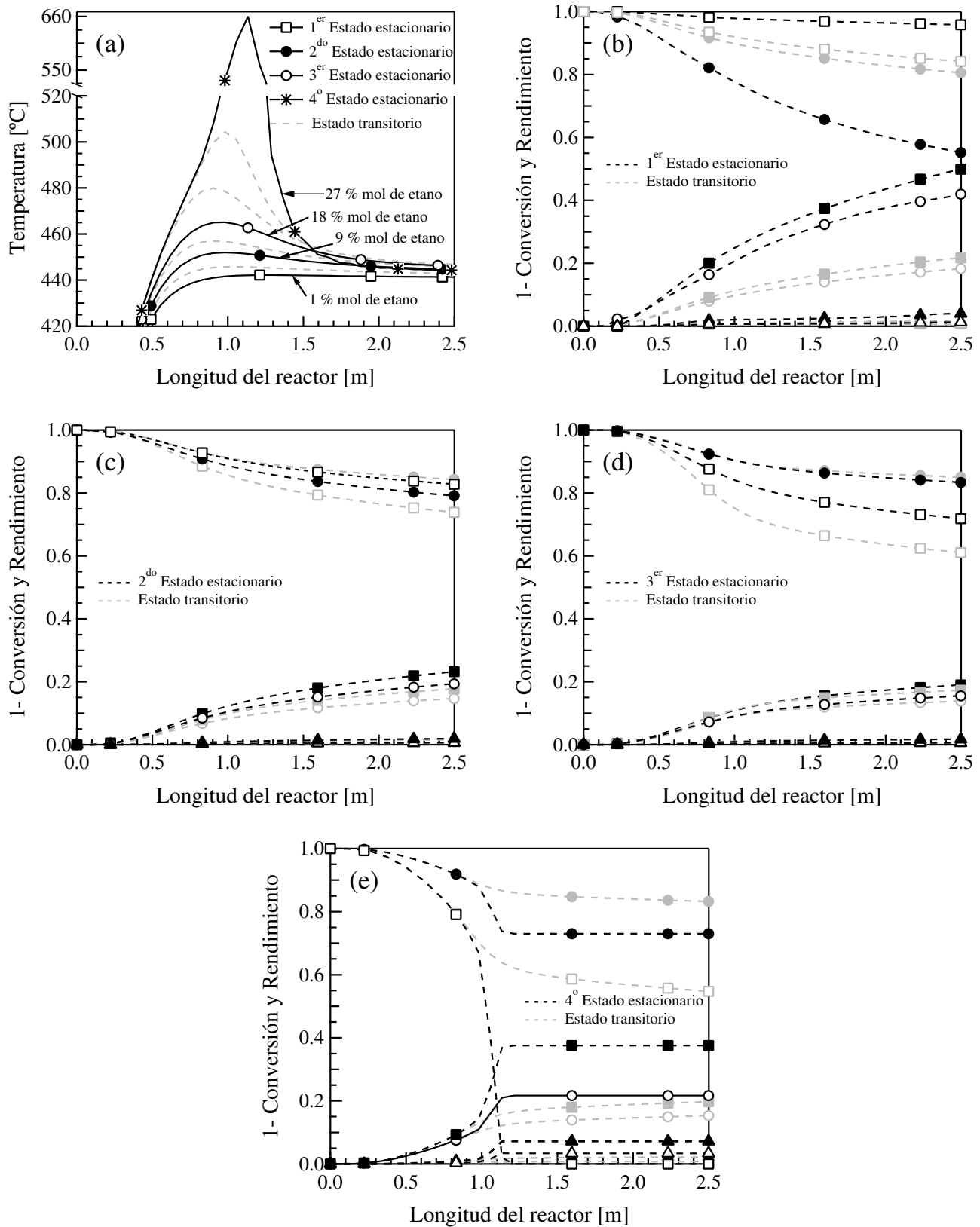
En el diseño de este tipo de reactores es necesario operar sin la presencia de puntos calientes drásticos con la finalidad de disminuir la desactivación irreversible de los catalizadores mediante el fenómeno de sinterizado (Elnashaie & Elshishini, 1993). Particularmente, la estabilidad del catalizador MoVTenbO se restringe a operar por debajo de los  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  debido al ahorro de energía y, sobre todo, porque operar a temperaturas por encima de los  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  conduce a la pérdida irreversible de la actividad catalítica como consecuencia de la eliminación de telurio en

la formulación catalítica MoVTeNbO (Valente et al., 2014a), es decir, la pérdida de Te en el material MoVTeNbO ocurre preferentemente en la sección final de la fase cristalina M1, a través del plano [001]. Por lo que, la eliminación de las especies de Te modifican la composición de la fase cristalina de la fase M1 causando la destrucción parcial del catalizador MoVTeNbO con la formación simultánea de la fase MoO<sub>2</sub> y, en consecuencia, la actividad y selectividad a etileno se ven afectadas como se explica en otra parte (Valente et al., 2014a).

La Fig. 4.5 compara en estado transitorio y estacionario los perfiles de temperatura, de conversión (etano y oxígeno) y de rendimiento (etileno, CO<sub>x</sub> y agua) a lo largo del reactor a diferentes concentraciones de alimentación de etano a una T<sub>b</sub> igual a 440 °C y una velocidad de flujo de 4 Nm<sup>3</sup>/h. La posición del punto caliente se encuentra en la primera parte de la longitud del reactor, una zona donde existe mayor concentración de etano. El incremento en la concentración de alimentación de etano provoca desde un ligero hasta un pronunciado incremento en la magnitud del punto caliente, ver Fig. 4.5a. De manera particular, una concentración de alimentación de etano del 1 % y 9 % conduce a puntos calientes moderados de ca. 2 °C y 12 °C, respectivamente, mientras que cuando la concentración de alimentación de etano es del 18 % genera un punto caliente considerable con un aumento de temperatura de ca. 25 °C. Para el caso cuando la concentración de alimentación de etano aumenta a 27 %, la temperatura incrementa ca. de 220 °C generando un enorme punto caliente, situación que debe evitarse para no generar solo daño en el catalizador sino también en el reactor. Por otra parte, las Figs. 4.5b-e muestran el efecto de la concentración de alimentación de etano sobre la conversión de etano y en el rendimiento de los productos. Un aumento en la concentración de alimentación de etano produce una oxideshidrogenación rápida (r<sub>1</sub>), pero principalmente de las reacciones de oxidación totales (r<sub>2</sub>-r<sub>5</sub>), por lo tanto, provocando grandes cantidades de generación de calor lo que conduce a puntos calientes. Por lo tanto, el aumento de la concentración de entrada etano favorece las conversiones de reactivo y los rendimientos de los productos pero no la selectividad de etileno. Como era de esperarse, mayores concentraciones de alimentación de etano conducen a una mayor sensibilidad dado que las velocidades de reacción se aceleran.

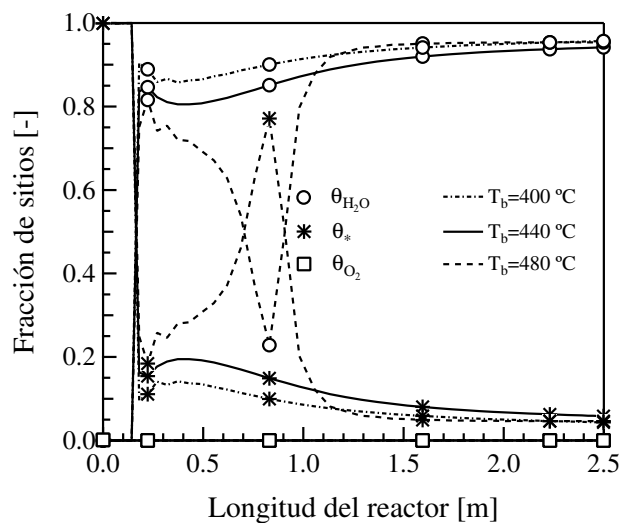
Finalmente, se presenta un breve análisis de la influencia de la adsorción del agua y el oxígeno en el comportamiento del reactor catalítico utilizando el mejor modelo cinético (ER). Como se observa en la Fig. 4.6, la superficie del catalizador esta ocupada principalmente por agua y por sitios vacantes, ya que la fracción de sitios que ocupa el oxígeno es prácticamente insignificante





**Figura 4.5.** Predicciones del reactor cuando la concentración de alimentación de etano se incrementa a diferentes % mol con una  $T_b = 440$  °C y un  $Re_p = 1400$ : (a) Perfiles de temperatura; (b) Perfiles de conversión y rendimiento a 1% mol de etano; (c) Perfiles de conversión y rendimiento a 9% mol de etano; (d) Perfiles de conversión y rendimiento a 18% mol de etano; (e) Perfiles de conversión y rendimiento a 27% mol de etano (Para (b)–(e): (●)  $X_{C_2H_6}$ ; (□)  $X_{O_2}$ ; (○)  $Y_{C_2H_4}$ ; (■)  $Y_{H_2O}$ ; (▲)  $Y_{CO}$  y (△)  $Y_{CO_2}$ ).

a lo largo del reactor, tal como se observó a partir de los experimentos a nivel laboratorio en la Sección 2.4.2.3. Dado que las reacciones que se producen en el catalizador MoVTeNbO son función de los perfiles de la fracción de sitios, la baja fracción de sitios que ocupa el oxígeno determina la distribución de los productos a lo largo del reactor, dejando al descubierto el papel selectivo que tiene el catalizador MoVTeNbO para producir etileno a partir de etano. Además, el alto porcentaje de la fracción de sitios que ocupa el agua conduce a un efecto negativo para el tipo de reacciones involucradas, la reacción para producir etileno y las reacciones para obtener óxidos de carbono. Por lo tanto, el agua inhibe la deshidrogenación oxidativa de etano y las oxidaciones totales a través de su adsorción en los sitios activos del catalizador MoVTeNbO. Por lo que, el agua parece jugar un papel importante en este tipo de reacción catalítica, tal como se reporta para otras reacciones de oxidación parciales de diferentes hidrocarburos (Bettahar et al., 1996).



**Figura 4.6.** Fracción de sitios a lo largo del reactor a diferentes  $T_b$  con una relación molar de entrada  $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$ .

## 4.4. Conclusiones

La implementación de un nuevo material catalítico a nivel industrial requiere de un adecuado conocimiento para el diseño conceptual del reactor y, el modelado ha sido la herramienta de ingeniería más confiable para llevar a cabo el diseño preliminar reactor. En este sentido, este capítulo muestra a través del modelado el comportamiento catalítico del catalizador MoVTeNbO

para la DHO de etano en un reactor catalítico de lecho empacado a escala industrial el cual presenta una baja relación  $d_t/d_p$ . 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 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  $d_t/d_p$ . A su vez, se demuestra que la elección del mejor modelo cinético es un punto clave para obtener predicciones exitosas de un reactor industrial. Por lo que el desarrollo del modelo se debe hacer bajo un estricto análisis estadístico y fenomenológico de los parámetros. A partir del estudio de sensibilidad paramétrica, la temperatura del baño y la concentración de alimentación de etano son las principales variables que afectan la conversión de etano y el rendimiento hacia etileno. Por ejemplo, las temperaturas de baño por encima de los 440 °C y concentraciones de alimentación de etano mayores a 18 % mol conducen a magnitudes de puntos calientes que podrían causar daño a la estructura del catalizador MoVTeNbO ocasionando una desactivación irreversible. Asimismo, la formación de agua afecta la conversión y selectividad tal y como se observa a partir de los experimentos a nivel laboratorio, a su vez el catalizador se oxida débilmente a lo largo del reactor, lo que da una idea sobre la alta selectividad que presenta el catalizador MoVTeNbO. Con base en los resultados obtenidos, el reactor de lecho empacado representa una alternativa prometedora para la industria petroquímica para llevar a cabo la DHO de etano sobre un catalizador MoVTeNbO, el cual es altamente selectivo hacia etileno.

# Conclusiones y trabajo a futuro

## 5.1. Conclusiones

La creciente demanda del etileno ha estimulado 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 opciones más prometedoras debido a sus ventajas intrínsecas. Esta reacción se ha investigado a fondo en los últimos años, sin embargo no ha habido ninguna aplicación comercial exitosa hasta la fecha debido a los bajos rendimientos de etileno. Por lo que, esta tesis intenta responder a la pregunta si es posible la aplicación industrial de la DHO de etano mediante el uso de un catalizador adecuado (MoVTeNbO) en un reactor de lecho empacado, de la cual se obtuvieron las siguientes conclusiones.

- Se desarrollaron una serie de modelos cinéticos para predecir el comportamiento del catalizador MoVTeNbO, los cuales se contrastaron utilizando criterios fisico-químicos y estadísticos para así establecer directrices en los procedimientos de modelado que faciliten el diseño del reactor catalítico. Aunque los cinco modelos, en general, muestran parámetros físicamente significativos y estadísticamente consistentes, el modelo ER exhibe la mejor capacidad de reproducir la información experimental.
- Se realizó un estudio de transporte de calor sin reacción para estimar los parámetros de transporte de calor: la conductividad térmica radial efectiva  $k_{er}$  y el coeficiente de transferencia de calor en la pared  $h_w$ . Para la estimación de estos parámetros de transferencia de

calor se utilizó un procedimiento ya establecido, el cual incluye: la predicción de perfiles de fracción vacía radiales; el uso de datos de caída de presión para calcular el impacto de las resistencias viscosas e inerciales; la predicción de los perfiles de velocidad a través de la ecuación de Navier–Stokes–Darcy–Forchheimer; y finalmente la estimación de los parámetros de transporte de calor. Estos parámetros representan de manera implícita los fenómenos hidrodinámicos pertinentes en sus valores estimados, los cuales requieren de mediciones de perfiles de temperatura radiales para obtener parámetros estadísticamente significativos; si éstas no están disponibles, los perfiles de temperatura axiales pueden utilizarse obteniéndose parámetros con menor significancia estadística.

