



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE LECHO
FLUIDIZADO TURBULENTO A ESCALA INDUSTRIAL PARA LA
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO A ETILENO”

TESIS QUE PRESENTA:

DAVID URIEL ZAMORA CISNEROS

MATRÍCULA:

2173802092

PARA OPTAR AL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DIRECTOR:

DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTÍNEZ

JURADOS:

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ

Iztapalapa, Ciudad de México, Julio 2020

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría otorgada que me permitió realizar este proyecto (CVU y No. de Becario 853563 / 634993).

A mi familia, por el apoyo incondicional que siempre me han profesado, por los sacrificios, acciones, valores y gestos que me otorgan, enseñan y forman para realizarme y alcanzar mis metas y sueños. A mi madre Claudia Cisneros Cisneros, a mi padre David Zamora Hernández y a mis hermanos y hermana Omar Arturo Zamora Cisneros, Diana Claudia Zamora Cisneros y Diego Alonso Zamora Cisneros.

A mi asesor, el Dr. Richard Steve Ruíz Martínez por su dedicación, paciencia, ejemplo y conocimientos brindados para guiarme a lo largo del desarrollo de este proyecto. Del mismo modo, agradezco sus consejos, observaciones y la oportunidad que culminaron en el término de este trabajo y aportaron en mi formación y crecimiento como persona.

Al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza, por sus observaciones, comentarios y conocimiento compartido a lo largo del posgrado que ayudaron en la construcción y término de este proyecto.

Al Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza, por sus observaciones y comentarios que enriquecieron y aportaron enfoques valiosos a este proyecto

Al Dr. Edgar Ramírez Jiménez, por sus observaciones y comentarios que enriquecieron y aportaron enfoques valiosos para este proyecto.

A mis amigos y compañeros, que a lo largo de este proceso tuve la oportunidad de conocer, cuya compañía e influencia ayudaron inimaginadamente. A Lis, Hernán, Emy, Erick, Victoria, Luis, Mary, Alejandro, Susy y Beto.

Al programa de Apoyo Extraordinario a los Alumnos de Posgrado Registrados en el PNPC 2019 por el apoyo otorgado debido a circunstancias particulares y que permitieron dar término a este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

NOMENCLATURA.....	I
RESUMEN	V
INTRODUCCIÓN	1
Motivación.....	1
CAPÍTULO 1	5
1 Estado del arte / Marco Teórico.....	5
1.1. Deshidrogenación oxidativa catalítica de etano	5
1.2. Sistemas catalíticos utilizados/estudiados.....	6
1.3. Sistemas de reacción catalítica utilizados	9
1.4. Introducción a sistemas fluidizados	11
1.5. Modelado de reactor de lecho fluidizado	13
CAPÍTULO 2	15
2.1. Planteamiento del problema	15
2.2. Hipótesis.....	15
CAPÍTULO 3	16
3.1. Objetivos	16
3.1.1. Objetivo general	16
3.1.2. Objetivos particulares.....	16
CAPÍTULO 4	17
4.1 Sistemas Fluidizados	17
4.1.1. Descripción del sistema a través de la fluidización a velocidades de gas bajas	18
4.1.2. Sistemas fluidizados para procesos catalíticos afines a la DHOE. Velocidades de gas altas.	21
4.1.3. Modelos que describen lechos fluidizados en régimen turbulento.	27

4.2. Selección del modelo para un reactor de lecho fluidizado con escalas industriales	31
CAPÍTULO 5	48
5.1. Resultados y discusión	48
5.1.1 Simulación de un reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento para la deshidrogenación oxidativa de etano.	48
5.1.1.1. Estudio de sensibilidad paramétrica	48
5.1.1.2. Comparativa entre lecho fijo y lecho fluidizado turbulento. Perfiles de conversión y rendimiento.	58
CAPÍTULO 6	70
6.1. Conclusiones.....	70
TRABAJO A FUTURO.....	72
APÉNDICE A	73
APÉNDICE B	80
APÉNDICE C	82
APÉNDICE D.....	87
APÉNDICE E	92
REFERENCIAS	101

NOMENCLATURA

Letras Romanas

A	Superficie de área mojada de tubos de enfriamiento [m^2]
A_i'	Logaritmo natural del factor pre-exponencial [$mol/kg_{cat} h$]
$E_{A,i}$	Energía de activación de la reacción i [kJ/mol]
$C_{p,n}$	Capacidad térmica del componente n [$kJ/kg K$]
d_r	Diámetro del reactor [m]
d_p	Diámetro de partícula
F_i	Flujo molar del componente i [mol/s]
g	Constante de gravedad [m/s^2]
h	Coefficiente de transferencia de calor de película [kJ/m^2hK]
k_j	Constante cinética de la reacción j [$mol_r/g_{cat} s$]
K_n	Constante de equilibrio de adsorción del componente n [Pa^{-1}]
L_{db}	Altura del lecho denso [m_t]
m_{cat}	Masa de catalizador activa [kg_{cat}]
p_n	Presión parcial del componente n [Pa]
P	Presión total en el sistema [Pa]
Q	Flujo volumétrico de gas [m^3/s]
r_i	Velocidad de reacción i [$mol/kg_{act} s$]

R	Constante universal de los gases [kJ/mol K]
R_i	Velocidad global de reacción del componente i [mol/kg _{cat} h]
S	Sección transversal del reactor [m ²]
T	Temperatura de operación [K]
TDH	Transport Disengagement Height [m]
T_b	Temperatura de baño (lecho fijo) [K]
T^*	Temperatura de reacción promedio [K]
u_g	Velocidad superficial del gas [m/s]
u_t^*	Velocidad de transición de cluster [m/s]
V_r	Volumen del reactor [m ³]
X_n	Conversión del componente n [1]
y_n	Fracción molar del componente n [1]
Y_n	Rendimiento del componente n [1]
z	Distancia en la dirección axial del reactor [m]

Letras Griegas

$\Delta H_{f,n}^\circ$	Entalpía de formación del componente n en condiciones estándar [kJ/mol]
$\Delta H_{r,i}^\circ$	Entalpía de reacción i en condiciones estándar [kJ/mol]
ΔH_n°	Entalpía estándar de adsorción para el componente n [kJ/mol K]

ΔS_n°	Entropía estándar de adsorción para el componente n [kJ/molK]
ε_{db}	Fracción vacía en la fase densa [1]
ε_{fb}	Fracción vacía en “freeboard” [1]
φ_p	Esfericidad de la partícula [1]
θ_*	Fracción de sitios en el catalizador [1]
μ_g	Viscosidad del gas [kgm/h]
ρ_g	Densidad del gas [kg/m ³]
ρ_p	Densidad del catalizador [kg/m ³]
$\rho_{b,act}$	Densidad de fase activa en fase densa o “freeboard” [kg _{cat} /m ³]
τ	Tiempo espacial [s]
ν_{ji}	Coefficiente estequiométrico del componente j en la reacción i [1]
Subíndice	
b	Lecho
db	Fase densa
f	Fase o lecho dentro del reactor
fb	“freeboard”
j	Número de reacción j
in	Condiciones de entrada
i	Componente i
out	Condiciones de salida

tot	Parámetro total
W	Parámetros de agua
Superíndice	
n	Factor potencial para fracción vacía
m	Orden de reacción
Acrónimos	
DHOE	Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno
ER	Formalismo cinético Eley-Rideal
RFP	Reactor flujo pistón
RLFT	Reactor de lecho fluidizado turbulento
RTCA	Reactor de tanque agitado
LHHW	Formalismo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
MvK	Formalismo cinético Mars van Krevelen
OMM	Óxido Multimetálico

RESUMEN GENERAL

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo principal esclarecer el comportamiento de un reactor de lecho fluidizado turbulento para la Deshidrogenación Oxidativa de Etano (DHOE) soportada sobre un catalizador de óxido mixto multimetálico (MoVTaNbO).

A través del acoplamiento del modelo cinético basado en el formulismo Eley-Rideal al modelo del reactor de lecho fluidizado operado en régimen turbulento, que consideró dos zonas importantes señaladas como: (i) lecho denso; y (ii) lecho diluido o “freeboard”, se evaluó el comportamiento de la DHOE a escala industrial considerando diferentes condiciones iniciales de operación incluyendo la temperatura, las relaciones molares de entrada de los reactantes y las velocidades superficiales del gas, y un sistema de intercambio de energía propuesto en literatura, evaluando la zona con mayor concentración de sólidos dentro del reactor, lecho denso.

INTRODUCCIÓN

Motivación

En la actualidad, las materias primas con mayor presencia y peso dentro de la industria química son derivados de petróleo. Siendo estos un pilar fundamental en la fabricación de productos químicos importantes para la industria en general, como lo son: polímeros, detergentes, fibras sintéticas, elastómeros y combustibles; se localizan dentro de un mercado donde la demanda tanto de energía como de la misma materia prima está en un constante crecimiento (ca. 2-3 % anual en México), que se espera, en un futuro, de corto a largo plazo, alcance un auge prácticamente imposible de satisfacer mediante las tecnologías y procesos con los que se cuentan actualmente (Gamaliel Che-Galicia, 2016).

No conforme con esto, la industria está atravesando por una serie de cambios necesarios, debido a la falta de disponibilidad de petróleo. Como parte de estos cambios, se ha considerado al gas natural no sólo como una fuente de energía sino como materia prima, lo que conduce a la comunidad científica hacia una búsqueda para la reestructuración de la industria química y petroquímica en la instauración de este hidrocarburo con una finalidad de sustitución parcial y hasta total del petróleo como materia prima.

Para alcanzar estos objetivos se requiere el desarrollo de nuevas tecnologías que se encarguen de transformar los componentes más abundantes del gas natural (*i.e.* alcanos ligeros de 1 a 4 carbonos) en productos de importante valor agregado. Generalmente, para la obtención de estos productos (ver Fig. R.1) se utilizan hidrocarburos insaturados tales como el etileno, el cual se encuentra dentro de lo más utilizados ya que está formado por un doble enlace carbono-carbono caracterizándolo como un compuesto con alta reactividad comúnmente utilizado en reacciones selectivas tales como: polimerización, oxidación, halogenación, alquilación, oligomerización, hidratación, entre otras (Sundaram *et al.*, 2010).