- Se investigó mediante modelado la viabilidad del proceso DHO de etano a escala industrial para la producción de etileno tomando en cuenta el efecto cinético y el impacto de los fenómenos hidrodinámicos en el rendimiento del reactor a través de los parámetros estimados de transferencia de calor. Se encontró que la temperatura del baño y la concentración de alimentación son las principales variables que afectan la conversión de etano y el rendimiento hacia etileno. Los resultados obtenidos demostraron que el reactor de lecho empacado representa una alternativa prometedora para la industria petroquímica para llevar a cabo la DHO de etano sobre un catalizador MoVTeNbO, el cual es altamente selectivo hacia etileno.

Por último, cabe destacar que el modelo desarrollado en este trabajo y la estrategia de modelado la cual se basa en experimentos a nivel laboratorio y planta piloto en ausencia de reacción, son una potencial herramienta para ser utilizada en futuros estudios para el diseño conceptual y escalamiento del reactor industrial para la DHO de etano sobre el catalizador MoVTeNbO.

## 5.2. Trabajo a futuro

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

- Estudiar el efecto que tiene el agua sobre el rendimiento del catalizador, i.e., realizar experimentos donde se incorpore el agua en los gases de alimentación y proponer nuevos mecanismos cinéticos.

- Desarrollar un modelo micro-cinético con la finalidad de comprender el mecanismo de reacción de la DHO de etano y la estructura química de los sitios activos del catalizador MoVTeNbO.
- Considerar experimentos de transporte de calor a diferentes condiciones geométricas (e.g., diámetro de partícula, diámetro del tubo, geometría de la partícula) para mejorar el transporte de calor en este tipo de reactores.
- Utilizar modelos hidrodinámicos y de transferencia de calor considerando los fenómenos de turbulencia para explicar y describir los perfiles de velocidad y temperatura en el lecho empacado.
- Estimar los parámetros de transporte de calor de manera local con la finalidad de entender mejor los mecanismos que ocurren en este tipo de sistemas.

[Esta página se dejó en blanco intencionalmente]

# Bibliografía

- N. Ahmed y D.K. Sunada. Nonlinear flow in porous media. *Journal of the Hydraulics Division*, 95(6):1847–1858, 1969.
- S.A. Al-Ghamdi, M.M. Hossain y H.I. de Lasa. Kinetic Modeling of Ethane Oxidative Dehydrogenation over  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst in a Fluidized-Bed Riser Simulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(14):5235–5244, 2013.
- F. Al-Sherehy, A. Adris, M. Soliman y R. Hughes. Avoidance of flammability and temperature runaway during oxidative dehydrogenation using a distributed feed. *Chemical Engineering Science*, 53(23):3965–3976, 1998.
- S. Albonetti, F. Cavani y F. Trifirò. Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffins. *Catalysis Reviews*, 38(4):413–438, 1996.
- A.I. 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(3):287–297, 2002.
- A.I. 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(1):89–98, 2003.
- M. Aouine, J.L. Dubois y J.M.M. Millet. Crystal chemistry and phase composition of the  $\text{MoVTenbO}$  catalysts for the ammoxidation of propane. *Chem. Commun.*, 1180–1181, 2001.
- M.D. Argyle, K. Chen, A.T. Bell y E. Iglesia. Ethane Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(21):5421–5427, 2002.
- P. Arpentinier, F. Cavani y F. Trifirò. *The Technology of Catalytic Oxidations*. Technip, Paris, 2001.



- M. Baca, A. Pigamo, J. Dubois y J. Millet. Fourier transform infrared spectroscopic study of surface acidity by pyridine adsorption on the M1 active phase of the MoVTe(Sb)NbO catalysts used in propane oxidation. *Catalysis Communications*, 6(3):215–220, 2005.
- M.A. Bañares. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review. *Catalysis Today*, 51(2):319–348, 1999.
- C.H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2):17–60, 2001.
- R.F. Benenati y C.B. Brosilow. Void fraction distribution in beds of spheres. *AIChE Journal*, 8(3):359–361, 1962.
- R. Berger, E. Stitt, G. Marin, F. Kapteijn y J. Moulijn. Eurokin. Chemical Reaction Kinetics in Practice. *CATTECH*, 5(1):36–60, 2001.
- M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary y J. Lavalley. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 145(1–2):1–48, 1996.
- O. Bey y G. Eigenberger. Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes. *International Journal of Thermal Sciences*, 40(2):152–164, 2001.
- O. Bey y G. Eigenberger. Fluid flow through catalyst filled tubes. *Chemical Engineering Science*, 52(8):1365–1376, 1997.
- M.M. Bhasin. Is True Ethane Oxydehydrogenation Feasible? *Topics in Catalysis*, 23(1–4):145–149, 2003.
- M. Bhasin, J. McCain, B. Vora, T. Imai y P. Pujadó. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General*, 221(1–2):397–419, 2001.
- T. Blasco y J. Nieto. Oxidative dyhydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 157(1–2):117–142, 1997.
- V. Blasco, C. Royo, A. Monzón y J. Santamaría. Catalyst sintering in fixed-bed reactors: Deactivation rate and thermal history. *AIChE Journal*, 38(2):237–243, 1992.

- P.T. Boggs, J.R. Donaldson, R.h. Byrd y R.B. Schnabel. Algorithm 676: ODRPACK: Software for Weighted Orthogonal Distance Regression. *ACM Trans. Math. Softw.*, 15(4):348–364, December 1989.
- J. Borkink, P. Borman y K. Westerterp. Modelling of radial heat transport in wall-cooled packed beds confidence intervals of estimated parameters and choice of boundary conditions. *Chemical Engineering Communications*, 121(1):135–155, 1993.
- P. Borman, J.G.H. Borkink y K.R. Westerterp. Heat transport in a wall heated tubular packed bed reactor at elevated pressures and temperatures. *Chemical Engineering Communications*, 114(1):17–47, 1992.
- P. Botella, J. López-Nieto y B. Solsona. Preparation, Characterisation and Catalytic Behaviour of a New TeVMoO Crystalline Phase. *Catalysis Letters*, 78(1):383–387, 2002a.
- P. Botella, J.L. Nieto, B. Solsona, A. Mifsud y F. Márquez. The Preparation, Characterization, and Catalytic Behavior of MoVTeNbO Catalysts Prepared by Hydrothermal Synthesis. *Journal of Catalysis*, 209(2):445–455, 2002b.
- 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(2):428–438, 2004.
- P. Botella, E. Garcia-González, J.M. López-Nieto y J.M. González-Calbet. MoVTeNbO multifunctional catalysts: Correlation between constituent crystalline phases and catalytic performance. *Solid State Sciences*, 7(5):507–519, 2005.
- P. Botella, A. Dejoz, M.C. Abello, M.I. Vázquez, L. Arrúa y J.M. López-Nieto. Selective oxidation of ethane: Developing an orthorhombic phase in Mo–V–X (X = Nb, Sb, Te) mixed oxides. *Catalysis Today*, 142(3-4):272–277, 2009.
- A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, S. Storace y R.D. Felice. Kinetic investigations on the oxidehydrogenation of propane over vanadium supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 94(1):11–18, 2003.

- M. Boudart, D. Mears y M. Vannice. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. *Ind. Chim. Belge, Special Issue*, 32:281–284, 1967.
- R. Breilsford. Rising demand, low-cost feed spur ethylene capacity growth. *Oil & Gas Journal*, 112(1):90–98, 2014.
- H. Brinkman. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Applied Scientific Research*, 1(1):27–34, 1949.
- P.N. Brown, G.D. Byrne y A.C. Hindmarsh. VODE: A Variable-Coefficient ODE Solver. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 10(5):1038–1051, 1989.
- J.J. Carberry y M.M. Wendel. A computer model of the fixed bed catalytic reactor: The adiabatic and quasi-adiabatic cases. *AIChE Journal*, 9(1):129–133, 1963.
- J. Carberry. Physico-Chemical Aspects of Mass and Heat Transfer in Heterogeneous Catalysis. En: J. Anderson y M. Boudart, editors, *Catalysis*, 131–171. Springer Berlin Heidelberg, 1987.
- C.O. Castillo-Araiza. *Modelling of an industrial scaled o-xylene partial oxidation packed bed catalytic reactor*. Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma Metropolitana, México, 2008.
- C.O. Castillo-Araiza y F. Lopez-Isunza. Hydrodynamic Models for Packed Beds with Low Tube-to-Particle Diameter Ratio. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(A1): 1–14, 2008.
- C.O. Castillo-Araiza y F. López-Isunza. Modeling the Partial Oxidation of *o*-Xylene in an Industrial Packed-Bed Catalytic Reactor: The Role of Hydrodynamics and Catalyst Activity in the Heat Transport. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(15):6845–6853, 2010.
- C.O. Castillo-Araiza y F. López-Isunza. The role of catalyst activity on the steady state and transient behavior of an industrial-scale fixed bed catalytic reactor for the partial oxidation of *o*-xylene on  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 176-177:26–32, 2011.
- C.O. Castillo-Araiza, H. Jiménez-Islas y F. López-Isunza. Heat-Transfer Studies in Packed-Bed Catalytic Reactors of Low Tube/Particle Diameter Ratio. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(23):7426–7435, 2007.

- F. Cavani y F. Trifirò. The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catalysis Today*, 24(3):307–313, 1995.
- F. Cavani y F. Trifirò. Selective oxidation of light alkanes: interaction between the catalyst and the gas phase on different classes of catalytic materials. *Catalysis Today*, 51(3-4):561–580, 1999.
- F. Cavani, N. Ballarini y A. Cericola. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127(1-4):113–131, 2007.
- G. Centi, F. Cavani y F. Trifirò. *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- M. Chalbi, J. Castro, A. Rodrigues y A. Zoulalian. Heat transfer parameters in fixed bed exchangers. *The Chemical Engineering Journal*, 34(2):89–97, 1987.
- G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R.S. Ruiz-Martínez, J.S. Valente y C.O. Castillo-Araiza. Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTenbO catalytic system. *Chemical Engineering Journal*, 252:75–88, 2014.
- G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza y C.O. Castillo-Araiza. Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTenbO/TiO<sub>2</sub> catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 280:682–694, 2015.
- J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud y S. Kvisle. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis Today*, 106(1 - 4): 103 – 107, 2005.
- K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A.T. Bell y E. Iglesia. Isotopic Tracer and Kinetic Studies of Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 186(2):325–333, 1999.
- Y.S. Cheng, F. López-Isunza, T. Mongkhonsi y L. Kershenbaum. Estimation of catalyst activity profiles in fixed-bed reactors with decaying catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 106(2): 193–199, 1993.

- Z.M. Cheng y W.K. Yuan. Estimating radial velocity of fixed beds with low tube-to-particle diameter ratios. *AIChE Journal*, 43(5):1319–1324, 1997.
- C.A. Coberly y W.R. Marshall. Temperature gradients in gas streams flowing through fixed granular bed. *Chemical Engineering Progress*, 47(3):141–150, 1951.
- Y. Cohen y A.B. Metzner. Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds. *AIChE Journal*, 27(5):705–715, 1981.
- P. Concepción, P. Botella y J.L. Nieto. Catalytic and FT-IR study on the reaction pathway for oxidation of propane and propylene on V- or Mo-V-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 278(1):45–56, 2004.
- D. Creaser y B. Andersson. Oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O: kinetic investigation by nonlinear regression analysis. *Applied Catalysis A: General*, 141(1–2):131–152, 1996.
- H. Darcy. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Victor Dalmont, Paris, 1856.
- T. Daszkowski y G. Eigenberger. A reevaluation of fluid flow, heat transfer and chemical reaction in catalyst filled tubes. *Chemical Engineering Science*, 47(9–11):2245–2250, 1992.
- A. de Klerk. Voidage Variation in Packed Beds at small column to particle diameter ratio. *AIChE Journal*, 49(8):2022–2029, 2003.
- A. de Wasch y G. Froment. Heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 27(3):567–576, 1972.
- O. Desponds, R.L. Keiski y G.A. Somorjai. The oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum-vanadium-niobium oxide catalysts: the role of catalyst composition. *Catalysis Letters*, 19(1):17–32, 1993.
- A.G. Dixon. Thermal resistance models of packed-bed effective heat transfer parameters. *AIChE Journal*, 31(5):826–834, 1985a.
- A.G. Dixon, W.R. Paterson y D.L. Cresswell. Heat Transfer in Packed Beds of Low Tube/Particle Diameter Ratio, *Chemical Reaction Engineering—Houston*, 238–253. ACS Symposium Series, 1978.