Actualmente, los procesos principales para la producción de etileno son el craqueo térmico con vapor de diferentes líneas de petróleo (*e.g.* gasóleo, nafta, gas licuado de petróleo, gas natural) y en menor medida, por medio de craqueo catalítico de fluidos a partir de gasóleos. Dichos procesos tienen requerimientos energéticos bastante altos, operando a temperaturas entre 800 y 900 °C para el craqueo térmico con vapor y entre 500 y 600 °C para el craqueo catalítico de fluidos, convirtiéndose en los procesos con mayor demanda

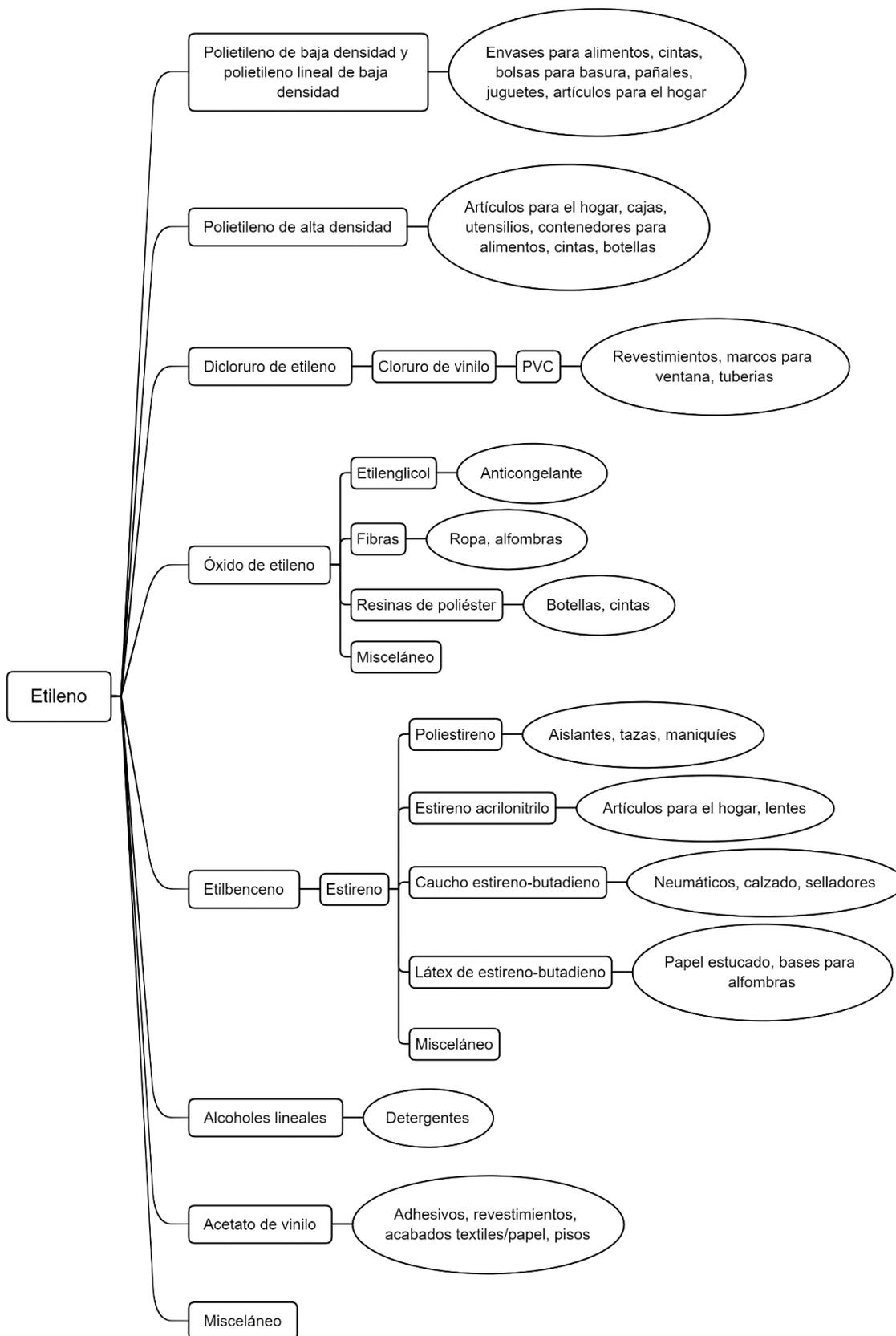
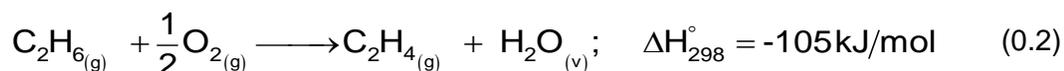


Figura R.1 Productos de importancia comercial derivados del etileno (Che-Galicia, 2015)

no estar limitada termodinámicamente $\Delta G_{298}^{\circ} = -128 \text{kJ/mol}$; (ii) ser un proceso exotérmico (ver Ec. (0.2)) pudiendo operar a una temperatura incluso menor que la que se reporta para el craqueo catalítico de fluidos, estando por debajo de los $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dándole una característica más eficaz respecto al ahorro energético y posicionándolo como un proceso atractivo bajo la óptica ambiental y económica (Cavani *et al.*, 2007); (iii) cuenta con un número limitado de productos de reacción observados; y (iv) no se espera la desactivación del catalizador por coque, atribuido a la presencia de oxígeno en el medio de reacción (Valente *et al.*, 2014).



Es por esto que en las últimas décadas se ha centrado la atención en el estudio de sistemas capaces de albergar procesos oxidativos para la producción de químicos a partir de parafinas, de los cuales la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (DHOE) es una alternativa muy interesante, como lo resalta (Brazdil, 2006): “La conversión directa de etano y propano a productos químicos intermedios tiene el potencial para transformar drásticamente la industria química. La efectividad del catalizador, que es la actividad para la conversión de alcanos y la selectividad de productos deseados, determinará de manera contundente el atractivo económico de procesos químicos que tengan como base el uso de alcanos. El éxito de tecnologías comerciales serán aquellas que unan las características del rendimiento del catalizador con diseños de proceso innovadores”. Sin embargo, las ventajas potenciales ofrecidas por la DHO no son suficientes para convencer al mercado industrial de abandonar las tecnologías ya bien establecidas, llevadas a cabo en plantas altamente confiables y eficientes pero completamente depreciadas, a menos que se obtengan mejores rendimientos de los que actualmente se obtienen. Sumado a esto (Lange, 2001) destacó que el simple uso de reacciones exotérmicas para la obtención de este tipo de productos implica “pérdidas de energía” a pesar de la ventaja presente por las condiciones de temperaturas bajas, refiriéndose a que el calor de combustión del producto difiere por mucho con los de la materia prima y que, por lo tanto, esto se ve reflejado en un aumento de costos fijos. Este es un claro ejemplo de la “desconfianza” e incertidumbre que rodea a la DHO como alternativa y aplicación industrial, no obstante, quizá sea este, realmente, un incentivo para continuar con la búsqueda, el estudio y el desarrollo de este proceso, superar los actuales obstáculos y posicionar a la DHO como una de las mejores opciones.

Parte de los principales obstáculos a superar para poder implementar a la DHO como una tecnología para la aplicación industrial de obtención de etileno y para una óptima comercialización, se tiene: (i) el diseño y síntesis de un catalizador afín que presente una alta actividad y selectividad a la producción de etileno y, que a su vez, reduzca la selectividad a productos secundarios no deseados y/o contaminantes y, (ii) el diseño de un conjunto de operaciones unitarias óptimas para este proceso, dentro de las cuales el reactor tiene el papel principal (Cavani *et al.*, 2007). El siguiente estudio parte del supuesto que se tiene desarrollado un catalizador con las características antes mencionadas.

Antes de escoger el tipo de reactor para su posterior diseño y evaluación, se deben de tomar a consideración diversos factores como los son: las condiciones de operación, el tipo de reacción (*e.g.* exotérmica o endotérmica), o que incluso el mismo uso de los reactantes suponga un riesgo para los operadores o el proceso en general.

Para el caso específico de la DHOE, donde el esquema de reacción global involucra como ruta de interés una reacción endotérmica pero cuyas, hasta ahora inevitables, reacciones secundarias incluyen oxidaciones parciales y totales de los reactantes y productos que van ligadas a temperaturas de operación moderadamente elevadas y a riesgos de explosión, se deben considerar sistemas de operación que faciliten el transporte de calor para su correcta remoción, que hagan posible una distribución adecuada de los reactantes y de las partículas catalíticas en orden de reducir los posibles puntos calientes y los riesgos de alcanzar los límites de concentración para generar una explosión.

Dentro de los equipos que entran dentro de estas especificaciones, y a diferencias de los reactores convencionalmente estudiados para llevar a cabo la DHOE (*e.g.* reactores de lecho fijo multitubular) (Leib *et al.*, 1996), los reactores de lecho fluidizado ofrecen ser una herramienta poderosa, ya que el lecho fluidizado es un reactor de elección cuando el proceso involucra aspectos como: (i) reacciones altamente exotérmicas en fase gas; (ii) cuando hay posibilidad de explosión o de disparos bruscos de temperatura y por los cuales un estricto y confiable control de temperatura es de gran importancia (Al-Sherehy, 2002). A su vez, debido al amplio efecto circulante de temperatura, y tomando en cuenta la operación dentro límites seguros de la región de inflamabilidad, resulta en ahorros significantes de costos (Al-Sherehy, 2002; Kunii & Levenspiel, 1991).

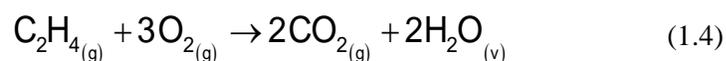
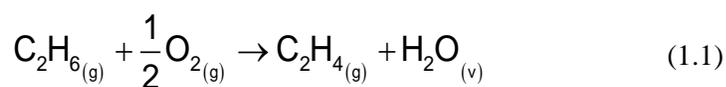
CAPÍTULO 1

1 Estado del arte / Marco Teórico

1.1. Deshidrogenación oxidativa catalítica de etano

El punto de partida para el desarrollo de nuevos procesos que involucran la transformación de materia prima en un producto de valor agregado importante a partir de algún tipo de reacción química es la correcta elección y descripción del reactor catalítico, para así, después, impulsar, mejorar y optimizar dicho proceso para una eficiente implementación industrial, no sin antes haber estado sujeto a una serie de pruebas, estudios e investigaciones de varias categorías o niveles. Y dado que un correcto diseño de reactores químicos depende principalmente de un adecuado entendimiento de la cinética química (Froment *et al.*, 2011), contar con el estudio del mecanismo sea micro-cinético o macro-cinético, ofrece un primer acercamiento a la investigación y desarrollo de un sistema catalítico para su futura implementación a escalas industriales.

Refiriéndose a la DHOE, se han hecho diversos estudios en donde proponen distintos mecanismos de reacción que involucren el paso elemental descrito por la Ec. (0.2), como la propuesta de cuatro principales relaciones estequiométricas (Thorsteinson *et al.*, 1978a) que involucran la producción de etileno, siendo una reacción intermedia, y las subsecuentes oxidaciones parcial y total del etileno:



Teniendo en cuenta que la cinética de reacción es un punto clave, varios investigadores se han encauzado en el desarrollo de sistemas catalíticos óptimos (Botella *et al.*, 2004;

Grabowski, 2007; Rahman *et al.*, 2010; Valente *et al.*, 2014) para producir etileno minimizando la formación de productos oxidados o no deseados involucrados en redes reaccionantes como los propuestos en las Ecs. (1.2)-(1.4).

Sin embargo, siendo un sistema ampliamente estudiado desde las últimas décadas, aún no se encuentra bien definido un mecanismo de reacción microcinético que se adjudique a la DHOE para poder explicar a detalle qué es lo que está sucediendo. A pesar de esto, se tiene en común acuerdo mecanismo de reacción macrocinético el cuál considera las principales rutas y relaciones estequiométricas relevantes que tratan de describir a este proceso (ver Fig. 1.1). Dichos pasos involucran la disociación de los enlaces C-H de la parafina acompañado con el oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador y un proceso del tipo redox, en donde la especie alquilo resultante se desorbe como una olefina y el grupo O-H remanente se combina con otro grupo O-H circundante formando agua y la re-oxidación del metal reducido; con la presente posibilidad de formación de CO_x debido a la oxidación directa del etano o parcial y total del etileno (Cavani *et al.*, 2007; Gamaliel Chagalicia *et al.*, 2014; Valente *et al.*, 2014), dicho mecanismo se resume en la figura siguiente:

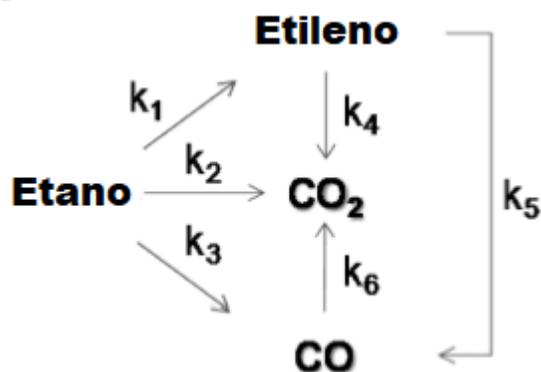


Figura 1.1 Muestra un mecanismo de reacción general para la DHOE (Valente *et al.*, 2014)

1.2. Sistemas catalíticos utilizados/estudiados

Para el estudio de sistemas catalíticos adecuados para la DHO de alcanos ligeros, donde se usa O_2 como el factor oxidante, en general, dos diferentes enfoques son utilizados: (i) la combinación de combustión de alcanos (proceso exotérmico) con la deshidrogenación (proceso endotérmico) a temperaturas más altas que los $700\text{ }^\circ\text{C}$, permitiendo superar la

limitación termodinámica, y (ii) la deshidrogenación oxidativa con catalizadores tipo redox a temperaturas menores a los 500 °C, dentro de los cuales, los catalizadores más estudiados son los basados en óxidos de vanadio y de molibdeno (Cavani *et al.*, 2007). A partir de estos dos diferentes enfoques, el último parece ser más prometedor e interesante por la disminución en las condiciones de operación a las que está sujeta y es por eso que a partir de este punto de vista se comenzó un estudio más detallado de sistemas catalíticos y de catalizadores de esta índole. Los desempeños de estos catalizadores reportados por la literatura son evaluados respecto a la selectividad y conversión de etano. Generalmente, son clasificados de la siguiente manera (Cavani & Trifirò, 1995).

- Catalizadores basados en iones y óxidos pertenecientes al grupos IA y IIA como los son el Li y el Mg, entre otros. Los cuales presentan una alta actividad y selectividad al etileno, sin embargo, las temperaturas de activación reportadas superan los 600 °C, lo cual no aporta interés para una posterior aplicación industrial, el catalizador más exitoso dentro de esta categoría es Li/Mg/O.
- Catalizadores basados en óxidos de metales de transición. Dentro de esta categoría se encuentran opciones que alcanzan actividades remarcables, alta productividad y buena selectividad a pesar de que aún no logran igualar las selectividades de la categoría anterior, aunque logran disminuir las temperaturas de activación a menos de los 600 °C, siendo esta una opción más provechosa. Dentro de los catalizadores más prometedores se encuentran los basados sistemas de óxidos de vanadio, logrando una temperatura de activación menor a los 400 °C, inclusive, se han reportado temperaturas de activación tan bajas como los 250 °C y selectividades al etileno mayores al 80% logradas a partir de mezclas de óxidos de Mo/V/Nb.

En virtud de las claras ventajas que catalizadores basados en óxidos de vanadio (VO_x) el presente trabajo de investigación se centrará en el uso de catalizadores de esta variedad. Es por esto que, ulteriormente, se enlistará una serie de resultados obtenidos, a partir de grupos de investigación que tienen como principal interés el desarrollo y progreso de sistemas catalíticos pertenecientes a esta clase.

Thorsteinson y *col.* analizaron, en 1978, el desempeño de catalizadores de óxidos de molibdeno y vanadio (Mo/V) junto con otros metales de transición (e.g. Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta y Ce) para la producción de etileno a partir de etano, operando en un rango de temperaturas de entre 200 a 550 °C. Los hallazgos señalan al niobio como un importante componente para el proceso de oxidación, incrementando la estabilidad de la estructura del catalizador, como consecuencia, incrementando la actividad y alcanzando selectividades mayores al 80% y conversiones de etano de 10%. A partir de estos resultados, y a pesar de la existencia de otro tipo de catalizadores con distintas bases y componentes con resultados interesantes, la comunidad científica ha decantado sus esfuerzos y tomado la

decisión de profundizar en el estudio de catalizadores con estas configuraciones (*i.e.* Mo/V/Nb).

Ruth y *col.* dedicaron, en 1998, sus esfuerzos en el estudio de un catalizador con la configuraciones descritas por Thorsteinson *et al.* 1977, analizando la distribución de la microestructura. Concluyendo que la microestructura y el metal de transición utilizado afecta a la selectividad del proceso, sin embargo, se encontró que dicha selectividad se ve afectada en mayor manera por las propiedades fisicoquímicas de los componentes que la microestructura en sí misma. Además, se alude la relación entre las propiedades y la actividad del catalizador a la acidez del material, favoreciendo la adsorción y selectividad de la DHOE, por otro lado, la morfología microscópica influiría más sobre la estabilidad del catalizador.

Botella y *col.* desarrollaron, en 2004, desarrollaron y estudiaron un sistema catalítico conformado por un catalizador de óxido multimetálico (OMM) a partir de una mezcla Mo/V/Te/Nb/O para la DHOE en el que se varia la concentración molar de composición de cada uno de estos metales componentes, sintetizándolo con un tratamiento térmico de, aproximadamente, 650 °C. Encontraron, para con una relación molar de Mo/V/Te/Nb de 1/0.15/0.16/0.17, una alta selectividad a la DHOE de hasta 80% y con conversiones de etano más allá del 80% para temperaturas relativamente bajas de entre 340 a 400 °C y condiciones atmosféricas.

Valente y *col.*, estudiaron, en 2014, el uso de un catalizador de OMM a partir de la mezcla de Mo/V/Te/Nb para la DHOE tratando de dilucidar el efecto simultáneo de la temperatura y del tiempo-espacial, a través de experimentos llevados a cabo entre 400 y 480 °C y 23 a 70 $g_{cat} / h / mol_{etano}$. Encontraron que la conversión varió de entre 17 a 85% y la selectividad para el etileno y CO_x varió de 94 a 76% y de 4 a 20%, respectivamente, obteniendo las mayores conversiones a la mayor temperatura analizada. Además, a partir de la información cinética, determinaron que la reacción para la producción de etileno tiene la demanda de energía más baja comparándola con la oxidación parcial y total de etileno.

Gamaliel Che-Galicia, a través del análisis experimental y de modelado sobre distintos formalismos (*i.e.* LHHW, ER, MvK), describió, en 2016, el comportamiento cinético y estudió el desempeño de la reacción catalítica de DHOE sobre el catalizador Mo/V/Te/Nb/O, para determinar las ecuaciones de velocidad de reacción y así, evaluar el rendimiento de este catalizador en un reactor de lecho fijo con ayuda de herramientas computacionales con motivo de elucidar si este sistema catalítico es una potencial alternativa para la implementación comercial. Encontrando altas selectividades y altas conversiones, y

determinando al formalismo de Eley-Rideal como el que mejor reproduce los resultados experimentales, confirmando a este proceso como una opción viable e importante a tomar en cuenta para una posible sustitución parcial o total de los procesos convencionales.

Una vez que se cuenta con la cinética de la reacción, el siguiente paso que involucra la evolución del proceso hasta su etapa industrial es la evaluación de la tecnología. Buscando probar dicha cinética en algún equipo, ya sea de manera experimental, a nivel laboratorio o planta piloto, o con la ayuda de herramientas computacionales a partir de simulaciones. Además, siendo una de los bloques más importantes del diseño y la optimización de cualquier proceso que involucre producción mediante reacción, investigadores han centrado su interés en el estudio para la determinación de las condiciones, parámetros y configuraciones óptimas para la operación de reactores catalíticos. Para el caso particular de la DHOE, aún no se cuenta con algún reactor operable a escala industrial. A continuación, se presenta el estado del arte respecto al tipo y condiciones de operación de los reactores utilizados para evaluar a la DHOE.

1.3. Sistemas de reacción catalítica utilizados

Los principales sistemas que han sido estudiado para la evaluar la DHOE en las últimas décadas han sido en sistemas de reactores de lecho fijo con una característica común: el uso de diferentes tipos de membranas para la alimentación de, ya sea el hidrocarburo o el oxígeno, siendo principalmente el control de la alimentación del oxígeno la motivación detrás de su uso. Por parte de Coronas *et al.*, (1995) se realizaron pruebas de un reactor catalítico de membrana cerámica inerte para la DHOE. Dicho reactor constó de un lecho fijo del catalizador del tipo Li/MgO rodeado de una membrana cerámica porosa. Oxígeno fue permeado a través de la membrana, mientras que el etano fue alimentado axialmente. Los componentes del sistema de membrana porosa fueron un tubo de alúmina porosa adaptada para ser permeable al oxígeno y así poder proveer al sistema cuando necesario. La temperatura de reacción varió entre 590 y 740 °C con relaciones de etano/oxígeno desde 4:1 a 4:3. A través de este sistema se obtuvieron altas conversiones de etano manteniendo una buena selectividad permitiendo conversiones superiores al 57%. A pesar de comparar el comportamiento del reactor de membrana con otro sin ella y encontrar que la selectividad es prácticamente semejante, cabe resaltar que el reactor de membrana permitió una

operación segura y estable incluso con el uso de relativas altas proporciones de oxígeno, esto se atribuye a la reducción de los puntos calientes debido al control en la distribución del oxígeno a lo largo del reactor.

De igual manera, este tipo de sistemas donde se analiza la influencia de la alimentación distribuida a lo largo de un reactor también ha sido estudiado para sistemas de lecho fluidizado (Al-Sherehy *et al.*, 2005) donde una alimentación premezclada de oxígeno y etano es inyectado a lo largo de tres diferentes niveles sobre la alimentación principal, obteniendo una mejora del control de temperatura disminuyendo la posibilidad de concentración de mezcla explosiva y el riesgo de explosión, reduciendo los puntos calientes en el reactor y eliminando probabilidad de un descontrol de la reacción y, en consecuencia, aumentando la seguridad de operación.

A modo comparativo, Klose y col., (2004) realizan el estudio dos diferentes variaciones de reactor de lecho fijo con y sin membrana para la oxidación catalítica de etano sobre $\text{VO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, analizando casos en donde los tiempos de contacto se variaron y en donde encontraron el factor dominante para los perfiles de concentración no fueron los tiempos de contacto sino el flujo de alimentación.

Ahchieva y col., (2005), por su parte comparan el rendimiento de un reactor de lecho fluidizado sin y con membrana a nivel planta piloto utilizando como catalizador $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiando los efectos de la temperatura, del tiempo espacial y del suministro de oxígeno de alimentación. Llegaron a la conclusión que el desempeño del reactor con membrana fue superior comparado con el reactor que carecía de ella respecto a la selectividad del etileno.