- A.G. Dixon. The length effect on packed bed effective heat transfer parameters. *The Chemical Engineering Journal*, 31(3):163–173, 1985b.
- A.G. Dixon. Heat transfer in fixed beds at very low ( $<4$ ) tube-to-particle diameter ratio. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(8):3053–3064, 1997.
- A.G. Dixon y D.L. Cresswell. Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds. *AIChE Journal*, 25(4):663–676, 1979.
- C.G. Du Toit. The numerical determination of the variation in the porosity of the pebble-bed core. En: *1st International Topical Meeting High Temperature Reactor Technology*, Petten, Netherlands, 2002.
- M. Egashira, S. Kawasumi, S. Kagawa y T. Seiyama. Temperature Programmed Desorption Study of Water Adsorbed on Metal Oxides. I. Anatase and Rutile. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 51(11):3144–3149, 1978.
- B. Einfeld y K. Schnitzlein. The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 56(14):4321–4329, 2001.
- B. Einfeld y K. Schnitzlein. A new pseudo-continuous model for the fluid flow in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 60(15):4105–4117, 2005.
- S.S.E.H. Elnashaie y S.S. Elshishini. *Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors*. Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon, 1993.
- S. Ergun. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48(2):89–94, 1952.
- M. Fattahi, M. Kazemeini, F. Khorasheh, A. Darvishi y A.M. Rashidi. Fixed-bed multi-tubular reactors for oxidative dehydrogenation in ethylene process. *Chemical Engineering & Technology*, 36(10):1691–1700, 2013.
- B. Finlayson. *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. McGraw-Hill, New York, 1980.
- P. Forchheimer. Wasserbewegung durch boden. *Zeitschrift Des Vereines Deutscher Ingenieure*, 45:1781–1788, 1901.

- E.A. Foumeny y J. Ma. Non-Darcian non-isothermal compressible flow and heat transfer in cylindrical packed beds. *Chemical Engineering & Technology*, 17(1):50–60, 1994.
- M. Freiwald y W. Paterson. Accuracy of model predictions and reliability of experimental data for heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 47(7):1545–1560, 1992.
- G.F. Froment. Fixed bed catalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry*, 59(2):18–27, 1967.
- G.F. Froment. Fixed Bed Catalytic Reactors. Technological and Fundamental Design Aspects. *Chemie Ingenieur Technik*, 46(9):374–386, 1974.
- G.F. Froment y K.B. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, 1990.
- S. Gaab, J. Find, T.E. Müller y J.A. Lercher. Kinetics and mechanism of the oxidative dehydrogenation of ethane over Li/Dy/Mg/O/(Cl) mixed oxide catalysts. *Topics in Catalysis*, 46(1-2):101–110, 2007.
- E. García-González, J.M.L. Nieto, P. Botella, y J.M. González-Calbet. On the Nature and Structure of a New MoVTeO Crystalline Phase. *Chemistry of Materials*, 14(10):4416–4421, 2002.
- C.A. Gärtner, A.C. van Veen y J.A. Lercher. Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects. *ChemCatChem*, 5(11):3196–3217, 2013.
- M. Giese, K. Rottschäfer y D. Vortmeyer. Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. *AIChE Journal*, 44(2):484–490, 1998.
- J. Goodling, R. Vachon, W. Stelpflug, S. Ying y M. Khader. Radial porosity distribution in cylindrical beds packed with spheres. *Powder Technology*, 35(1):23–29, 1983.
- V.M. Govindarao y G. Froment. Voidage profiles in packed beds of spheres. *Chemical Engineering Science*, 41(3):533–539, 1986.
- V.M. Govindarao, M. Subbanna, A.V. Rao y K.V. Ramrao. Voidage profile in packed beds by multi-channel model: effects of curvature of the channels. *Chemical Engineering Science*, 45(1):362–364, 1990.

- R. Grabowski. Kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane on vanadia/titania catalysts, pure and doped with rubidium. *Applied Catalysis A: General*, 270(1-2):37–47, 2004.
- R. Grabowski. Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> Alkanes on Oxide Catalysts. *Catalysis Reviews*, 48(2):199–268, 2006.
- R. Grabowski y K. Samson. Potassium Effects on Kinetics of Propane Oxydehydrogenation on Vanadia-Titania Catalyst. *Polish Journal of Chemistry*, 77(4):459–470, 2003.
- R. Grabowski y J. Słoczyński. Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> pure and with potassium additive. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(10):1082–1093, 2005.
- R.K. Grasselli, C.G. Lugmair y A.F. Volpe~Jr. Doping of MoVNbTeO (M1) and MoVTeO (M2) phases for selective oxidation of propane and propylene to acrylic acid. *Topics in Catalysis*, 50(1-4):66–73, 2008.
- R.K. Grasselli, C.G. Lugmair y A.F. Volpe. Towards an Understanding of the Reaction Pathways in Propane Ammoxidation Based on the Distribution of Elements at the Active Centers of the M1 Phase of the MoV(Nb,Ta)TeO System. *Topics in Catalysis*, 54(10):595–604, 2011.
- R.K. Grasselli y J.D. Burrington. Oxidation of Low-Molecular-Weight Hydrocarbons, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 3479–3489. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Lugmair, A.F. Volpe y T. Weingand. Multifunctionality of Active Centers in (Amm)oxidation Catalysts: From Bi-Mo-O<sub>x</sub> to Mo-V-Nb-(Te, Sb)-O<sub>x</sub>. *Topics in Catalysis*, 23(1):5–22, 2003.
- R.K. Grasselli, D.J. Buttrey, J.D. Burrington, A. Andersson, J. Holmberg, W. Ueda, J. Kubo, C.G. Lugmair y A.F. Volpe. Active centers, catalytic behavior, symbiosis and redox properties of MoV(Nb,Ta)TeO ammoxidation catalysts. *Topics in Catalysis*, 38(1):7–16, 2006.
- D. Gunn y M. Khalid. Thermal dispersion and wall heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 30(2):261–267, 1975.
- D. Gunn, M. Ahmad y M. Sabri. Radial heat transfer to fixed beds of particles. *Chemical Engineering Science*, 42(9):2163–2171, 1987.



- J. Haber y W. Turek. Kinetic Studies as a Method to Differentiate between Oxygen Species Involved in the Oxidation of Propene. *Journal of Catalysis*, 190(2):320–326, 2000.
- C. Hamel, Á. Tóta, F. Klose, E. Tsotsas y A. Seidel-Morgenstern. Analysis of single and multi-stage membrane reactors for the oxidation of short-chain alkanes—Simulation study and pilot scale experiments. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(7):753–764, 2008.
- M. Hatano y A. Kayo. Process for producing nitriles. European Patent 0318295A1 asignada a Mitsubishi Kasei Corporation, 1988.
- M. Hatano y A. Kayo. Catalytic conversion of alkanes to nitriles, and a catalyst therefor. US Patent 5049692 asignada a Mitsubishi Kasei Corporation, 1991.
- M. Hävecker, S. Wrabetz, J. Kröhnert, L.I. Csepei, R.N. d’Alnoncourt, Y.V. Kolen’ko, F. Girgsdies, R. Schlögl y A. Trunschke. Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTaNb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid . *Journal of Catalysis*, 285(1): 48–60, 2012.
- R. Henda, A. Machac y B. Nilsson. Heat and mass transport in a nonlinear fixed-bed catalytic reactor: Hot spots and thermal runaway. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3):195–200, 2008.
- E. Heracleous y A.A. Lemonidou. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. *Journal of Catalysis*, 237(1):162–174, 2006a.
- E. Heracleous y A.A. Lemonidou. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling. *Journal of Catalysis*, 237(1):175–189, 2006b.
- E. Heracleous, A.F. Lee, I.A. Vasalos y A.A. Lemonidou. Surface properties and reactivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - supported MoO<sub>3</sub> catalysts in ethane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Letters*, 88(1-2):47–53, 2003.
- M.P. Heynderickx, J.W. Thybaut, H. Poelman, D. Poelman y G.B. Marin. Kinetic modeling of

- the total oxidation of propane over  $\text{CuO-CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(1–2):26–38, 2010.
- R.E. Hicks. Pressure Drop in Packed Beds of Spheres. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 9(3):500–502, 1970.
- H.A. Jakobsen, H. Lindborg y V. Handeland. A numerical study of the interactions between viscous flow, transport and kinetics in fixed bed reactors. *Computers and Chemical Engineering*, 26(3):333–357, 2002.
- C.Y. Kao, K.T. Huang y B.Z. Wan. Ethane Oxydehydrogenation over Supported Vanadium Oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(9):2066–2072, 1994.
- K. Karim, A. Mamedov, M.H. Al-Hazmi y N. Al-Andis. Oxidative dehydrogenation of ethane over  $\text{MoVMnW}$  oxide catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 80(1):3–11, 2003.
- T. Katou, D. Vitry y W. Ueda. Structure dependency of Mo-V-O-based complex oxide catalysts in the oxidations of hydrocarbons. *Catalysis Today*, 91–92:237 – 240, 2004.
- F. Klose, M. Joshi, C. Hamel y A. Seidel-Morgenstern. Selective oxidation of ethane over a  $\text{VO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst-investigation of the reaction network. *Applied Catalysis A: General*, 260(1):101–110, 2004.
- J. Kubo, N. Watanabe y W. Ueda. Propane ammoxidation with lattice oxygen of Mo-V-O-based complex metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 63(6):1648–1653, 2008.
- R. Küfner y H. Hofmann. Implementation of radial porosity and velocity distribution in a reactor model for heterogeneous catalytic gasphase reactions (TORUS-Model). *Chemical Engineering Science*, 45(8):2141–2146, 1990.
- B.D. Kulkarni y L.K. Doraiswamy. Estimation of effective transport properties in packed bed reactors. *Catalysis Reviews*, 22(3):431–483, 1980.
- L. Lapidus y J. Seinfeld. *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations*. Academic Press, New York, 1971.

- J. Le Bars, J. Vedrine, A. Auroux, S. Trautmann y M. Baerns. Role of surface acidity on vanadia/silica catalysts used in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Applied Catalysis A: General*, 88(2):179–195, 1992.
- J.J. Lerou y G.F. Froment. Estimation of heat transfer parameters in packed beds from radial temperature profiles. *The Chemical Engineering Journal*, 15(3):233–237, 1978.
- J. Lerou y G. Froment. Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 32(8):853–861, 1977.
- C.H. Li y B. Finlayson. Heat transfer in packed beds—a reevaluation. *Chemical Engineering Science*, 32(9):1055–1066, 1977.
- X. Lin, C.A. Hoel, W.M.H. Sachtler, K.R. Poepelmeier y E. Weitz. Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with  $O_2$  as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites. *Journal of Catalysis*, 265(1):54–62, 2009.
- D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, O. Timpe, R. Schlögl, S. Zeyß y U. Dingerdissen. Catalytic Partial Oxidation of Ethane to Acetic Acid over  $Mo_1V_{0.25}Nb_{0.12}Pd_{0.0005}O_x$ : I. Catalyst Performance and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis*, 205(1):16–31, 2002a.
- D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, S. Zeyß y U. Dingerdissen. Catalytic Partial Oxidation of Ethane to Acetic Acid over  $Mo_1V_{0.25}Nb_{0.12}Pd_{0.0005}O_x$ : II. Kinetic Modelling. *Journal of Catalysis*, 205(1):32–43, 2002b.
- Y. Liu, P. Cong, R. Doolen, S. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zeyß y U. Dingerdissen. Discovery from combinatorial heterogeneous catalysis. A new class of catalyst for ethane oxidative dehydrogenation at low temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 254(1):59–66, 2003.
- S. Logtenberg, M. Nijemeisland y A. Dixon. Computational fluid dynamics simulations of fluid flow and heat transfer at the wall–particle contact points in a fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 54(13–14):2433–2439, 1999.
- E. López, E. Heracleous, A.A. Lemonidou y D.O. Borio. Study of a multitubular fixed-bed reactor for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 145(2):308–315, 2008.

- F. López-Isunza. *Steady state and dynamic behavior of an industrial fixed bed catalytic reactor*. Tesis de doctorado, Imperial College, University of London, 1983.
- F. López-Isunza y L.S. Kershenbaum. The role of reversible changes in catalyst activity in the observed multiple steady states during partial oxidation dynamics. *Chemical Engineering Science*, 47(7-9):2817–2822, 1992.
- J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez y A. Dejoz. The selective oxidative dehydrogenation of ethane over hydrothermally synthesised MoVTeNb catalysts. *Chemical Communications*, 17:1906–1907, 2002.
- J. López Nieto, P. Botella, B. Solsona y J. Oliver. The selective oxidation of propane on Mo-V-Te-Nb-O catalysts: The influence of Te-precursor. *Catalysis Today*, 81(2):87–94, 2003.
- J.M. López Nieto, P. Botella Asunción, M.I. Vazquez Navarro y A. Dejoz García. Method for the oxidative dehydrogenation of ethane. US Patent 7319179 B2 asignada a CSIC-UPV, 2008.
- I. Macdonald, M. El-Sayed, K. Mow y F. Dullien. Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 18(3):199–208, 1979.
- P. Magnico. Hydrodynamic and transport properties of packed beds in small tube-to-sphere diameter ratio: pore scale simulation using an Eulerian and a Lagrangian approach. *Chemical Engineering Science*, 58(22):5005–5024, 2003.
- N.J. Mariani, G.D. Mazza, O.M. Martínez y G.F. Barreto. The distribution of particles in cylindrical packed beds. *Trends in Heat & Mass Transfer*, 4:95–114, 1998.
- N.J. Mariani, W.I. Salvat, A. Campesi, G.F. Barreto y O.M. Martínez. Evaluation of Structural Properties of Cylindrical Packed Beds Using Numerical Simulations and Tomographic Experiments. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7(1):A82, 2009.
- G. Marin, F. Kapteijn, A. van Diepen y J. Moulijn. Catalytic Reaction and Reactor Engineering. En: *Combinatorial Catalysis and High Throughput Catalyst Design and Testing*, 239–281. Springer, 2000.