El estudio de dos diferentes configuraciones de reactores de lecho fijo: (i) Reactor Multitubular enfriado por líquido (Reactor Convencional, RC) y (ii) Reactor Multitubular con Membrana (Reactor de Membrana, RM), utilizando un catalizador de Ni/Nb/O a condiciones alrededor de los 400 °C, para la DHOE fue realizado, a modo comparativo, por Rodríguez *et al.* en 2011. En dicho estudio se compara el desempeño y comportamiento de ambos reactores (RC y RM) cuya diferencia sustancial radica en la membrana del RM por donde se permea cierto flux de oxígeno a lo largo del reactor. La distribución de la alimentación de la especie reactante (*i.e.* oxígeno), permite un mejor manejo de la reacción a lo largo del reactor, y esto lleva a una disminución en la velocidad de generación de calor (Rodríguez *et al.*, 2011).

1.4. Introducción a sistemas fluidizados

Como puede observarse, el uso de un reactor de lecho fijo en conjunto con los catalizadores basados en VO_x para la DHOE puede generar resultados interesantes. No obstante, sólo algunos investigadores han expandido el panorama considerado diferentes formas de contacto entre gas-sólidos o de configuraciones de reactor más allá del convencional lecho fijo (Ahchieva *et al.*, 2005; Al-Sherehy, 2002; G. Che-Galicia *et al.*, 2018; Coronas *et al.*, 1995; Darvishi *et al.*, 2013; Klose *et al.*, 2004; Quintana-Solórzano *et al.*, 2014; Valente *et al.*, 2014). Es por esto y como consecuencia inevitable de una continua búsqueda de mejoras para la descripción, rendimiento, operación y seguridad de este tipo de procesos que surge la idea de utilizar reactores de lecho fluidizado como unidades de procesamiento para este tipo de deshidrogenación catalítica. Y es que la fluidización es la operación de sistemas multifásicos por la cual sólidos finos son llevados a un estado cuyo comportamiento se atribuiría a un fluido, a partir de un flujo de gas o líquido permitiendo un contacto eficiente entre fases. Este método de contacto tiene un número inusual de características, y la ingeniería de fluidización está interesada en sacar provecho de este comportamiento. Esto se debe a las características deseables que un sistema como lo es un reactor de lecho fluidizado pueden ofrecer. Estas son resaltadas comparando su comportamiento en un reactor químico junto con otros factores (Kunii & Levenspiel, 1991). Entre las ventajas más importantes se tienen:

Ventajas:

- El flujo suave/liso cuasi-líquido de las partículas permite operaciones continuas controladas automáticamente con facilidad de manejo.
- El rápido mezclado de sólidos lleva a condiciones cercanas a la isothermicidad por todo el reactor, por lo tanto, la operación puede ser controlada de manera simple y segura.
- La circulación de sólidos entre dos lechos fluidizados hace posible el transporte de grandes cantidades de calor producidas o necesarias en reactores grandes.
- Es adecuado para operaciones a grande escala.
- Velocidad de transferencia de calor y masa entre el gas y las partículas son altas comparadas con otros modos de contacto.
- La velocidad de transferencia de calor entre un lecho fluidizado y un objeto inmerso es alta, por lo tanto, los intercambiadores de calor dentro de lechos fluidizados requieren áreas de contacto relativamente pequeñas.
- Sin embargo, este tipo de reactores, a su vez, cuentan con algunas limitaciones:

Desventajas:

- La dificultad de describir el flujo del gas, justo con su larga derivación del flujo pistón y el movimiento de los sólidos debido a las burbujas, representan un sistema de contacto ineficiente. Esto se vuelve especialmente serio a considerar cuando una alta conversión del reactante gaseoso es requerida.
- El rápido mezclado de sólidos en el lecho conduce a tiempos de residencia de sólidos no uniformes, dentro del reactor. Para un continuo tratamiento de sólidos esto da un producto no uniforme y bajas conversiones. Por otro lado, para tratamientos de lotes de sólidos este tipo de mezclado es de gran ayuda debido a que da un producto sólido uniforme. Para reacciones catalíticas el movimiento de las partículas porosas catalíticas, las cuales capturan y liberan moléculas del reactante gaseoso continuamente, contribuyen a un retro-mezclado de reactante gaseoso, reduciendo el rendimiento y desempeño.
- Sólidos friables son pulverizados y arrastrados por el gas; debido a esto deben ser reemplazados.
- La erosión de las tuberías y de los recipientes debido a la abrasión provocada por las partículas puede ser seria.
- Para operaciones no catalíticas a altas temperaturas la aglomeración de partículas finas pueden necesitar un decrecimiento en la temperatura de operación, reduciendo la velocidad de reacción considerablemente.

Debido a estas principales ventajas es que se ha decidido realizar el estudio de un reactor de lecho fluidizado para la DHOE. Aunado al uso de lecho fluidizado, y en vista que cuenta tanto con características atractivas, se busca limitar la influencia de las características negativas.

Derivados de estudios previos, algunos procesos industriales han implementado la distribución de alimentación a lo largo de la altura del reactor tales como: (i) la reducción de NO_x dentro de combustores fluidizados o lechos burbujeantes (Bramer, 1995), (ii) en la producción de acrilonitrilo a partir de una mezcla de amoníaco-propileno dentro de un reactor de lecho fluidizado (Kunii & Levenspiel, 1991), (iii) en la oxidación parcial de butano a anhídrido maleico en un reactor de lecho fluidizado con partículas catalíticas (Contractor & Sleight, 1988). Gracias a estos estudios previos en reactores de lecho fijo y los beneficios obtenidos a partir del uso de membranas para tener un mayor control de alimentación de la especie oxidante, y que esto, a su vez, resulte en un mejor control tanto de la reacción como de la temperatura y la explosividad es que se busca implementar este principio de alimentación distribuida.

Muchos procesos químicos involucran reacciones consecutivas donde el producto de interés es producido en alguna de las reacciones intermedias (e.g. DHO). Algunas posibilidades para incrementar el grado de selectividad, y como motivación para el estudio de estos sistemas, son: (i) separar el producto intermedio de la mezcla reactante o (ii) alterar

el perfil de concentraciones por la adición distribuida de alguna de las materias primas (Al-Sherehy *et al.*, 2005).

La mayoría de trabajos de investigación previos sobre reactores de DHOE se centran en el estudio, desarrollo y comparación de catalizadores (Al-Sherehy, 2002; Bakare *et al.*, 2015; Botella *et al.*, 2004; G. Che-Galicia *et al.*, 2018; Darvishi *et al.*, 2013; Elbadawi *et al.*, 2016; Mulla *et al.*, 2002; Quintana-Solórzano *et al.*, 2014; Sanfilippo, 2011), es por esto que, al tenerse ya resultados importantes con respecto a la cinética y uso de reactores de lecho fijo, el presente trabajo de investigación se centrará en el análisis y descripción de la operación de un reactor de lecho fluidizado, bajo la óptica comparativa en relación con resultados ya obtenidos para un reactor de lecho fijo con objeto de dilucidar si este sistema puede convertirse en una alternativa sobre los procesos convencionales.

Es importante recalcar la relevancia del lecho fluidizado pues este es el reactor de elección para reacciones en fase gas altamente exotérmicas, donde se tiene riesgo de explosión debido a posibles temperaturas fuera de control, incluyendo la posible sinterización de la partícula catalítica debido de las condiciones de operación derivando en un aumento de gastos en materia prima. Esto se debe que una de las bondades del reactor de lecho fluidizado es que su comportamiento puede considerarse como el de un reactor de tanque agitado ideal gracias al excelente mezclado que es derivado del movimiento cíclico tanto de las partículas sólidas como del gas a lo largo de todo el sistema, permitiendo así una distribución más uniforme de la temperatura (Al-Sherehy *et al.*, 2005).

1.5. Modelado de reactor de lecho fluidizado

Kunii & Levenspiel, (1968), presentan un modelo simple de tres regiones para describir el gas que fluye a través de un lecho fluidizado tomando en cuenta un tamaño uniforme de burbujas rodeadas de nubes y seguidas por una estela de sólidos con un intercambio ininterrumpido de gas entre las burbujas, la nube-estela y la emulsión. Es de gran importancia mencionar que la descripción de este modelo contiene un parámetro, tamaño efectivo de burbuja.

Thompson y col. propusieron en 1999 un modelo de reactor que representará reactores de lecho fluidizado operando a velocidades altas tales que se encuentren en un régimen turbulento. Este modelo conecta dos casos límites para asegurar una buena descripción

del sistema tanto si se opera en régimen burbujeante o turbulento a través del modelo de dos fases en lecho burbujeante con un comportamiento completamente de dos fases y con el modelo de un solo una fase homogénea con flujo axialmente disperso tipo flujo pistón. Dicho modelo fue probado y validado a través de la comparación de las simulaciones de un reactor de descomposición de ozono y los experimentos de un reactor a nivel laboratorio.

Abba y col. extienden en 2003 el logro alcanzado previamente sobre un modelo genérico que abarca regímenes de velocidad media-moderada hasta proponer un modelo que denominan Reactor de Lecho Fluidizado Genérico (GFBR), el cual cubre ampliamente el espectro de velocidades y condiciones de flujo que determina si el sistema opera desde un régimen burbujeante (velocidades bajas) hasta condiciones que favorecen a la fluidización rápida (velocidades altas) incluyendo los regímenes intermedios que pueden presentarse. Dicho modelo reconoce la existencia de dos fases con tres regiones: una fase densa y una diluida y el “freeboard” y para describir los comportamientos límites correspondientes a burbujeante completo, turbulento y fluidización rápida respectivamente se basaron en: (I) modelo de dos fases de lecho burbujeante de Grace extendido con dispersión para ambas fases; (ii) el modelo de flujo disperso para lecho turbulento a velocidades intermedias; y (iii) la versión generalizada del modelo de Breneton de núcleo-ánulo a velocidades altas. Este modelo aporta una buena predicción para variables hidrodinámicas, mientras que las predicciones sobre conversiones están en buena concordancia con datos experimentales disponibles siendo validado con dos reactores catalíticos industriales para la oxiclорación de etileno y la oxidación de naftaleno a anhídrido ftálico.

Es importante mencionar que el etileno, además de otras olefinas, es altamente reactivo comparando con el etano. Por este hecho es que sistemas de reacción en los que los tiempos de contacto son relativamente cortos (e.g. 2s-50s), como lo es la fluidización, y en mayor medida regímenes de fluidización a velocidades superficiales de gas altas, permitirían una disminución en el tiempo de reacción, evitando que el etileno producido se oxide parcial o totalmente para producir CO_x (Bakare *et al.*, 2015).

CAPÍTULO 2

2.1. Planteamiento del problema

2.1.1 Hipótesis

Un reactor de lecho fluidizado turbulento es una alternativa atractiva en cuanto a rendimientos y selectividades altas hacia el etileno mientras se mantiene bajas hacia gases de emisión, presentando mejores resultados contrastando con los reportados sobre un reactor de lecho fijo.

CAPÍTULO 3

3.1. Objetivos

3.1.1. Objetivo general

Describir el comportamiento de un proceso para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno sobre un catalizador multimetálico mediante el modelado y simulación de un reactor de lecho fluidizado turbulento con dimensiones industriales para dilucidar si ofrece una mejor alternativa para el proceso de la DHOE a través de la comparación de rendimientos y conversiones hacia el etileno obtenidos previamente para un reactor de lecho fijo.

3.1.2. Objetivos particulares

- Desarrollar un modelo que describa el comportamiento de un reactor de lecho fluidizado turbulento para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (DHOE).
- Evaluar el desempeño del reactor de lecho fluidizado turbulento para la DHOE con la comparación de estudios previos realizados sobre un reactor de lecho fijo, en condiciones de operación similares.
- Definir las condiciones de operación del reactor de lecho fluidizado turbulento en las cuales se alcancen elevados rendimientos hacia el etileno.

CAPÍTULO 4

4.1 Sistemas Fluidizados

A pesar de ser ampliamente utilizados en el ámbito industrial de reacciones catalíticas, los sistemas fluidizados no han sido completamente entendidos a nivel fenomenológico. Las interacciones fluido-sólido en dichos sistemas son complejas y dependen en gran medida de la hidrodinámica (e.g. velocidad del gas de fluidizado), ya que dependiendo de la velocidad del fluido de fluidizado el lecho entra en diferentes regímenes de fluidización; se han encontrado y estudiado diferentes regímenes, las características para determinar la presencia, entrada o salida a estos, entre los más aceptados: el lecho burbujeante, slugging, turbulento y fluidización rápida (Bai *et al.*, 1999; H. T. Bi & Grace, 1995; Knowlton, 2013; Kunii & Levenspiel, 1991; Leckner, 2017; Smolders & Baeyens, 2001; Yerushalmi & Cankurt, 1979).

Dependiendo de qué régimen de fluidización se esté operando las interacciones y características que ofrecen difieren; mientras se aumenta la velocidad superficial del fluido el movimiento de los sólidos se perturba aún más, ofreciendo un mayor y más eficiente mezclado, pero a su vez aumentando las fracciones vacías del lecho.

Si se opera en régimen burbujeante, la descripción del sistema debe incluir la presencia de la burbuja a través de la resistencia a la transferencia de masa y calor que aplica como una tercera fase (*i.e.* emulsión, burbuja, gas); términos más complejos como la coalescencia de las burbujas o una resistencia adicional ejercida por la estela y nube de la burbuja pueden incluirse, se indaga más sobre estos aspectos en temas posteriores, aunque el análisis de este régimen no se encuentra dentro del alcance de este proyecto. El régimen de flujo tipo slugging tiene un comportamiento parecido al flujo tapón, pero no es recomendable ya que presenta transferencia de masa y energía pobres, lo cual es perjudicial en la operación de reacciones donde un punto caliente puede presentar un peligro, no sólo en materia económica, sino de seguridad. Por otro lado, el lecho fluidizado turbulento tiene bastantes mejoras respecto a la transferencia de materia y de energía, eliminando la presencia de burbujas o minimizando su tamaño y volumen dentro del lecho debido al rápido movimiento del fluido y mezclado de sólidos, cómo se discute posteriormente en la sección 4.2.

Una metodología general es sugerida por (Knowlton, 2013), de modo que aplique desde la fase de desarrollo de nuevos procesos basados en el principio de la fluidización hasta el escalamiento de los mismos, la cual se enlista de manera siguiente:

- Determinar la cinética de la reacción.
- Seleccionar un modelo matemático y determinar el régimen de fluidización.
- Construir una planta piloto continua.
- Construir una planta de demostración o planta comercial.

De acuerdo al análisis de los sistemas catalíticos realizado en la *Sección 1.2*, se cuenta con una cinética de reacción bastante prometedora y que describe de manera satisfactoria el proceso de DHOE, consecuentemente, se optará por el uso de esta para la evaluación del sistema de reacción fluidizado. Es relevante mencionar que, actualmente, nos encontramos en un estado de evaluación de la tecnología. De inmediato, esto nos posiciona en el segundo peldaño de la metodología propuesta por (Knowlton, 2013) para el comienzo del desarrollo de proceso; tanto la distinción del régimen de fluidización en el que se operará, como la debida y correcta elección del modelo matemático que describa adecuadamente un sistema de lecho fluidizado para la DHOE. Por lo tanto, las características, condiciones y parámetros deben ser elegidos, a fin de lograr una propia selección de un modelo confiable.

A lo largo del desarrollo del conocimiento sobre sistemas fluidizados, dentro de la literatura es posible encontrar y englobar la descripción de estos dentro de dos categorías generales: (i) los que consideran velocidades superficiales de gasa bajas; (ii) y los que consideran velocidades bajas. Esto se debe a que, dependiendo si se opera con una u otra, el régimen de fluidización en el que el reactor opera cambiará, cómo se explica a continuación.

4.1.1. Descripción del sistema a través de la fluidización a velocidades de gas bajas

Como punto de partida en la investigación sobre el comportamiento fenomenológico de los sistemas fluidizados se consideraron aquellos que involucran velocidades superficiales de gas bajas. Varios tipos de modelos han sido desarrollados, entre los que figuran dos categorías: (i) los modelos de diseño; y (ii) los modelos hidrodinámicos. El modelo simple de dos fases es uno de tipo diseño que se basa en la teoría de lechos fluidizados de Toomey & Johnstone, (1952), donde se asume que la fluidización consiste en dos fases

reconocibles, *i.e.* la fase densa o emulsión, y la fase diluida o burbujas. La presencia de las burbujas se deriva de todo el flujo de gas excedente del necesario para alcanzar la velocidad de fluidización mínima. Dichas burbujas juegan un papel muy importante en lo que respecta a la descripción de la transferencia de calor y masa. El modelo de diseño (esquemáticamente representado en la Fig. 4.1) es usualmente usado para estimar el coeficiente de transferencia de masa entre las dos fases, inclusive los coeficientes de dispersión de sólidos.

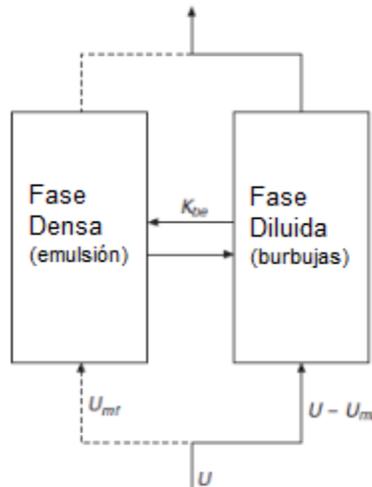


Figura 4. 1 Representación esquemática de la fenomenología más simple en la descripción de la fluidización como proceso (modelo de dos fases) Kunii & Levenspiel, (1991).

Para la mayoría de procesos que involucran reacciones catalíticas del tipo: $A \rightarrow B \rightarrow C$ donde B generalmente es el producto deseado, el retromezclado de sólidos y gas es perjudicial debido a que produce cantidades significativas del producto C. Debido a esto, un reactor de flujo pistón es preferido sobre uno de retromezclado (*i.e.* bien mezclado) o un reactor continuo de tanque agitado (RCTA). Una forma para distinguir entre un sistema de flujo pistón con uno de retromezclado es a través del número de Peclet (Pe), de forma que puede un proceso de este tipo puede ser discriminado, en primera instancia, de acuerdo a algunas características de operación, cómo lo muestra la Tabla 4.1:

Tabla 4.1 Factor para la distinción entre un RFP con uno de retromezclado

Para flujo pistón	$Pe_{ax} \rightarrow \infty$
Para flujo completamente retromezclado	$Pe_{ax} \rightarrow 0$

donde el número de Peclet es

$$Pe_{ax} = \frac{uD}{D_{ax}} \quad (4.1)$$

Por ésta razón, para obtener un mayor comportamiento tipo flujo pistón, el número de Peclet debe maximizarse en un lecho fluidizado para sistemas donde el comportamiento de retromezclado es desfavorable. Es por esto que se recomienda el uso de deflectores o sistemas con velocidades superficiales altas (e.g. régimen turbulento, fluidización turbulenta).

El modelo hidrodinámico (descrito esquemáticamente en la Fig. 4.2), por otra parte, tiene un mayor grado de complejidad al incluir tres fases previstas en su descripción para sistemas fluidizados: fase burbuja, fase emulsión y nube. Este incorpora los coeficientes de transferencia de masa entre cada una de las tres fases, que, sin lugar a duda, dificulta la manipulación y solución del modelo, sin embargo mejora considerablemente la descripción del sistema. De los exponentes más importantes correspondiente a este tipo de modelo se tiene el desarrollado por denominado modelo K-L. La integración de estas tres fases dentro del modelo es una tarea bastante compleja, lo cual, normalmente, conduce a al uso de simplificaciones donde solamente se tome en cuenta las contribuciones ofrecidas por la fase burbuja y la fase emulsión, estas consideraciones, aunque un tanto audaces, darán resultados satisfactorios (Knowlton, 2013).

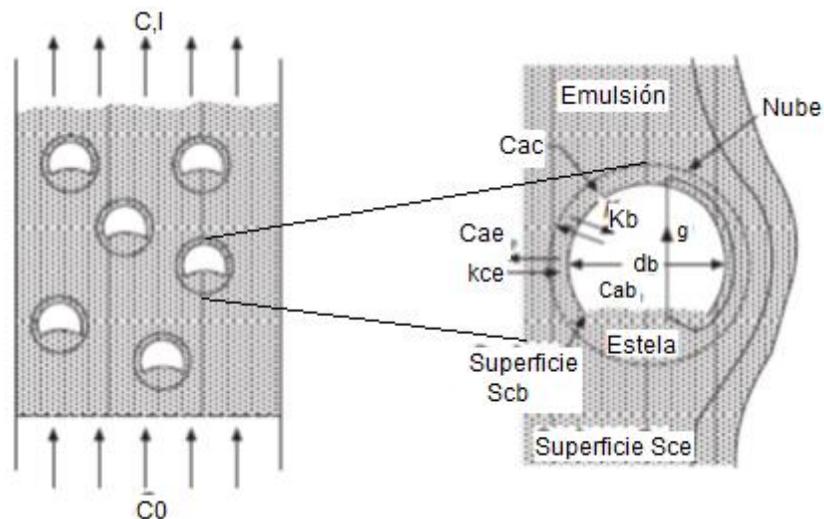


Figura 4.2 Representación esquemática de la fenomenología en un modelo hidrodinámico para la fluidización como proceso (modelo de tres fases).

Subsecuentemente, y como el paso lo sugiere, la elección del régimen de fluidización tiene en demasía la importancia para una correcta descripción del sistema. A través de la experiencia en el estudio de diferentes regímenes de fluidización, se ha encontrado en aquellos con velocidades de gas intersticial altas, como lo son el régimen turbulento o el lecho fluidizado circulante (también conocido como fluidización rápida), en conjunto con partículas Geldart del tipo A o B, la mejor opción (Knowlton, 2013). Esta aseveración se basa en que los lechos turbulentos y circulantes presentan mayores velocidades de transferencia de masa que las ofrecidas por el lecho burbujeante, lo cual no presentaría una limitante para la velocidad de reacción.