- D.W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441, 1963.
- P. Mars y D. van Krevelen. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 3, Supplement 1:41–59, 1954.
- H. Martin. Low pecllet number particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 33(7):913–919, 1978.
- M.V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro y M.A. Bañares. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. *Catalysis Today*, 118 (3-4):279–287, 2006.
- D.E. Mears. The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors. *Chemical Engineering Science*, 26(9):1361–1366, 1971a.
- D.E. Mears. Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *Journal of Catalysis*, 20(2):127–131, 1971b.
- M.L. Michelsen. Estimation of heat transfer parameters in packed beds from radial temperature measurements. *The Chemical Engineering Journal*, 18(1):67–72, 1979.
- J. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J. Dubois y J. Jumas. Characterization of tellurium in MoVTeNbO catalysts for propane oxidation or ammoxidation. *Applied Catalysis A: General*, 232(1-2):77–92, 2002.
- T. Mongkhonsi, H. Lopez-Isunza y L. Kershenbaum. The distortion of measured temperature profiles in fixed-bed reactors. *Chemical Engineering Research and Design*, 70:255–264, 1992.
- E. Morales y J.H. Lunsford. Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst. *Journal of Catalysis*, 118(1):255–265, 1989.
- M. Morales, C.W. Spinn y J.M. Smith. Velocities and Effective Thermal Conductivities in Packed Beds. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(1):225–232, 1951.

- G.E. Mueller. Radial porosity in packed beds of spheres. *Powder Technology*, 203(3):626–633, 2010.
- G.E. Mueller. Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. *Chemical Engineering Science*, 46(2):706–708, 1991.
- G.E. Mueller. Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. *Powder Technology*, 72(3):269–275, 1992.
- K. Muthukumar, J. Yu, Y. Xu y V.V. Gulians. Propane Ammoxidation Over the Mo–V–Te–Nb–O M1 Phase: Reactivity of Surface Cations in Hydrogen Abstraction Steps. *Topics in Catalysis*, 54(10):605–613, 2011.
- D. Nemeč y J. Levec. Flow through packed bed reactors: 1. Single-phase flow. *Chemical Engineering Science*, 60(24):6947–6957, 2005.
- M. Nijemeisland y A.G. Dixon. Comparison of CFD simulations to experiment for convective heat transfer in a gas–solid fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3):231–246, 2001.
- M. Nijemeisland y A.G. Dixon. CFD study of fluid flow and wall heat transfer in a fixed bed of spheres. *AIChE Journal*, 50(5):906–921, 2004.
- W. Olbrich y O. Potter. Heat transfer in small diameter packed beds. *Chemical Engineering Science*, 27(9):1723–1732, 1972.
- J. Oliver, J.L. Nieto y P. Botella. Selective oxidation and ammoxidation of propane on a Mo–V–Te–Nb–O mixed metal oxide catalyst: a comparative study. *Catalysis Today*, 96(4):241–249, 2004a.
- J. Oliver, J.L. Nieto, P. Botella y A. Mifsud. The effect of pH on structural and catalytic properties of MoVTeNbO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257(1):67–76, 2004b.
- T. Osawa, P. Ruiz y B. Delmon. New results on the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Promoting catalytic performance of Mo-V- and Ni-V-oxide by  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Catalysis Today*, 61(1-4):309–315, 2000.

- S.T. Oyama, A.M. Middlebrook y G.A. Somorjai. Kinetics of ethane oxidation on vanadium oxide. *Journal of Physical Chemistry*, 94(12):5029–5033, 1990.
- J. Papageorgiou y G. Froment. Simulation models accounting for radial voidage profiles in fixed-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 50(19):3043–3056, 1995.
- Petróleos Mexicanos. “Anuario Estadístico 2014”, 2014. Consultado el 10 de diciembre de 2015. URL <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/AnuarioEstadistico.aspx>.
- M.D. Putra, S.M. Al-Zahrani y A.E. Abasaheed. Kinetics of oxidehydrogenation of propane over alumina-supported Sr–V–Mo catalysts. *Catalysis Communications*, 26:98–102, 2012.
- F. Rahman, K.F. Loughlin, M.A. Al-Saleh, M.R. Saeed, N.M. Tukur, M.M. Hossain, K. Karim y A. Mamedov. Kinetics and mechanism of partial oxidation of ethane to ethylene and acetic acid over MoV type catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375(1):17–25, 2010.
- T. Ren, M. Patel y K. Blok. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy*, 31(4):425–451, 2006.
- T. Ren, M.K. Patel y K. Blok. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO<sub>2</sub> emissions and production costs. *Energy*, 33(5):817–833, 2008.
- K. Ridgway y K.J. Tarbuck. Radial voidage variation in randomly-packed beds of spheres of different sizes. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 18(S1):168S–175S, 1966.
- K. Ridgway y K. Tarbuck. Voidage fluctuations in randomly-packed beds of spheres adjacent to a containing wall. *Chemical Engineering Science*, 23(9):1147–1155, 1968.
- L.H.S. Roblee, R.M. Baird y J.W. Tierney. Radial porosity variations in packed beds. *AIChE Journal*, 4(4):460–464, 1958.
- M.L. Rodriguez, D.E. Ardisson, A.A. Lemonidou, E. Heracleous, E. López, M.N. Pedernera y D.O. Borio. Simulation of a membrane reactor for the catalytic oxidehydrogenation of ethane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(3):1090–1095, 2009.
- M.L. Rodriguez, D.E. Ardisson, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, E. López, M.N. Pedernera y D.O. Borio. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study. *Catalysis Today*, 157(1-4):303–309, 2010.

- M.L. Rodríguez, D.E. Ardisson, E. López, M.N. Pedernera y D.O. Borio. Reactor Designs for Ethylene Production via Ethane Oxidative Dehydrogenation: Comparison of Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(5):2690–2697, 2011.
- H.H. Rosenbrock. An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function. *The Computer Journal*, 3(3):175–184, 1960.
- K. Routray, K. Reddy y G. Deo. Oxidative dehydrogenation of propane on  $V_2O_5/Al_2O_3$  and  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts: understanding the effect of support by parameter estimation. *Applied Catalysis A: General*, 285(1):103–113, 2004.
- M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka y W. Ueda. Crystalline  $Mo_3VO_{13}$  mixed-metal-oxide catalyst with trigonal symmetry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(9):1493–1496, 2007.
- D. Sanfilippo y I. Miracca. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering. *Catalysis Today*, 111(1-2):133–139, 2006.
- E. Santacesaria. Kinetics and transport phenomena. *Catalysis Today*, 34(3–4):393–400, 1997.
- G. Saracco, F. Geobaldo y G. Baldi. Methane combustion on Mg-doped  $LaMnO_3$  perovskite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 20(4):277–288, 1999.
- C. Satterfield. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. M.I.T. Press, Cambridge, 1970.
- G. Schwarz. Estimating the Dimension of a Model. *The Annals of Statistics*, 6(2):461–464, 1978.
- A. Sederman, P. Alexander y L. Gladden. Structure of packed beds probed by magnetic resonance imaging. *Powder Technology*, 117(3):255–269, 2001.
- D. Shee, T.M. Rao y G. Deo. Kinetic parameter estimation for supported vanadium oxide catalysts for propane ODH reaction: Effect of loading and support. *Catalysis Today*, 118(3–4):288 – 297, 2006.
- N.R. Shiju, X. Liang, A.W. Weimer, C. Liang, S. Dai y V.V. Gulians. The Role of Surface Basal Planes of Layered Mixed Metal Oxides in Selective Transformation of Lower Alkanes:



- Propane Ammoxidation over Surface ab Planes of Mo–V–Te–Nb–O M1 Phase. *Journal of the American Chemical Society*, 130(18):5850–5851, 2008.
- E. Singer y R.H. Wilhelm. Heat transfer in packed beds, analytical solution and design method. fluid flow, solids flow and chemical reaction. *Chemical Engineering Progress*, 46:343–357, 1950.
- R.P. Singh, M.A. Bañares y G. Deo. Effect of phosphorous modifier on  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst: ODH of propane. *Journal of Catalysis*, 233(2):388–398, 2005.
- M. Sklivaniotis, J. Castro y C. McGreavy. Characteristic features of parametric sensitivity in a fixed-bed heat exchanger. *Chemical Engineering Science*, 43(7):1517–1522, 1988.
- Z. Skoufa, E. Heracleous y A.A. Lemonidou. Investigation of engineering aspects in ethane ODH over highly selective  $Ni_{0.85}Nb_{0.15}O_x$  catalyst. *Chemical Engineering Science*, 84:48–56, 2012.
- B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J.M. Lopez-Nieto, M.I. Vázquez y M.T. Navarro. Molybdenum–vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catalysis Today*, 117(1-3):228–233, 2006.
- 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(2):271–280, 2007.
- G. Sonntag. Einfluß des Lückenvolumens auf den Druckverlust in gasdurchströmten Füllkörpersäulen. *Chemie Ingenieur Technik*, 32(5):317–329, 1960.
- K.M. Sundaram, M.M. Shreehan y E.F. Olszewski. Ethylene. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1–39. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2010.
- M.C. Thadani y F.N. Peebles. Variation of local void fraction in randomly packed beds of equal spheres. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 5(3):265–268, 1966.
- O. Thinon, K. Rachedi, F. Diehl, P. Avenier y Y. Schuurman. Kinetics and mechanism of the water–gas shift reaction over platinum supported catalysts. *Topics in Catalysis*, 52(13-20):1940–1945, 2009.

- K.E. Thompson y H.S. Fogler. Modeling flow in disordered packed beds from pore-scale fluid mechanics. *AIChE Journal*, 43(6):1377–1389, 1997.
- E. Thorsteinson, T. Wilson, F. Young y P. Kasai. The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. *Journal of Catalysis*, 52(1):116–132, 1978.
- J. Tobiś y D. Ziółkowski. Modelling of heat transfer at the wall of a packed-bed apparatus. *Chemical Engineering Science*, 43(11):3031–3036, 1988.
- E. Tsotsas y E. Schlünder. Some remarks on channelling and on radial dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 43(5):1200–1203, 1988.
- E. Tsotsas y E. Schlünder. Heat transfer in packed beds with fluid flow: remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall. *Chemical Engineering Science*, 45(4):819–837, 1990.
- E. Tsotsas. M7 wärmeleitung und dispersion in durchströmten schüttungen. En: *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Buch, 1517–1534. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- H. Tsuji y Y. Koyasu. Synthesis of MoVNbTe(Sb)O<sub>x</sub> Composite Oxide Catalysts via Reduction of Polyoxometalates in an Aqueous Medium. *Journal of the American Chemical Society*, 124(20):5608–5609, 2002.
- W. Ueda y K. Oshihara. Selective oxidation of light alkanes over hydrothermally synthesized Mo-V-M-O (M=Al, Ga, Bi, Sb, and Te) oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 200(1-2):135–143, 2000.
- W. Ueda, D. Vitry, T. Kato, N. Watanabe y Y. Endo. Key aspects of crystalline Mo–V–O–based catalysts active in the selective oxidation of propane. *Research on Chemical Intermediates*, 32(3):217–233, 2006.
- W. Ueda, M. Sadakane y H. Ogihara. Nano-structuring of complex metal oxides for catalytic oxidation. *Catalysis Today*, 132(1–4):2–8, 2008.

- T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Vaarkamp y M. Hatano. Ammoxidation of Propane over Catalysts Comprising Mixed Oxides of Mo and V. *Journal of Catalysis*, 169(1):394–396, 1997.
- J.S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Solórzano, P. del Ángel, N. Nava, A. Massó y J.M.L. Nieto. Chemical, Structural, and Morphological Changes of a MoVTeNb Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *ACS Catalysis*, 4(5):1292–1301, 2014a.
- J.S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez y J.M. López-Nieto. Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(5):1775–1786, 2014b.
- R.L. Van Mao. Hybrid catalysts for the deep catalytic cracking of petroleum naphthas and other hydrocarbon feedstocks. US Patent 7026263 B2 asignada a Valorbec, Société an commsndite, 2006.
- R.J. van Welsenaere y G.F. Froment. Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 25(10):1503–1516, 1970.
- J.C. Vedrine, J.M.M. Millet y J.C. Volta. Molecular description of active sites in oxidation reactions: Acid-base and redox properties, and role of water. *Catalysis Today*, 32(1–4):115–123, 1996.
- D. Vitry, Y. Morikawa, J. Dubois y W. Ueda. Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid. *Applied Catalysis A: General*, 251(2):411–424, 2003a.
- D. Vitry, Y. Morikawa, J. Dubois y W. Ueda. Propane Selective Oxidation Over Monophasic Mo–V–Te–O Catalysts Prepared by Hydrothermal Synthesis. *Topics in Catalysis*, 23(1):47–53, 2003b.
- D. Vitry, J.L. Dubois y W. Ueda. Strategy in achieving propane selective oxidation over multi-functional Mo-based oxide catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220(1):67–76, 2004.