4.1.2. Sistemas fluidizados para procesos catalíticos afines a la DHOE. Velocidades de gas altas.

Para los modelos que utilizan y describen tanto los sólidos como el fluido como un continuo, utilizan correlaciones de coeficientes de arrastre para incorporar las interacciones entre estas fases, las cuales dependen de la velocidad local en las fases y de la fracción de sólidos (Hoef & Annaland, 2008).

Muchos de los procesos catalíticos industrialmente importantes (*e.g.* acrilonitrilo, anhídrido ftálico) operan entre los regímenes burbujeante-turbulento y turbulento-fluidización rápida (Grace, 2000; Rhodes, 1996; Smolders & Baeyens, 2001). Es por esto que un mejor entendimiento del régimen turbulento es importante.

4.1.2.1. Ventajas de la fluidización a velocidades altas

Un lecho fluidizado turbulento posee características compartidas con las vistas en los otros modelos para regímenes a velocidades bajas presentados, tomando del régimen burbujeante la dependencia de la conversión y selectividad con la resistencia de la transferencia de masa entre la fase burbuja y la fase densa; y con el régimen de fluidización rápida donde hay un relativamente rápido intercambio entre la región diluida y la región densa (Abba *et al.*, 2003).

La Tabla 4.2 enlista una serie de características de sistemas de fluidización en régimen turbulento relacionados a las partículas, efecto de ciertos fenómenos como el retromezclado y al tipo de transferencia de masa que pueden esperarse de estos tipos de sistemas fluidizados.

De las ventajas de la operación de fluidización en régimen de velocidad alta sobre las de velocidad baja se tiene que la primera, cómo lo es el régimen de fluidización turbulento, ofrecen: (i) coeficientes de transferencia de calor entre el lecho y las superficies sumergidas con valores máximos dentro de este régimen; (ii) rápido intercambio de gas entre la fase diluida y la fase densa minimizando bypass y promoviendo un contacto gas-sólido íntimo, (iii) presencia apenas perceptible de dispersión axial de gas y sólidos con retro-mezclado menos extenso; y (iv) uniformidad en temperatura (Grace, 1990). A continuación se muestra una tabla comparativa (véase Tabla 4.3) del desempeño general de un lecho fluidizado burbujeante y uno turbulento.

Tabla 4.2 Algunas características claves del régimen de fluidización turbulenta para la transferencia de masa (H. T. Bi & Grace, 1995)

Características	Fluidización Turbulenta
Intervalo de velocidad de gas	$u_c < u_g < u_{se}$
Fracción vacía promedio	$\varepsilon = 0.6 - 0.8$
Gradientes de partículas axiales	Altos
Gradientes de fracción vacía radiales	Moderados
Velocidad gas-sólido relativa	Baja
Retromezclado de partículas	Alto

De las observaciones más frecuentemente presentes en el régimen turbulento se tienen (Abdelgawad, 2013; Bai *et al.*, 1999; Grace, 2000; Knowlton, 2013; Kunii & Levenspiel, 1991; Rhodes, 1996; Thompson *et al.*, 1999):

- Fluctuaciones del diferencial de presión con alta frecuencia y baja amplitud; en consecuencia un decrecimiento de la homogeneidad.

- Flujo descrito visualmente en términos de vacíos ascendentes, o zonas diluidas, con estructuras periódicas o clúster.
- Transición al régimen es usualmente gradual.
- Importancia e influencia significativa de la escala del reactor con la transición del régimen turbulento sugiriendo que a mayor diámetro de recipiente menor es la velocidad de transición.
- Gradientes radiales prominentes con una marcada tendencia de sólidos a estar presentes en las paredes, mientras que el núcleo tiene una fracción de volumen de partículas menor.
- Influencia significativa en la distribución de tamaño de partículas.
- La presencia de tubos horizontales de intercambio de calor u otras superficies internas pueden desencadenar regiones locales de fluidización turbulenta que de otra manera operaría en algún régimen de velocidad baja-moderada (e.g. burbujeante o slugging).

Existen dos tipos de fluidización turbulenta (H. T. Bi & Grace, 1995):

- Tipo I: Partículas Geldart A con relativa transición brusca de burbujeante a turbulento con vacíos transitorios ascendentes en zigzag.
- Tipo II: Partículas Geldart B y D con intermitencia entre comportamiento tipo flujo slugging y fluidización rápida.

Tanto el lecho fluidizado turbulento como aquel operando en fluidización rápida son catalogados como lechos fluidizados de alta velocidad. Estos regímenes yacen fuera de los rangos del lecho burbujeante, sin embargo, conservan los elementos fundamentales con el estado fluidizado (e.g. uniformidad de temperatura a lo largo del lecho).

Dado que la frecuencia de intercambio de partículas en la superficie es afectada por la frecuencia de burbujas, el rompimiento de las burbujas afecta (el coeficiente de) transferencia de calor. En columnas/reactores pequeños, el crecimiento de las burbujas está limitado por las paredes de los mismos, mientras que en columnas/reactores más grandes las burbujas continúan creciendo de tal forma que los perfiles de (l coeficiente de) transferencia de masa continúan evolucionando, es decir, se mantiene en un estado constante de cambio. Cerca de las paredes, en ambos columnas/reactores, el coeficiente de transferencia de calor, h , alcanza un máximo cerca del comienzo del régimen turbulento.

Para partículas que caen en la frontera de la clasificación de Geldart del tipo A y B, dos mecanismos son posibles: (i) la frecuencia de intercambio de partículas incrementa en el régimen turbulento, pero la fracción vacía incrementa de igual manera; (ii) la frecuencia de intercambio de partículas no es afectada por la velocidad del gas en el régimen de fluidización turbulento, y el incremento en la fracción vacía tiene efecto despreciable sobre la transferencia de calor.

La Tabla 4.3 resume una serie de características principales sobre la naturaleza de los lechos más sobresalientes de ambos grupos: velocidades superficiales de gas bajas y altas, i.e. lecho burbujeante y lecho turbulento.

Tabla 4.3 Características comparativas entre régimen de fluidización: Burbujeante y Turbulento.

Características	Lecho Burbujeante	Lecho Turbulento
Naturaleza de flujo	Burbujas y fase emulsión	Fase diluida dispersa y fase densa
Retención de sólidos	0.5, disminuye con velocidad del gas	0.3-0.5, disminuye con velocidad del gas
Perfil axial de retención de sólidos	N/A	N/A
Perfil radial de fracción de sólidos	Uniforme	Ligeramente denso en región de pared
Retromezclado de gas (dispersión)	Alta	Despreciable (incluyendo baffles y geometría interna)
Mezclado radial de gas	Per=2-20	Per=2-20
Mezclado axial de sólidos	Agitación de burbuja	Muy bueno
Mezclado radial de sólidos	Bueno	Muy bueno
Contacto Gas-Sólido	Pobre	Bueno
Perfil de temperatura	Uniforme	Puede tener ligero gradiente axial
Transferencia de calor	Muy alto	Muy alto
Flujo de sólidos	Arrastre	Gran arrastre
Velocidad de gas (rendimiento)	Baja	Más alta
Distribución de tiempo de residencia	Amplio	Amplio

La concentración fraccional de sólidos promedio en el lecho burbujeante está cerca del 45% en volumen con un decaimiento brusco en la superficie, mientras que el régimen turbulento es caracterizado por una concentración de sólidos más pequeña, 25%, con un decaimiento suave en la region de “freeboard”.

De las características más atractivas del lecho fluidizado turbulento es su campo de temperatura uniforme. La conversión puede ser virtualmente mejorada en un régimen turbulento completamente desarrollado comparado con el régimen burbujeante. La operación en el régimen turbulento también asegura un contacto eficiente entre el oxígeno y el catalizador mientras se evade la formación de puntos calientes y la desactivación del catalizador mediante la sinterización. El objetivo en el uso de estructuras internas en un lecho turbulento no es el rompimiento de las burbujas, sino el limitar el retromezclado axial de gas y el promover el movimiento radial de gas y sólidos. Para reacciones selectivas en donde se requiera operación isotérmica con una conversión deseada que sea sensible al retromezclado, se debe tener un compromiso entre la operación isotérmica y el requerimiento de flujo pistón. El régimen turbulento puede ser adecuado para este compromiso. Esto se resume en la Tabla 4.4, donde se mencionan las características de sistemas fluidizados a diferentes regímenes (e.g. burbujeante y turbulento), procesos industriales operando en dichos regímenes, tamaño de partícula según la clasificación Geldart, fracciones vacías esperadas en dichos regímenes y velocidades de gas.

Tabla 4.4 Características claves de diferentes regímenes de fluidización, Grace (2000).

Régimen de Fluidización	Aplicaciones industriales	Grupo Geldart usual	Fracción Vacía promedio	Velocidad superficial de gas promedio
Burbujeante	Poliiolefinas, combustión.	B, D	0.45 a 0.65	0.1 a 0.8
Slugging	-	B, D	0.55 a 0.7	0.3 a 0.9
Turbulento	Acrilonitrilo, Oxidación, Anhídrido ftálico, regeneradores FCC, Fischer-Tropsch.	A,B	0.65 a 0.8	0.5 a 1.5
Fluidización Rápida	Combustión, calcinación.	B	0.9 a 0.97	2 a 6

4.1.2.2. Descripción del sistema fluidizado operado en régimen turbulento.

Dadas las ventajas que presentan los regímenes de fluidización a velocidades altas, discutidas anteriormente, diversos procesos de lechos fluidizados operan en régimen el régimen de fluidización turbulento. A pesar de esto, relativamente poco ha sido reportado sobre el desempeño y modelado de reactor de lecho fluidizado turbulento comparado con la información dispuesta sobre lechos burbujeantes o de fluidización rápida.

Dentro de los reactores de lecho fluidizado burbujeante (LFB), si la velocidad de circulación de sólidos es variada a una velocidad de gas dada, existirá un punto en el que la velocidad de circulación de sólidos se vuelve crítica, pues se presentará un cambio radical en el gradiente de concentración de sólidos en la parte baja del lecho. Mientras la velocidad aumenta dicho gradiente desaparecerá. Esta velocidad, u_{tr} , asigna la entrada del régimen de fluidización rápida (H. Bi & Fan, 1992), como lo muestra la Fig. 4.3.

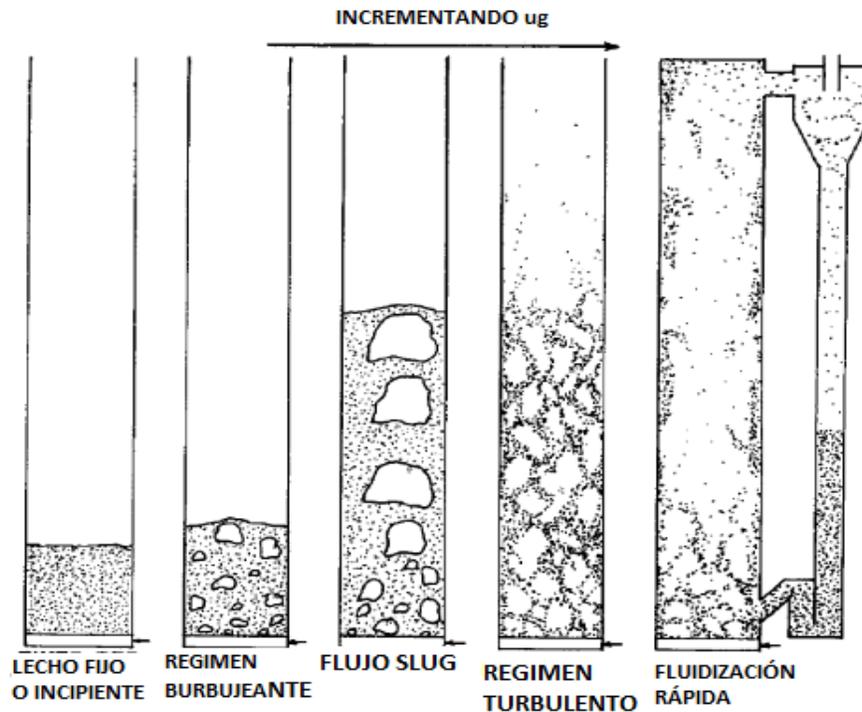


Figura 4.3 Regímenes de fluidización en función de la velocidad.

Basado en esto, diversos grupos han realizado estudios para determinar el punto de transición al régimen turbulento como la variación en las fluctuaciones de la presión con la velocidad el gas o como un método que incluye pruebas de capacitancia, fotografía de rayos X, entre otros. Mientras presentan tablas de diferentes de estos experimentos con variados

tipos de partícula (e.g. Geldart A, B, D, FCC) y distintas correlaciones donde relacionan el número de Reynolds con el número de Arquímedes a manera de señalar la velocidad de transición al régimen turbulento.

Cabe resaltar que diferentes estudios han sido realizados con el objeto de dilucidar qué materiales con qué características son opciones interesantes a ser considerados para operaciones de fluidización (Chandimal Bandara et al., 2017; Elbadawi et al., 2016; Yerushalmi & Cankurt, 1979).

Por último, señala que mientras se incrementa la velocidad del gas, la formación de slugs disminuye para partículas del tipo Geldart B. Así, la transición entre regímenes comienza por el burbujeante/slugging al régimen de fluidización rápida desviándose al régimen turbulento.

4.1.3. Modelos que describen lechos fluidizados en régimen turbulento.

Cuando se busca describir lechos fluidizados que operen en regímenes de velocidades altas hay cuatro estrategias que deben considerarse:

- Lecho tratado puramente por correlaciones empíricas (e.g. Botton *et al.*, 1995).
- Uso de un modelo simple de flujo pistón de una fase sugerido por Van Suraij (1972).
- Lecho modelado como una región de una sola fase con flujo pistón y flujo pistón con dispersión axial de gas (Edwards & Avidan, 1986).
- Elección de un modelo de dos fases con modificación en el tamaño efectivo de burbuja y/o transferencia de masa por la mejora en el contacto gas-sólido (Foka *et al.*, 1996).

Algunos modelos que describen el lecho fluidizado en régimen turbulento asumen un comportamiento pseudo-homogéneo (e.g. Flujo pistón unidimensional, y bidimensional) (Ebneyamini et al., 2020; Patent No. 177455, 1982; Romano et al., 2016), otros consideran flujo pistón con dispersión axial (Edwards & Avidan, 1986; Foka *et al.*, 1996) siendo esta última la aproximación más satisfactoria (Abba *et al.*, 2003).

Thompson y col. propusieron en 1999 un modelo de reactor que representara reactores de lecho fluidizado que operen a velocidades altas tales que se encuentren en un régimen turbulento. Este modelo conecta dos casos límites para asegurar una buena descripción del sistema tanto si se opera en régimen burbujeante o turbulento a través del modelo de dos fases en lecho burbujeante con un comportamiento completamente de dos fases y con

el modelo de un solo una fase homogénea con flujo axialmente disperso tipo flujo pistón. Dicho modelo fue probado y validado a través de la comparación de las simulaciones de un reactor de descomposición de ozono y los experimentos de un reactor a nivel laboratorio.

Abba y col. extienden en 2003 el logro alcanzado previamente sobre un modelo genérico que abarca regímenes de velocidad media-moderada hasta proponer un modelo que denominan Reactor de Lecho Fluidizado Genérico (GFBR), el cual cubre ampliamente el espectro de velocidades y condiciones de flujo que determina si el sistema opera desde un régimen burbujeante (velocidades bajas) hasta condiciones que favorecen a la fluidización rápida (*i.e.* velocidades altas) incluyendo los regímenes intermedios que pueden presentarse. Dicho modelo reconoce la existencia de dos fases con tres regiones: una fase densa y una diluida y el “freeboard” y para describir los comportamientos límites correspondientes a burbujeante completo, turbulento y fluidización rápida respectivamente se basaron en: (I) modelo de dos fases de lecho burbujeante de Grace extendido con dispersión para ambas fases; (ii) el modelo de flujo disperso para lecho turbulento a velocidades intermedias; y (iii) la versión generalizada del modelo de Breneton de núcleo-ánulo a velocidades altas. Este modelo aporta una buena predicción para variables hidrodinámicas, mientras que las predicciones sobre conversiones están en buena concordancia con datos experimentales disponibles siendo validado con dos reactores catalíticos industriales para la oxiclорación de etileno y la oxidación de naftaleno a anhídrido ftálico.

Chaouki y col. llevan a cabo en 1999 la simulación de un reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) para la síntesis de etileno a partir de la oxidación catalítica de gas natural a partir del uso de un modelo de dos fases. La distribución de gas en ambas fases fue estimada mediante una función de distribución de probabilidad de las fluctuaciones de la fracción vacía local en el lecho con los objetivos de: (i) establecer un método para cuantificar la distribución emulsión-burbuja en el LFT mediante mediciones de la fracción vacía local obtenida con técnicas de prueba de capacitancia, (ii) obtener una correlación para la fracción vacía de ambas fases en regímenes burbujeante y turbulento, considerando efectos radiales.

$$\varepsilon_m = \varepsilon_e + \varepsilon_b \quad (4.2)$$

Siendo ε_m la fracción vacía promedio, la fracción vacía de la fase emulsión con una reacción de orden cero:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{mf} + k_e (u_g - u_{mf}) \quad (4.3)$$

Y para la fracción vacía de la burbuja el equivalente con un modelo cinético de primer orden:

$$\varepsilon_b = \varepsilon_{b\infty} \left(1 - \exp(-k_b (u_g - u_{mf})) \right) \quad (4.4)$$

La Tabla 4.5 menciona los valores de parámetros y propiedades utilizadas por Chaouki et al. (1999), para un modelo que considera emulsión y fase burbuja en un lecho fluidizado turbulento.

Tabla 4.5 Propiedades y parámetros utilizados por Chaouki et al. (1999)

Propiedades características	Magnitud
k_e [s/m]	0.1
k_b [s/m]	10.3
$\varepsilon_{b\infty}$ [1]	0.25
u_{mf} [m/s]	0.07

4.1.3.1 El modelo de dos fases

Este modelo es quizá el parte aguas del que los subsecuentes modelos para la descripción de este tipo de sistemas multifásicos fueron basados. Su variante general fue propuesta por May (1959), y el cual describe al flujo de gas alimentado al reactor como un flujo de gas a través de dos regiones macroscópicas: la fase diluida o burbuja y la fase densa o emulsión, teniendo presente el intercambio de gas entre dichas fases.

Es posible ignorar los cambios de temperatura en el LFT debido a la operación isoterma. De igual manera, los cambios de volumen por la reacción fueron despreciados (reactantes

diluidos en el sistema) y los parámetros físicos en la dirección axial fueron considerados constantes y cuyas principales suposiciones que aplican a las fases son:

- Flujo de gas unidimensional a través de las dos fases.
- Para reactores LFT
 - Patrón del tipo flujo pistón en la fase burbuja.
 - Modelo de flujo pistón dispersivo para fase emulsión.
 - Mezcla completa para sólidos (RCTA).
- Reacción homogénea en ambas fases.

Con las suposiciones previas, proponen un modelo adimensional donde aparecen términos como el número de Peclet en la fase emulsión y un variable que relaciona el coeficiente de transferencia de masa con el transporte convectivo en cada fase.

Chaouki y col. evaluaron y simularon en 1999 un reactor de lecho fluidizado turbulento para la síntesis de etileno, caracterizado por el uso de partículas catalíticas de MgO resaltando dos zonas importantes: (i) una zona de densidad de sólidos altas; y (ii) una zona diluida, equivalente a los modelos para régimen de fluidización burbujeante donde la presencia de burbujas produce zonas con escasa cantidad de sólidos, dirigiendo el análisis estos sistemas a ser hechos bajo la óptica de modelos tales como: el modelo de dos fases propuesto por May (1959), flujo pistón disperso axialmente, flujo pistón con dispersión de dos fases, modelos de flujo pistón y tanques de agitación continua. Encontró que dentro de estos modelos, el que mejor reproduce la tendencia de los resultados experimentales es aquel que involucra el fenómeno de dispersión, sin embargo, el modelo de tanques de agitación continúa muestra ser una aproximación interesante para describir este tipo de sistemas.

Romano y col. simularon en 2016 la operación de un lecho fluidizado para la oxidación parcial de n-butano a anhídrido maleico en un reactor a escala industrial en régimen turbulento utilizando partículas de catalizador $(VO)_2P_2O_7$. El modelo utilizado fue elegido según la configuración del reactor industrial, la cual sugiere asumir comportamiento de flujo pistón para la fase gas, debido a la permanente presencia de estructuras internas (e.g. tubos de intercambiador de calor y baffles), mezclado perfecto para la fase sólida, según mediciones de temperatura del lecho denso uniformes y, respecto a la región superior de baja densidad o “freeboard”, se describe como flujo pistón tanto el gas como los sólidos arrastrados. Otras suposiciones importantes fueron la uniformidad de temperatura a lo largo de todo el reactor debido al mezclado, movimiento y choque de partículas, diferencias de temperatura entre las fases sólido y gas son despreciables, completa separación del

catalizador con el producto a través del ciclón y un decaimiento de la temperatura a lo largo del “freeboard”. Las predicciones develadas por el modelo fueron comparadas con datos experimentales obtenidos directamente a la salida del reactor.

Jian Chang y col. desarrollaron en 2016 un estudio hidrodinámico con modelado CFD para la descripción de un reactor de lecho fluidizado turbulento de dimensiones industriales con partículas tipo FCC, donde consideran las meso-estructuras de clústeres de partículas y el efecto de las temperaturas del reactor. Dicha descripción consta de un modelo de arrastre gas-sólido basado en el diámetro equivalente de los clústeres de partículas. El sistema simulado fue un regenerador de lecho fluidizado turbulento industrial para partículas FCC que está operando actualmente en China. Para validar los datos obtenidos de la simulación, en conjunto con los datos experimentales del reactor antes mencionado, realizaron la comparación con varios tipos de modelos de arrastre (*i.e.*, Gidaspow, Syamlal-O’Brien, Schiller-Newmann y el modelo de arrastre EMMS) (Bai *et al.*, 1999; Hoef & Annaland, 2008; Knowlton, 2013; Yao *et al.*, 2014). En el Apéndice A, Tabla A.1, se enlista una serie de modelos comúnmente utilizados para la descripción de sistemas de fluidización a velocidades rápidas.