- D. Vortmeyer y E. Haidegger. Discrimination of three approaches to evaluate heat fluxes for wall-cooled fixed bed chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 46(10):2651–2660, 1991.
- D. Vortmeyer y J. Schuster. Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method. *Chemical Engineering Science*, 38(10):1691–1699, 1983.
- N. Wakao y S. Kaguei. *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*. Gordon and Breach Science Publishers, 1982.
- N. Wakao, S. Kaguei y T. Funazkri. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: Correlation of nusselt numbers. *Chemical Engineering Science*, 34(3):325–336, 1979.
- N. Watanabe, y W. Ueda. Comparative Study on the Catalytic Performance of Single-Phase Mo–V–O–Based Metal Oxide Catalysts in Propane Ammoxidation to Acrylonitrile. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45(2):607–614, 2006.
- D. Wen y Y. Ding. Heat transfer of gas flow through a packed bed. *Chemical Engineering Science*, 61(11):3532–3542, 2006.
- D. Wen, T.N. Cong, Y. He, H. Chen y Y. Ding. Heat transfer of gas-solid two-phase mixtures flowing through a packed bed. *Chemical Engineering Science*, 62(16):4241–4249, 2007.
- R. Wijngaarden y K. Westerterp. Do the effective heat conductivity and the heat transfer coefficient at the wall inside a packed bed depend on a chemical reaction? Weaknesses and applicability of current models. *Chemical Engineering Science*, 44(8):1653–1663, 1989.
- M. Winterberg y E. Tsotsas. Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed bed. *AIChE Journal*, 46(5):1084–1088, 2000.
- M. Winterberg, E. Tsotsas, A. Krischke y D. Vortmeyer. A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. *Chemical Engineering Science*, 55(5):967–979, 2000.

- D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal y O. Buyevskaya. Oxidative dehydrogenation of propane for propylene production — comparison of catalytic processes. *Chemical Engineering Science*, 56(2):713–719, 2001.
- M.R.J. Wyllie y A.R. Gregory. Fluid flow through unconsolidated porous aggregates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(7):1379–1388, 1955.
- Q. Xie, L. Chen, W. Weng y H. Wan. Preparation of MoVTe(Sb)Nb mixed oxide catalysts using a slurry method for selective oxidative dehydrogenation of ethane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240(1-2):191–196, 2005.
- S. Yagi y D. Kunii. Studies on effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE Journal*, 3(3):373–381, 1957.
- S. Yagi y N. Wakao. Heat and mass transfer from wall to fluid in packed beds. *AIChE Journal*, 5(1):79–85, 1959.
- S. Yagi, D. Kunii y N. Wakao. Studies on axial effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE Journal*, 6(4):543–546, 1960.
- M. Zhang y Y. Yu. Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(28):9505–9514, 2013.
- Y.B. Zhao, W.W. Tan, H. Li, X.H. Jia y H.L. Wan. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethene over a superbase supported LiCl system. *Chinese Chemical Letters*, 21(11):1366–1369, 2010.
- H. Zimmermann y R. Walzl. Ethylene. En: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 465–529. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.

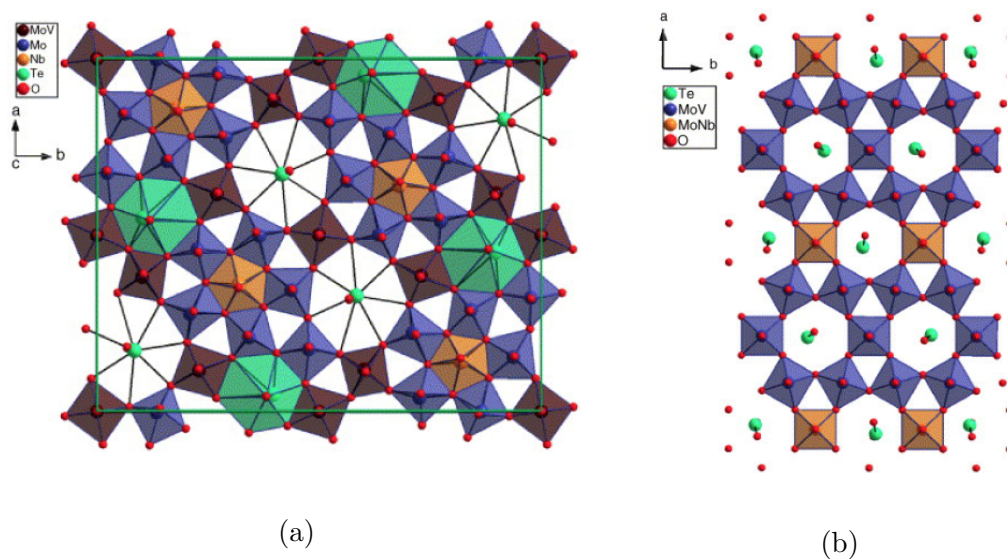
# Apéndice A

## Catalizador MoVTeNbO

En las últimas dos décadas ha existido interés en el desarrollo de catalizadores para la DHO de etano a etileno. Se espera que éstos sean activos a temperaturas menores a 600 °C, y a su vez tengan selectividades a etileno mayores a 90 %. En los últimos años se han evaluado una gran variedad de estos catalizadores (Bañares, 1999; Botella et al., 2004; Cavani & Trifirò, 1999; Grabowski, 2006; Heracleous & Lemonidou, 2006a; Heracleous et al., 2003; Klose et al., 2004; Lin et al., 2009; Liu et al., 2003; Martínez-Huerta et al., 2006; Morales & Lunsford, 1989; Thorsteinson et al., 1978; Zhao et al., 2010) . Dentro de éstos se encuentran los óxidos metálicos binarios Mo-V (Osawa et al., 2000; Solsona et al., 2006) y los óxidos metálicos ternarios ó cuaternarios (Botella et al., 2004; Desponds et al., 1993; Karim et al., 2003; Xie et al., 2005) los cuales han mostrado una alta actividad para la DHO de etano bajo temperaturas de reacción alrededor de los 500 °C. De esta manera, el descubrimiento de los catalizadores con base en MoVTeNbO ha significado un nuevo impulso en el campo de la oxidación selectiva de hidrocarburos.

El primer estudio con catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo y V aparece a finales de los años 70, cuando Thorsteinson et al. (1978) observaron que era posible la oxidación parcial de etano (con rendimientos del 40 % a etileno) a una temperatura inferior a 400 °C. Sin embargo, no fue hasta los años 90 que los catalizadores MoVNbTeO fueron reportados por primera vez por Mitsubishi Chemicals Corporation (Hatano & Kayo, 1988, 1991) los cuales alcanzaban un rendimiento a acrilonitrilo del 60 % a temperatura de reacción de 400-450 °C. A fin de explicar el comportamiento catalítico de este tipo de catalizadores, Ushikubo et al. (1997) propuso la presencia de dos fases cristalinas, a las que denominó como fases M1 y M2. Donde la fase M1 se relaciona con la activación de alcanos y olefinas y la fase M2 (que sólo es activa en la oxidación parcial de la olefina) se relaciona con la alta selectividad a productos oxigenados. Específicamente

para la DHO de etano, se ha sugerido que los planos [001] de la fase M1 contienen los sitios más activos y selectivos de la superficie para producir etileno, mientras que para la fase M2 se asume que es activa para las reacciones de oxidación total que conducen a los  $\text{CO}_x$  (Botella et al., 2004). En este sentido, Millet et al. (2002) mostraron la existencia de dos fases cristalinas mayoritarias en materiales activos y selectivos: i) una fase ortorrómbica,  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ), isomorfa con  $\text{Cs}_{0.7}(\text{Nb}, \text{W})_5\text{O}_{14}$ ; y ii) una fase hexagonal,  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ), isomorfa al bronce de tungsteno hexagonal  $\text{K}_{0.13-0.33}\text{WO}_3$ . Estas dos estructuras han sido confirmadas por otros autores (Botella et al., 2002a; García-González et al., 2002; Grasselli et al., 2003; Vitry et al., 2004) como las fases cristalinas mayoritarias en los sistemas catalíticos eficaces. Dichas fases cristalinas se muestran en la Fig. A .1.



**Figura A .1.** Estructuras propuestas para las fases del catalizador MoVTeNbO: (a)  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  (también denominada como fase M1) y (b)  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  (también denominada como fase M2).

Ambas fases presentan una estructura laminar (con un espacio interlaminar entorno a  $4 \text{ \AA}$ ). La fase  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  está compuesta por octaedros de  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) que forman canales hexagonales ocupados en su interior por los cationes de telurio, en coordinación con la pirámide trigonal  $\text{TeO}_4$ , formando cadenas infinitas  $[\text{Te}-\text{O}]_\infty$  a lo largo de las diferentes láminas (Millet et al., 2002). En el caso de la fase M1,  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ , la red estructural formada es más complicada, formando no sólo canales hexagonales, sino también canales pentagonales y heptagonales (Baca et al., 2005; Millet et al., 2002; Vitry et al., 2003a). Los canales pentagonales pueden estar ocupados por átomos de Mo, V o Nb con una coordinación bipirámide pentagonal

(átomo central). La presencia de átomos de niobio no es indispensable para la obtención de esta estructura (Sadakane et al., 2007; Vitry et al., 2003a; Watanabe et al., 2006), pero si está presente, éste se sitúa preferentemente en el centro de los canales pentagonales (Ueda et al., 2006). Los átomos de telurio se ubican en el interior de los canales hexagonales en coordinación con la bipirámide trigonal  $\text{TeO}_3$  formando dímeros  $[\text{Te-O-Te}]$ , aunque tampoco resultan imprescindibles según se ha descrito en la bibliografía (Sadakane et al., 2007; Ueda et al., 2008; Watanabe et al., 2006). No obstante, la presencia de telurio parece favorecer la formación y estabilidad de la fase M1, aumentando la velocidad de cristalización. En general, los canales heptagonales permanecen vacíos, aunque existen estudios en los que se ha descrito que los átomos de telurio también puede ocupar parcialmente el interior de los canales heptagonales (dependiendo de la composición y método de preparación del catalizador) (Botella et al., 2005).

Para este tipo de catalizador, el vanadio parece ser el elemento clave en la ruptura del enlace C-H (activación) del alcano (Botella et al., 2002b; Grasselli et al., 2003; Ueda & Oshihara, 2000). Así, se ha atribuido a las especies  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ , presentes en la superficie de la fase M1, la activación y la abstracción de un hidrógeno de la parafina, debido a su forma resonante  $\text{V}^{5+}=\text{O} \leftrightarrow \text{V}^{4+}, \bullet-\text{O}\bullet$ . Específicamente, se ha sugerido que la activación del alcano se produce en los centros  $\text{V}^{5+}$  localizados en los canales heptagonales de la fase  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  (Concepción et al., 2004; Grasselli et al., 2011, 2006). La presencia de especies  $\text{V}^{5+}$  se ha descartado en la fase M2, lo que podría explicar la inactividad de esta fase en la oxidación del alcano. Por su parte, los centros de  $\text{Te}^{4+}-\text{O}-$  se asocian con la oxidación de la olefina (Grasselli et al., 2003; Vitry et al., 2003b). Los canales hexagonales ocupados por los cationes de telurio descritos en la fase  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  son similares a los descritos para la fase  $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$  (Millet et al., 2002; Oliver et al., 2004a), de forma que la oxidación de la olefina se produce tanto en presencia de la fase M1 como de la fase M2. Además, a pesar de que la influencia de las especies Mo aún no está definida, se ha mencionado que los enlaces Mo-O-V pueden ser los responsables de la alta actividad con respecto a los observados en otros catalizadores que sólo contienen V (Linke et al., 2002a). Por último, el papel del niobio en este tipo de catalizadores se ha relacionado con la estabilización y el aislamiento estructural de los centros catalíticamente activos de la superficie del catalizador (Grasselli et al., 2003; Vitry et al., 2004).

En este sentido, diversos autores han sugerido que la capacidad de la fase M1 para activar el alcano se debe al plano ab ó [001] de dicha estructura (Grasselli et al., 2011, 2003; Muthukumar



et al., 2011; Shiju et al., 2008), el cual contiene los centros activos y selectivos para la oxidación del alcano. Además, parece existir una relación entre la distorsión intrínseca de los octaedros que forman la fase M1 (necesaria para mantener el ordenamiento característico del plano ab), y la capacidad que posee dicha estructura para la activación oxidativa del alcano (Katou et al., 2004; Vitry et al., 2003b). En efecto, la distorsión de los octaedros en la superficie del catalizador podría favorecer la presencia de especies de oxígeno especialmente activas, proporcionando al catalizador una alta capacidad de oxidación. Por el contrario, la fase M2 presenta una estructura de mayor simetría donde los octaedros no necesitan estar tan distorsionados, dando como resultado oxígenos menos activos, lo que justificaría, en parte, la incapacidad de ésta y demás fases similares para oxidar el alcano.

Es importante señalar que este tipo de catalizadores se pueden obtener mediante síntesis hidrotermal o mediante co-precipitación de una disolución acuosa conteniendo los diferentes elementos del catalizador. El tipo de proceso empleado y las condiciones de síntesis: pH del gel de síntesis (Oliver et al., 2004b), la naturaleza del precursor de telurio (Botella et al., 2005), presencia de oxoácidos y/o agentes reductores (Tsuji & Koyasu, 2002) y la activación del catalizador, condicionan la distribución de las fases cristalinas y la aparición o no de la fase activa, influyendo, de ese modo en los resultados catalíticos. En los últimos años, los óxidos mixtos (MoVTaNbO) han sido propuestos como catalizadores activos y selectivos en la amoxidación de propano a acrilonitrilo (Grasselli & Burrington, 2008) y en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico (Grasselli et al., 2008). Y recientemente, también han demostrado ser activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (Botella et al., 2004; López Nieto et al., 2002). Con base en esto, los catalizadores MoVTaNbO aparentan ser una clase materiales prometedores para la deshidrogenación oxidativa de etano, ya que han demostrado estar entre los más eficientes en términos de temperatura de reacción ( $\approx 400$  °C), conversión de etano ( $\approx 50\%$ ) y selectividad a etileno ( $\approx 80\%$ ) (Botella et al., 2009; López Nieto et al., 2002; Tsuji & Koyasu, 2002; Ueda & Oshihara, 2000). Estos resultados hacen que sea posible plantear el empleo de la deshidrogenación oxidativa de etano como alternativa real a los procesos actuales de obtención de etileno (craqueo térmico).

# Apéndice B

## Criterios de cinética intrínseca

Es importante determinar si los experimentos cinéticos son afectados significativamente por los fenómenos de transporte. Es decir, identificar si los gradientes de concentración y temperatura pueden conducir a desviaciones drásticas en el rendimiento del catalizador en comparación con el *régimen de cinética intrínseca*. Por lo tanto, se realizó una evaluación mediante criterios tanto de los gradientes de internos y externos de concentración y temperatura a escala partícula, así como de la caída de presión en el reactor para determinar que se encuentren por debajo de los límites establecidos y, por lo tanto, las observaciones experimentales se encuentren en un *régimen cinético intrínseco*. Estos criterios se refieren básicamente a los siguientes puntos.

### (a) Flujo ideal

En el flujo pistón o tapón, la circulación del fluido supone un perfil de velocidad radial plano a través del reactor. Sin embargo, la difusión y flujos locales alrededor de las partículas del catalizador y a lo largo de la pared pueden causar una dispersión axial. Si la desviación máxima permitida de flujo pistón se fija en el 5 %, se puede establecer un criterio para la relación mínima de la longitud de lecho y diámetro de partícula, véase la Ec. (B.1) (Mears, 1971a). Por otro lado, dado que la fracción vacía del lecho cerca a la pared del reactor es superior a la fracción vacía promedio, el perfil de velocidad en el lecho no es uniforme causando que la velocidad local sea mayor en las zonas cercanas a la pared. Para los gases, el efecto de pared se puede despreciar si la relación entre el diámetro del reactor y el diámetro de las partículas es mayor que 8 (Ec. (B.2)).

$$\frac{8}{Bo} \ln \frac{1}{1 - X_{C_2H_6}} < \frac{L}{d_p} \quad (B.1)$$

$$8 < \frac{d_t}{d_p} \quad (B.2)$$

donde  $L$  es la longitud del lecho,  $m$  es el orden de reacción,  $X$  es la conversión,  $d_p$  es el diámetro de partícula y  $Bo$  es el número de Bodenstein.

El número Bodenstein para el transporte de masa axial, o el número de Péclet  $Pe_p$  refiriéndose a la partícula, se define como:

$$Bo = Pe_p = \frac{u_o d_p}{D_{ez}} \quad (B.3)$$

dónde  $D_{ez}$  es coeficiente de dispersión axial en el lecho. [Wakao et al. \(1979\)](#) proponen una correlación para el número Bodenstein.

## (b) Caída de presión

La caída de presión sobre el lecho se puede estimar usando la ecuación de Ergun, Ec. (B.5) ([Ergun, 1952](#)). El primer término en esta ecuación representa la ecuación de Blake-Kozeny para el flujo laminar y constituye la principal contribución en reactores a escala laboratorio. Una regla de dedo es que la caída de presión debe ser inferior aproximadamente a un 20% de la presión de operación total en el reactor.

$$\frac{0.15(1 - \epsilon)^2 \mu_f u_o L}{\epsilon^3 d_p^2} + \frac{0.00175(1 - \epsilon) \rho_f u_o^2 L}{\epsilon^3 d_p^2} < \frac{0.2 p_{tot}}{m} \quad (B.4)$$

donde  $p_{tot}$  es la presión de alimentación,  $m$  es el orden de reacción,  $\epsilon$  es la fracción vacía del lecho,  $d_p$  es el diámetro de partícula,  $\rho_f$  es la densidad del fluido,  $u_o$  es la velocidad superficial del gas,  $\mu_f$  es la viscosidad del fluido y  $L$  es la longitud del lecho. El intervalo valido de esta correlación es de  $0.1 < Re < 1000$ .

### (c) Transporte de masa externo

Las limitaciones a la transferencia de masa externa, es decir, las limitaciones a la transferencia de masa sobre la película de gas que rodea las partículas de catalizador se expresa mediante el número de Carberry, el cual se define conforme a la Ec. (B.5) (Carberry, 1987)

$$\frac{r_{\text{obs}}}{k_g a_v C_{\text{C}_2\text{H}_6}} < \frac{0.05}{m} \quad (\text{B.5})$$

donde  $r_{\text{obs}}$  es la velocidad de reacción volumétrica observada por unidad de volumen de catalizador,  $k_g$  es coeficiente de transferencia de masa externo,  $a_v$  es el área superficial externa específica de una sola partícula de catalizador; para una partícula esférica es igual a  $6/d_p$  y  $C_{\text{C}_2\text{H}_6}$  es la concentración del reactante (etano).

Existen varias correlaciones empíricas para el coeficiente de transferencia de masa. En este caso se utiliza la correlación propuesta por Wakao et al. (1979), válida en el intervalo de  $0.1 < \text{Re} < 100$ .

$$\text{Sh} = 2 + 1.1\text{Re}^{0.6}\text{Sc}^{0.33} \quad (\text{B.6})$$

en donde el número de Sherwood (Sh) se define como:

$$\text{Sh} = \frac{k_g d_p}{D_{\text{effC}_2\text{H}_6}} \quad (\text{B.7})$$

### (d) Transporte de masa interno

Las limitaciones a la transferencia de masa interna, es decir, las limitación de la difusión dentro de los poros de las partículas de catalizador, se expresa utilizando el criterio Weisz-Prater (Froment & Bischoff, 1990):

$$\frac{r_{\text{obs}}}{D_{\text{effC}_2\text{H}_6} C_{\text{C}_2\text{H}_6}} \left( \frac{d_p}{6} \right)^2 < \frac{1}{12m} \quad (\text{B.8})$$

donde  $r_{\text{obs}}$  es la velocidad de reacción volumétrica observada por unidad de volumen de catalizador,  $D_{\text{effC}_2\text{H}_6}$  es la difusividad efectiva dentro de las partículas del catalizador y  $C_{\text{C}_2\text{H}_6}$  es la concentración del reactante (etano).

### (e) Transporte de calor externo

El criterio para la limitaciones a la transferencia de calor externa, es decir, la limitación de transferencia de calor sobre la película de gas que rodea las partículas de catalizador es de acuerdo a [Mears \(1971b\)](#) expresa como:

$$\frac{r_{\text{obs}}(-\Delta H_r)d_p}{6\alpha_p} < \frac{0.05RT^2}{E_A} \quad (\text{B.9})$$

donde  $-\Delta H_r$  es la entalpia de reacción,  $\alpha_p$  es el coeficiente de transferencia de calor de la partícula,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura del gas y  $E_A$  es la energía de activación (aparente).

### (f) Transporte de calor interno

De acuerdo con [Mears \(1971b\)](#) el siguiente criterio es válido en relación con la conducción térmica interna de las partículas de catalizador:

$$\frac{r_{\text{obs}}(-\Delta H_r)d_p^2}{60\lambda_p} < \frac{0.05RT^2}{E_A} \quad (\text{B.10})$$

donde  $\lambda_p$  es la conductividad térmica del catalizador.

### (g) Transporte de calor radial

El criterio en relación con la limitación de transporte de calor radial en el lecho de acuerdo con [Mears \(1971b\)](#) se expresa mediante la Ec. (B.11):

$$\frac{r_{\text{obs}}(-\Delta H_r)(1 - \epsilon_b)(1 - b)d_t^2}{6k_{\text{er}}} < \frac{0.05RT_w^2}{E_A} \quad (\text{B.11})$$

donde  $b$  es el volumen del material inerte como fracción del volumen total de sólidos,  $\lambda_{\text{er}}$  es la conductividad térmica radial efectiva en el lecho.

# Apéndice C

## Correlaciones para perfiles de fracción vacía

1. [Mueller \(1992\)](#) propuso una correlación empírica para la fracción vacía en un lecho empacado de diámetro,  $d_t$ , y esferas de tamaño uniforme de diámetro,  $d_p$ . Esta correlación la propuso utilizando sus propios datos experimentales así como datos reportados por diferentes autores ([Benenati & Brosilow, 1962](#); [Goodling et al., 1983](#); [Ridgway & Tarbuck, 1966](#); [Roblee et al., 1958](#)). La correlación se puede utilizar para lechos empacados con un  $d_t/d_p \geq 2.02$ . El modelo se representa por la siguiente ecuación:

$$\epsilon = (r)\epsilon_\infty + (1 - \epsilon_\infty)J_0(ar^*)e^{-br^*} \quad (C.1)$$

donde:

$$a = 7.45 - \frac{3.15}{d_t/d_p} \quad (C.2)$$

$$b = 0.315 - \frac{0.725}{d_t/d_p} \quad (C.3)$$

$$r^* = \frac{r}{d_p} \quad (C.4)$$

$$\epsilon_\infty = 0.365 + \frac{0.220}{d_t/d_p} \quad (C.5)$$

2. [Bey & Eigenberger \(1997\)](#) proponen una correlación que se divide en una región central y una región cercana a la pared para partículas esféricas. Tomando en cuenta datos experimentales de fracción vacía reportados en la literatura ([Benenati & Brosilow, 1962](#); [Mueller, 1992](#); [Roblee et al., 1958](#); [Sonntag, 1960](#)) proponen la siguiente ecuación:

$$\epsilon(r) = \epsilon_{\min} + (1 - \epsilon_{\min}) (r')^2; \text{ para } r' < 0 \quad (\text{C.6})$$

$$\epsilon(r) = \epsilon_o + (\epsilon_{\min} - \epsilon_o) \exp\left(-\frac{r'}{c}\right) \cos\left(\frac{\pi}{b} r'\right); \text{ para } r' \geq 0 \quad (\text{C.7})$$

donde

$$r' = \left(\frac{d_t}{2} - r\right) / x_{\min} - 1 \quad (\text{C.8})$$

$$x_{\min} = 0.5(d_t - \sqrt{(d_t - d_p)^2 - d_p^2}) \quad (\text{C.9})$$

$$\epsilon_{\min} = 0.24 \quad (\text{C.10})$$

$$b = 0.876 \quad (\text{C.11})$$

$$c = 10 \quad (\text{C.12})$$

3. [de Klerk \(2003\)](#) propone una correlación para describir los perfiles de fracción vacía en dos regiones del lecho empacado, en la pared y en el centro. El perfil de fracción vacía en la dirección radial ( $r$ ) viene dado por:

$$\epsilon(r) = 2.14 \left(\frac{R_t - r}{d_p}\right)^2 - 2.53 \left(\frac{R_t - r}{d_p}\right) + 1; \text{ para } \frac{R_t - r}{d_p} \leq 0.637 \quad (\text{C.13})$$

$$\epsilon(r) = \epsilon_{\infty} + 0.29 \exp \left[ -0.6 \left( \frac{R_t - r}{d_p} \right) \right] \left( \cos \left\langle 2.3\pi \left[ \frac{R_t - r}{d_p} - 0.16 \right] \right\rangle \right) + 0.15 \exp \left[ -0.9 \left( \frac{R_t - r}{d_p} \right) \right]; \text{ para } \frac{R_t - r}{d_p} > 0.637 \quad (\text{C.14})$$

4. [Mueller \(2010\)](#) propuso una expresión analítica para la fracción vacía radial. Esta expresión fue desarrollada para lechos empacados con partículas esféricas en recipientes cilíndricos para un relación de  $d_t/d_p \geq 2.0$ .

$$\epsilon(r) = 1 - \pi [R_{se}^2 - \alpha(r_e - r_{se})^2] \quad (\text{C.15})$$

donde

$$R_{se} = R_s^* - \frac{ar'^2}{r'^2 + 2}; \text{ con } a = 0.045 - 0.55e^{-d_t/d_p} \quad (\text{C.16})$$

$$r_e = \frac{(r_{se} + r_r)^2 - R_s^{*2}}{4r_{se}} \quad (\text{C.17})$$

$$r_{se} = [r_r + R_s^*] \quad (\text{C.18})$$

$$r_r = br'^2 + r' + R_s^*; \text{ con } b = 0.037 - 2.0e^{-d_t/d_p} \quad (\text{C.19})$$

$$\alpha = \frac{1}{cr^{1.4} + 1}; \text{ con } c = 1.83 - \frac{19.2}{d_t/d_p} + \frac{40.5 \ln(d_t/d_p)}{(d_t/d_p)^2} \quad (\text{C.20})$$

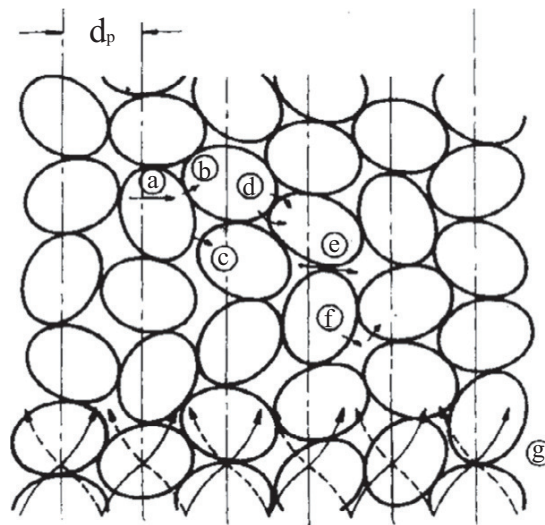


[Esta página se dejó en blanco intencionalmente]

# Apéndice D

## Mecanismos de Transferencia de Calor Radial

La transferencia de calor en reactores de lecho empacado se ha investigado ampliamente por varios investigadores. La transferencia de calor en un lecho empacado implica muchos mecanismos como se muestra en la Fig. D.1 (Yagi & Kunii, 1957), los cuales se describen a continuación.