4.2. Selección del modelo para un reactor de lecho fluidizado con escalas industriales

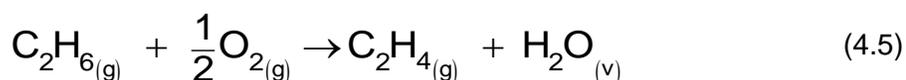
4.2.1. Modelo cinético

Para la descripción y desempeño de sistemas catalíticos, ya sea en sistemas donde sólo se evalúe el comportamiento de un catalizador; o sea un paso más adelante a la hora de valorar el diseño de algún reactor catalítico a escala diseño de procesos, es necesario un modelo cinético que permita describir mediante un mecanismo de reacción la dinámica de la misma. Dichos modelos pueden ir desde descripciones esenciales con un punto de vista macroscópico hasta aquellos que incluyen una gran parte de los pasos elementales que caractericen a la reacción desde un punto de vista micro-cinético.

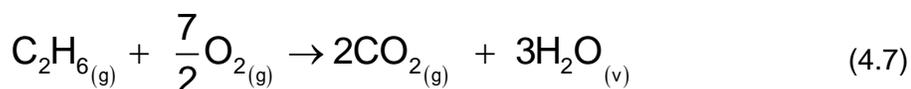
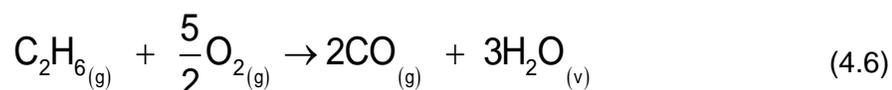
Si bien, para un mejor entendimiento de lo que está sucediendo en alguna reacción o inclusive para la optimización de un catalizador, donde no sólo se busca aumentar el rendimiento de la reacción sino también disminuir la selectividad hacia productos no

deseados o para acotar sólo a la obtención de un producto intermedio de interés como lo es en el caso de la DHO, es necesario hacerlo desde una óptica micro-cinética, para propósitos de diseño de procesos un punto de vista macro-cinético puede ser suficiente. Como principales exponentes de estos modelos cinéticos se encuentran los de tipo *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* (LHHW), *Eley-Rideal* (ER), Mars van Krevelen (MvK) (Gamaliel Che-Galicia, 2016; Ilda, 2013)

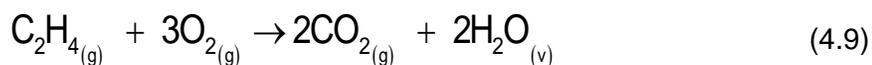
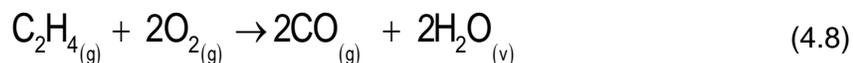
Habiendo discutido anteriormente la variedad de catalizadores que benefician a la DHOE en términos de la energía de activación, temperatura de reacción y desempeño en cuanto a la conversión de etano y oxígeno y a la selectividad hacia el etileno, los catalizadores de óxido multimetálico con base Vanadio resaltan por encima de los demás. Sin embargo, aunque aún no se cuente con una descripción a escala elemental del proceso de DHOE, a partir de resultados experimentales se tiene mecanismo macro-cinético ampliamente aceptado; donde el etileno se produce a partir de la deshidrogenación oxidativa catalítica de etano:



Hay oxidación parcial y total de etano a CO_x:



Y la consecuente oxidación del etileno para formar CO_x:



4.2.1.1. Formalismo macrocinético Eley-Rideal

A partir del conjunto mecanístico presentado en la sección 4.2.1, y con base en el análisis realizado por Gamaliel Che-Galicia et al., (2015), se presenta un modelo de reacción que reproduce satisfactoriamente datos experimentales para la DHOE fundado en el formalismo

de ER. Dicho mecanismo sugiere que sólo la molécula de oxígeno es adsorbida sobre la superficie del catalizador, a diferencia de la molécula de etano que sin ser adsorbida reacciona en la fase gas. El modelo presentado se define con los siguientes enfoques: (i) sólo existe un tipo de sitios activos; (ii) los únicos compuestos adsorbidos en los sitios activos son el oxígeno y el agua; (iii) la adsorción de oxígeno es disociativa (paso A) (*i.e.* formación de un intermedio donde lo que controla a la velocidad de reacción es la rotura del enlace, entropía de activación es positiva) , mientras que la adsorción de agua es asociativa (paso B) (*i.e.* el paso controlante es la formación del enlace y la entropía de activación es negativa); (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 (*i.e.* la reacciones superficiales son los pasos controlantes y los pasos de adsorción y desorción están en cuasi-equilibrio). Cabe resaltar que dicho análisis no sólo se centró en el estudio este modelo cinético en particular, sino más bien se construyeron diferentes modelos a partir de cinco formalismos diferentes entre los cuales destacó el de tipo ER, exhibiendo una mejor capacidad de reproducir los datos experimentales (véase Tabla 4.6).

Tabla 4.6 Mecanismo de reacción y ciclo catalítico considerados para el modelo ER (Gamaliel, 2017)

Paso	Reacción
A	$O_{2(g)} + 2S \rightleftharpoons 2O-S$
1	$C_2H_{6(g)} + O-S \rightarrow C_2H_{4(g)} + H_2O-S$
2	$C_2H_{6(g)} + 7O-S \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(v)} + 4S$
3	$C_2H_{6(g)} + 5O-S \rightarrow 2CO_{(g)} + 3H_2O-S + 2S$
4	$C_2H_{4(g)} + 6O-S \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O-S + 4S$
5	$C_2H_{4(g)} + 4O-S \rightarrow 2CO_{(g)} + 2H_2O-S + 2S$
B	$H_2O-S \rightleftharpoons H_2O_{(v)} + S$

De acuerdo al mecanismo de reacción propuesto en la Tabla 4.6, las expresiones de velocidad de reacción (r_i) están dadas por las Ecs. ((4.10)-(4.14)) siguientes:

$$r_1 = k_1 (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2} p_{C_2H_6} \theta_* \quad (4.10)$$

$$r_2 = k_2 (K_{O_2} p_{O_2})^{m_2/2} p_{C_2H_6} \theta_*^{m_2} \quad (4.11)$$

$$r_3 = k_3 (K_{O_2} p_{O_2})^{m_3/2} p_{C_2H_6} \theta_*^{m_3} \quad (4.12)$$

$$r_4 = k_4 (K_{O_2} p_{O_2})^{m_4/2} p_{C_2H_4} \theta_*^{m_4} \quad (4.13)$$

$$r_5 = k_5 (K_{O_2} p_{O_2})^{m_5/2} p_{C_2H_4} \theta_*^{m_5} \quad (4.14)$$

Cada expresión cuenta con su propia constante cinética, las concentraciones de los reactantes en fase gas, una constante de adsorción para el oxígeno que interactúa con el etano y etileno, el orden de la reacción relacionado con la presión parcial de la fase gas y la fracción de sitios activos disponibles.

La fracción de sitios activos disponibles está relacionada con la presencia tanto de oxígeno como de agua adsorbidos, de modo que la fracción de sitios ocupados por cada componente se define como el número de sitios ocupados por esa misma especie en relación con el número total de sitios disponibles, es decir:

$$\theta_{O_2} = (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2} \theta_* \quad (4.15)$$

$$\theta_{H_2O} = K_{H_2O} p_{H_2O} \theta_* \quad (4.16)$$

De modo que un balance global de la fracción de sitios está dado por la Ec. (4.17):

$$\theta_* + \theta_{O_2} + \theta_{H_2O} = 1 \quad (4.17)$$

Dando así la fracción de sitios activos disponibles, definido por la Ec. (4.18)

$$\theta_* = \frac{1}{1 + (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (4.18)$$

Finalmente, la combinación de las velocidades de reacción de cada paso involucrado da como resultado la velocidad de reacción global para cada componente n , expresada en la Ec. siguiente:

$$R_i = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j \quad (4.19)$$

donde ν_{ij} , es el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j hasta un número definido de reacciones NR . Así, las tasas de reacción global para cada elemento están dadas en las Ecs. ((4.20)-(4.26)):

$$R_{C_2H_6} = -(r_1 + r_2 + r_3) \quad (4.20)$$

$$R_{O_2} = -(r_1 + 7r_2 + 5r_3 + 6r_4 + 4r_5) \quad (4.21)$$

$$R_{N_2} = 0 \quad (4.22)$$

$$R_{C_2H_4} = r_1 - r_4 - r_5 \quad (4.23)$$

$$R_{H_2O} = r_1 + 3(r_2 + r_3) + 2(r_4 + r_5) \quad (4.24)$$

$$R_{CO} = 2(r_3 + r_5) \quad (4.25)$$

$$R_{CO_2} = 2(r_2 + r_4) \quad (4.26)$$

4.2.2. Parámetros cinéticos y de adsorción

La estimación de parámetros fue realizada por Gamaliel Che-Galicia et al., (2014) utilizando la minimización de una función objetivo, siendo esta una suma residual de los cuadrados de todas las especies que están involucradas en el mecanismo cinético global expuesto en las expresiones de la Tabla 4.6. Dicha función relaciona los flujos molares observados experimentalmente en la evaluación de un sistema catalítico empleando un catalizador de óxido multimetálico con presencia de Mo, V, Te y Nb; los flujos calculados por un modelo de reactor en estado estacionario sin gradientes de temperatura o presión; y un factor de peso que implica la influencia de respuesta de cada variable. Los flujos

molares para cada especie fueron obtenidos a partir de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) a través de la subrutina VODE, los cuales se encuentran en el Apéndice E. Es importante mencionar que la estimación de parámetros involucra argumentos estadísticos. Para el cálculo de los parámetros correspondientes a la constante cinética, a partir de la ecuación de Arrhenius en su forma reparametrizada, la Ec. (4.27) fue utilizada:

$$k_i = \exp \left[A_i' - \frac{E_{A,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (4.27)$$

donde, para la reacción i , A_i' es el logaritmo natural del factor pre-exponencial, $E_{A,i}$ es la energía de activación, T es la temperatura de la reacción y T^* es la temperatura de reacción promedio; cuyos valores para el caso analizado en este trabajo se enlistan en la Tabla 4.7. En cuanto a los parámetros de adsorción, la expresión de Van't Hoff reparametrizada es obtenida la expresión de la Ec. (4.28):

$$K_n = \exp \left[\frac{\Delta S_n^0}{R} - \frac{\Delta H_n^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (4.28)$$

donde ΔS_n^0 es la entropía estándar de adsorción del componente n , ΔH_n^0 es la entalpía estándar de adsorción del componente n y R es la constante universal de los gases. Los valores de dichos parámetros se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.7 Valores de los parámetros cinéticos del modelo ER para la DHOE sobre el catalizador MoVTenbO

Reacción, i	Parámetro		
	A_i' [mol/kg h]	$E_{A,i}$ [kJ/mol]	m_i [1]
1	5.5	90.5	1
2	0.686	165	0.922
3	1.58	150	0