**Figura D.1.** Mecanismos de transferencia de calor en un lecho empacado: (a) conducción de calor a través de sólido; (b) transferencia de calor a través de la superficie de contacto del sólido; (c) transferencia de calor por radiación entre las superficies de las partículas; (d) conducción a través de la película de fluido cerca del punto de contacto sólido-sólido; (e) transferencia de calor por radiación del fluido entre los huecos de las partículas; (f) conducción dentro del fluido y (g) transferencia de calor por mezclado turbulento.

### (a) Conducción a través del sólido

En la mayoría de los trabajos cuando se evalúa la contribución de este mecanismo para la transferencia radial de calor, se asume que el calor se conduce a través de la superficie de la

partícula más caliente a la más fría, es decir, del centro del lecho a la pared del tubo, paralelo a la dirección de flujo de calor del fluido considerando que el gradiente de temperatura dentro de la partícula es muy suave. En este tipo de estudios no se ha tenido en cuenta el efecto de generación de calor dentro de la partícula, ya que la mayoría de la teoría ha sido desarrollada para estudios de calor en ausencia de reacción. Sin embargo, cuando un reactivo se difunde en una partícula de catalizador, éste se adsorbe en diversos sitios, donde reacciona. Si se trata de una reacción exotérmica, esto provoca la generación de calor por toda la partícula, por lo tanto, está a una temperatura más alta que la del fluido. Bajo esta circunstancia, suponiendo un campo de fluido externo uniforme, el flujo de calor dentro de la partícula se conduce radialmente hacia fuera desde su centro. Incluso en el caso de un campo externo no uniforme, la temperatura dentro de la partícula es mayor que aquella en la superficie.

## **(b) Transferencia de calor a través de la superficie de contacto del sólido**

La conducción de calor a través de los puntos de contacto depende de la conductividad del sólido y de las áreas de contacto entre las partículas. Poco se sabe acerca de la conductividad en las áreas de contacto, aunque si las partículas se empaquetan estrechamente la resistencia de contacto sin duda es menor que si el lecho se empaqueta holgadamente. [Singer & Wilhelm \(1950\)](#) encontraron que para materiales de alta conductividad, tales como metales, las diferencias en las conductividades de contacto contribuyen poco en la conductividad efectiva del sólido, y con materiales de baja conductividad, tales como los utilizados para soportes de catalizadores, la conducción a través del contacto es insignificante. Incluso si fuera posible medir las conductividades en los puntos de contacto con precisión, aun existe el problema de determinar el área de contacto entre partículas. Esta es la razón por la cual la conducción del fluido se agrupa por lo general con la conducción de contacto. El área de contacto dependerá claramente de la forma de la superficie de empaquetado. En el caso de partículas esféricas, sólo es posible un punto de contacto entre las partículas. Para partículas cilíndricas es posible que algunas superficies planas estén en contacto, pero en su mayoría solo existe un punto o línea de contacto entre las partículas. Claramente entonces, en cualquier caso, el área de contacto entre las partículas es extremadamente pequeña, por lo que la cantidad de calor que se conduce a través del sólido por

contacto es insignificante cuando se compara con otros mecanismos, por ejemplo, el mezclado turbulento en el fluido.

### **(c) Transferencia de calor por radiación entre las superficies de las partículas**

La transferencia de calor por radiación no es importante hasta que se alcanza una temperatura de 300 °C aproximadamente. Incluso, aunque la emisividad de una partícula de catalizador sea cercana a la unidad, debido a su superficie irregular, la cantidad de radiación de partícula a partícula es pequeña en comparación con el flujo de calor radial debido a los distintos mecanismo de transferencia de calor radial.

### **(d) Conducción a través de la película de fluido cerca del punto de contacto sólido-sólido**

Las suposiciones realizadas por la mayoría de los investigadores se han enfocado en la existencia de un gradiente de temperatura lineal a través del sólido, y que alrededor del punto de contacto entre las dos partículas sólidas existe una película estancada a una temperatura intermedia entre las dos partículas. Por lo que se supone que el calor se conduce a través de esta película de la partícula más caliente a la partícula más fría. El principal problema ha sido determinar adecuadamente el "espesor promedio" de la película del fluido. [Yagi & Kunii \(1957\)](#) utilizaron los datos reportados de varios investigadores en sistemas en ausencia de reacción para obtener una correlación para el espesor de esta película, asumiendo que es independiente del número de Reynolds. Sin embargo, esto da lugar a un error ya que a números de Reynolds grandes la película del fluido es más pequeño que a valores bajos. Esto es importante y esta relacionado con el uso de valores promedio de los coeficientes de transferencia de calor y la viabilidad de medirlos. Para el caso de sistemas con reacción, no existen datos reportados. Por lo que al estimar el efecto de este mecanismo de transferencia de calor, se aplican argumentos similares. Sin embargo, debido al efecto de la reacción, el gradiente de temperatura radial no es una función suave y las temperaturas entre las dos superficies sólidas es más grande que el de la película del fluido entre ellas. Por lo tanto, ambas superficies transfieren calor hacia la película

haciendo que este mecanismo de transferencia de calor contribuya poco en la transferencia de calor radial total.

### **(e) Transferencia de calor por radiación del fluido entre los huecos de las partículas**

Se aplica el mismo razonamiento utilizado por radiación entre las superficies de las partículas. La radiación del fluido entre los huecos de las partículas es menor que la que existe entre partículas, ya que las partículas están a una temperatura más alta que la del fluido en sistemas reaccionantes. En cualquier caso, esta contribución a la transferencia de calor radial es insignificante en comparación con la contribución debida al mezclado turbulento en el fluido.

### **(f) Conducción dentro del fluido**

Si el número de Reynolds basado en el diámetro de partícula excede 40, como habitualmente es en las unidades industriales, la conducción en el fluido es insignificante en comparación con la transferencia de calor radial por mezclado turbulento.

### **(g) Transferencia de calor por mezclado turbulento**

Este es, por mucho, el mecanismo que más contribuye a la transferencia de calor radial en reactores de lecho empacado. Quizás es el mecanismo más estudiado y mejor comprendido. El mezclado lateral del fluido controla el flujo de calor radial en el lecho.

# Apéndice E

## Curriculum Vitae

### EDUCACIÓN

- Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química) 2011 – 2016  
Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F., México.  
Tesis: Comportamiento de un óxido mixto multimetálico (MoVTeNbO) como catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano en un reactor de lecho empacado.
- Maestría en Ciencias (Ingeniería Química) 2008–2011  
Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F., México.  
Tesis: Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción sobre una zeolita. natural.
- Licenciatura en Ingeniería Química 2002–2007  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.  
Tesis: Fotodegradación de colorantes textiles negro directo 22 y negro de solofenil utilizando el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

### ESTANCIAS EN EL EXTRANJERO

- University of Western Ontario 2015  
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Londres, Canadá.
- Universidad de Cádiz 2007  
Facultad de Ciencias, Cádiz, España.

## EXPERIENCIA PROFESIONAL

- 2012–2015
 ■ Profesor Asistente  
 Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica.  
 Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F., México

## PUBLICACIONES

### Artículos

1. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Lacks of kinetics and radial heat transfer on the oxidative dehydrogenation of ethane in a wall-cooled industrial packed bed reactor”. Por someterse.
2. G. Che-Galicia, A. Dutta, A. Dhar, V.R. Murthy Bhagavatula, M.I. Al-Zahrani, U. Raychaudhuri, A. François, C.O. Castillo. “Prediction of Thermodynamic Consistency of Vapour-liquid Equilibrium of a Two-Phase System in the Presence of the Salting-in and Salting-out Effects”. *Ind. Chem. Eng.*. Vol. xxx, pp. xxx – xxx, En prensa 2015.
3. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza. “Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTenbO/TiO<sub>2</sub> catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor”. *Chem. Eng. J.* Vol. 280, pp. 682 – 694, 2015.
4. C.O. Castillo-Araiza, G. Che-Galicia, A. Dutta, G. Guzmán-González, C. Martínez-Vera, R.S. Ruiz-Martínez. “Effect of diffusion on the conceptual design of a fixed-bed adsorber”. *Fuel* Vol. 149, pp. 100 – 108, 2015.
5. G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R.S. Ruiz-Martínez, J.S. Valente, C.O. Castillo-Araiza. “Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over the MoVTenbO catalytic system”. *Chem. Eng. J.* Vol. 252, pp. 75 – 88, 2014.
6. G. Che-Galicia, C. Martínez-Vera, R.S. Ruiz-Martínez, Carlos O. Castillo-Araiza. “Modelling of a Fixed Bed Adsorber Based on an Isotherm Model or an Apparent Kinetic Model”. *Rev. Mex. Ing. Quím.* Vol. 13 (2), pp. 539 – 553, 2014.

### Artículos in Extenso en Actas de Congreso

1. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, A. Dutta, F. López-Isunza, Carlos O. Castillo-Araiza. “Oxidative dehydrogenation of ethane: Reactor design for ethylene production”. En: Me-

- morias del International Energy Conference 2015. Ciudad de México, México. Septiembre 7 – 11, 2015.
2. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza. “The Art of Developing a Kinetic Model during the Design of an Industrial Packed Bed Reactor: Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene on MoVTenbO/TiO<sub>2</sub> Catalyst”. En: Memorias del 9th International Conference on Chemical Kinetics. Gante, Bélgica. Junio 28 – Julio 2, 2015.
  3. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, J.C. Castillo, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza. “Industrial Packed Bed Reactor Behavior for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over a Multimetallic Mixed Oxide Catalyst”. En: Memorias del XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Cancún, México. Mayo 5 – 8, 2015.
  4. G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Kinetic Study of the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene: The Role of Design of Experiments in the Parameter Estimation”. En: Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México. Mayo 6 – 9, 2014.
  5. G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Combined Kinetic Mechanisms to Describe the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over a Multimetallic Mixed Oxide Catalyst”. En: Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México. Mayo 6 – 9, 2014.
  6. I.O. Santos-Mendoza, G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, C.O. Castillo-Araiza. “Modelado del Comportamiento de una Reacción de Oxidación Catalítica en un Reactor de Lecho Fluidizado”. En: Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México. Mayo 6 – 9, 2014.
  7. G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Modeling a Fixed-Bed Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane on a Multimetallic Mixed Oxide Catalyst”. En: Memorias del 2013 AIChE Annual Meeting. San Francisco, Estados Unidos de América. Noviembre 3 – 8, 2013.
  8. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, C. Martínez-Vera, G. Guzmán-González, C.O. Castillo-Araiza. “Two Modelling Approaches for the Adsorption of Rhodamine B onto Natural Zeolite in a Fixed Bed Column”. En: Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México. Mayo 7 – 10, 2013.
  9. G. Guzmán-González, R.S. Ruiz-Martínez, C. Martínez-Vera, G. Che-Galicia, C.O. Castillo-Araiza. “Adsorción de Rodamina B en Pellets de una Zeolita Natural Mexicana: Cinética



- y Difusión”. En: Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México. Mayo 7 – 10, 2013.
10. J.C. Urbina-Pegueros, A. Guzmán-Jiménez, M.C. Soto-Guzmán, G. Che-Galicia, D. Rios-Morales, F.J. Tzompantzi-Morales, C.O. Castillo-Araiza. “Modelado de un Fotoreactor a Escala Piloto para la Degradación Catalítica de Fenoles Utilizando un Material Tipo Hidrotalcita  $Zn^{2+}/Al^{3+}$ ”. En: Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México. Mayo 7 – 10, 2013.
  11. J.C. Urbina-Pegueros, A. Guzmán-Jiménez, M.C. Soto-Guzmán, G. Che-Galicia, D. Rios-Morales, F.J. Tzompantzi-Morales, C.O. Castillo-Araiza. “Estudio Cinético de la Fotodegradación Catalítica de Fenoles Utilizando un Catalizador del Tipo Hidrotalcita”. En: Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México. Mayo 7 – 10, 2013.
  12. J.C. Urbina-Pegueros, A. Guzmán-Jiménez, M.C. Soto-Guzmán, G. Che-Galicia, D. Rios-Morales, F.J. Tzompantzi-Morales, C.O. Castillo-Araiza. “Síntesis, Caracterización y Evaluación Fotocatalítica de Materiales Tipo Hidrotalcita  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  en la Degradación de Compuestos Fenólicos”. En: Memorias del XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México. Mayo 7 – 10, 2013.
  13. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martinez, C.O. Castillo-Araiza. “A Low Conversion Ni-loaded Y Zeolite Catalyst During ODH of Ethane to Ethylene: Kinetics and Packed Bed Reactor Modeling”. En: Memorias del 20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15<sup>th</sup> Conference on Process Integration. Praga, República Checa. Agosto 25 – 29, 2012.
  14. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martinez, R. Quintana-Solórzano, J. Sánchez-Valente, C.O. Castillo-Araiza. “Modelado de un Reactor Catalítico de Lecho Fijo para la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno”. En: Memorias del XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México. Mayo 1 – 4, 2012.
  15. G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martinez, R. Quintana-Solórzano, J. Sánchez-Valente, C.O. Castillo-Araiza. “Estudio Cinético para la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno”. En: Memorias del XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México. Mayo 1 – 4, 2012.
  16. J.F. Guayaquil-Sosa, C.O. Castillo-Araiza, G. Che-Galicia, F. López-Isunza, J.A. de los Reyes-Heredia. “Estudio Cinético de Compuestos Nitrogenados Modelo Representativos de

- Cargas a Disel”. En: Memorias del XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México. Mayo 1 – 4, 2012.
17. G. Che-Galicia, C. Martínez-Vera, R. S. Ruiz-Martínez, J.F. Guayaquil-Sosa, C.O. Castillo-Araiza. “Adsorption of Basic Dye from Aqueous Solution by a Low-cost Adsorbent: Packed-Bed Modelling”. En: Memorias del XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México. Mayo 1 – 4, 2012.
  18. G. Che-Galicia, C. Martínez-Vera, R.S. Ruiz Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Estudio del Comportamiento de un Adsorbedor de Lecho Empacado con una Zeolita Natural de Bajo Costo para la Remoción de Rodamina B”. En: Memorias del XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional de la AMIDIQ. Riviera Maya, México. Mayo 3 – 6, 2011.
  19. G. Che-Galicia, C.O. Castillo-Araiza, C. Martínez-Vera, R.S. Ruiz-Martínez. “Adsorción de un Colorante Básico en Solución Acuosa sobre Zeolita Natural”. En: Memorias del XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional de la AMIDIQ. Riviera Maya, México. Mayo 3 – 6, 2011.

## TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS

### Congresos Internacionales

1. 9<sup>th</sup> International Conference on Chemical Kinetics (ICCK). Gante, Bélgica  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza. “The Art of Developing a Kinetic Model during the Design of an Industrial Packed Bed Reactor: Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene on MoVTeNbO/TiO<sub>2</sub> Catalyst”  
Modalidad: Póster Junio 28 – Julio 2, 2015.
2. 64<sup>th</sup> Canadian Chemical Engineering Conference. Niagara Falls, Canadá  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, F. Guayaquil-Sosa, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza. “Modeling Study of the Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Ni-loaded Y Zeolite Catalyst in a Packed Bed Reactor”  
Modalidad: Oral Octubre 19 – 22, 2014.
3. International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering. Acapulco, México  
G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “On the Elucidation of Some Aspects of the Macroscopic Reaction Mechanism for ODH of Ethane to Ethylene over a Novel MoVTeNbO Catalyst: Kinetics and Industrial Reactor Modeling”  
Modalidad: Oral Junio 7 – 13, 2014.

4. International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering. Acapulco, México  
I.O. Santos-Mendoza, G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, C.O. Castillo-Araiza. “Modeling the Oxidative Dehydrogenation of Ethane on a Novel MoVTenbO Catalyst in an Industrial Fluidized Bed Reactor: The Role of Gas Phase Oxygen on Catalyst Activity and Selectivity”  
Modalidad: Póster Junio 7 – 13, 2014.
5. International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering. Acapulco, México  
C.O. Castillo-Araiza, G. Guzmán-González, G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez. “The Effect of Diffusion on the Conceptual Design of an Industrial Fixed-Bed Adsorber to Remove a Synthetic Dye Using a New Adsorbent Based on a Natural Zeolite”  
Modalidad: Oral Junio 7 – 13, 2014.
6. 2013 AIChE Annual Meeting. San Francisco, Estados Unidos de América  
G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Modeling a Fixed-Bed Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane on a Multimetallic Mixed Oxide Catalyst”  
Modalidad: Oral Noviembre 3 – 8, 2013.
7. 20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and the 15th Conference on Process Integration. Praga, República Checa  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “A Low Conversion Ni-loaded Y Zeolite Catalyst During ODH of Ethane to Ethylene: Kinetics and Packed Bed Reactor Modeling”  
Modalidad: Póster Agosto 25 – 29, 2012.
8. 19 Conference of Chemistry. Santiago de Cuba, República de Cuba  
F. Hernández-Aldana, G. Geissler-Dahlheim, Gamaliel Che-Galicia, J.A. Castellanos-Posadas. “Degradación fotoquímica de colorantes textiles: negro 22 y azul maxilón por medio del sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>”  
Modalidad: Oral Diciembre 15 – 18, 2008.

### Congresos Nacionales

1. International Energy Conference 2015. Ciudad de México, México  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, A. Dutta, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza. “Oxidative dehydrogenation of ethane: Reactor design for ethylene production”  
Modalidad: Oral Septiembre 7 – 11, 2015.

2. XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Cancún, México  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, J.C. Castillo, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza. “Industrial Packed Bed Reactor Behavior for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over a Multimetallic Mixed Oxide Catalyst”  
Modalidad: Oral (Keynote lecture) Mayo 5 ? 8, 2015.
3. XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México  
G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Kinetic Study of the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene: The Role of Design of Experiments in the Parameter Estimation”  
Modalidad: Oral (Keynote lecture) Mayo 6 – 9, 2014.
4. XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México  
G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, J.S. Valente, R.S. Ruiz-Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Combined Kinetic Mechanisms to Describe the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over a Multimetallic Mixed Oxide Catalyst”  
Modalidad: Póster Mayo 6 – 9, 2014.
5. XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México  
Ilda O. Santos-Mendoza, Gamaliel Che-Galicia, Richard S. Ruiz-Martínez, Roberto Quintana-Solórzano, Jaime S. Valente, Carlos O. Castillo-Araiza. “Modelado del Comportamiento de una Reacción de Oxidación Catalítica en un Reactor de Lecho Fluidizado”  
Modalidad: Oral Mayo 6 – 9, 2014.
6. XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México  
Gustavo Aparicio-Mauricio, Richard S. Ruiz-Martínez, Felipe López-Isunza, Gamaliel Che-Galicia, Carlos O. Castillo-Araiza. “Efecto de la Hidrodinámica en los Procesos de Transferencia de calor para Reacciones Altamente Exotérmicas”  
Modalidad: Póster Mayo 6 – 9, 2014.
7. XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, C. Martínez-Vera, G. Guzmán-González, C.O. Castillo-Araiza. “Two Modelling Approaches for the Adsorption of Rhodamine B onto Natural Zeolite in a Fixed Bed Column”  
Modalidad: Oral Mayo 7 – 10, 2013.
8. XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México

- G. Guzmán-González, R.S. Ruiz-Martínez, C. Martínez-Vera, G. Che-Galicia, C.O. Castillo-Araiza. “Adsorción de Rodamina B en Pellets de una Zeolita Natural Mexicana: Cinética y Difusión”  
Modalidad: Oral Mayo 7 – 10, 2013.
9. XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México  
J.C. Urbina-Pegueros, A. Guzmán-Jiménez, M.C. Soto-Guzmán, G. Che-Galicia, D. Rios-Morales, F.J. Tzompantzi-Morales, C.O. Castillo-Araiza. “Modelado de un Fotoreactor a Escala Piloto para la Degradación Catalítica de Fenoles Utilizando un Material Tipo Hidrotalcita  $Zn^{2+}/Al^{3+}$ ”  
Modalidad: Oral Mayo 7 – 10, 2013.
10. XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México  
J.C. Urbina-Pegueros, A. Guzmán-Jiménez, M.C. Soto-Guzmán, G. Che-Galicia, D. Rios-Morales, F.J. Tzompantzi-Morales, C.O. Castillo-Araiza. “Estudio Cinético de la Fotodegradación Catalítica de Fenoles Utilizando un Catalizador del Tipo Hidrotalcita”  
Modalidad: Oral Mayo 7 – 10, 2013.
11. XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ. Mazatlán, México  
J.C. Urbina-Pegueros, A. Guzmán-Jiménez, M.C. Soto-Guzmán, G. Che-Galicia, D. Rios-Morales, F.J. Tzompantzi-Morales, C.O. Castillo-Araiza. “Síntesis, Caracterización y Evaluación Fotocatalítica de Materiales Tipo Hidrotalcita  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  en la Degradación de Compuestos Fenólicos”  
Modalidad: Oral Mayo 7 – 10, 2013.
12. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, R. Quintana-Solórzano, J. Sánchez-Valente, C.O. Castillo-Araiza. “Modelado de un reactor catalítico de lecho fijo para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno”  
Modalidad: Oral Mayo 1 – 4, 2012.
13. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México  
G. Che-Galicia, R.S. Ruiz-Martínez, R. Quintana-Solórzano, J. Sánchez-Valente, C.O.

- Castillo-Araiza. “Estudio Cinético para la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno”  
Modalidad: Póster Mayo 1 – 4, 2012.
14. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México  
J.F. Guayaquil-Sosa, C.O. Castillo-Araiza, G. Che-Galicia, F. López-Isunza, J.A. de los Reyes-Heredia. “Estudio Cinético de Compuestos Nitrogenados Modelo Representativos de Cargas a Diesel”  
Modalidad: Póster Mayo 1 – 4, 2012.
15. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, México  
G. Che-Galicia, C. Martínez-Vera, R.S. Ruiz-Martínez, J.F. Guayaquil-Sosa, C.O. Castillo-Araiza. “Adsorption of Basic Dye from Aqueous Solution by a Low-cost Adsorbent: Packed-Bed Modelling”  
Modalidad: Oral Mayo 1 – 4, 2012.
16. XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional de la AMIDIQ. Riviera Maya, México  
G. Che-Galicia, C. Martínez-Vera, R.S. Ruiz Martínez, C.O. Castillo-Araiza. “Estudio del Comportamiento de un Adsorbedor de Lecho Empacado con una Zeolita Natural de Bajo Costo para la Remoción de Rodamina B”  
Modalidad: Póster Mayo 3 – 6, 2011.
17. XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional de la AMIDIQ. Riviera Maya, México  
G. Che-Galicia, C.O. Castillo-Araiza, C. Martínez-Vera, R.S. Ruiz-Martínez. “Adsorción de un Colorante Básico en Solución Acuosa sobre Zeolita Natural”  
Modalidad: Póster Mayo 3 – 6, 2011.
18. VII Congreso Internacional, XII Congreso Nacional y III Congreso Regional de Ciencias Ambientales, Ciudad de Obregón, México  
G. Che-Galicia, F. Hernández-Aldana, G. Geissler-Dahlheim. “Fotodegradación del Colorante Textil Negro 22 Utilizando el Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>”  
Modalidad: Oral Junio 4 – 6, 2008.
19. VII Congreso Internacional, XII Congreso Nacional y III Congreso Regional de Ciencias Ambientales, Ciudad de Obregón, México  
G. Che-Galicia, F. Hernández-Aldana, G. Geissler-Dahlheim. “Estudio sobre la Degradación Fotoquímica del Colorante Textil Negro de Solofenil Utilizando el Sistema UV/-

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>”

Modalidad: Póster

Junio 4 – 6, 2008.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00058

Matrícula: 208382034

COMPORTAMIENTO DE UN OXIDO MIXTO MULTIMETALICO (MoVTenbo) COMO CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACION OXIDATIVA DE ETANO EN UN REACTOR DE LECHO EMPACADO

En la Ciudad de México, se presentaron a las 14:00 horas del día 30 del mes de marzo del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. HECTOR FERNANDO PUEBLA NUÑEZ
- DR. RAFAEL MAYA YESCAS
- DR. BENITO SERRANO ROSALES
- DR. HUGO DE LASA
- DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

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

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: GAMALIEL CHE GALICIA

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.



GAMALIEL CHE GALICIA  
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA SASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. HECTOR FERNANDO PUEBLA NUÑEZ

VOCAL

DR. RAFAEL MAYA YESCAS

VOCAL

DR. BENITO SERRANO ROSALES

VOCAL

*CANCELADO*

DR. HUGO DE LASA

SECRETARIO

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA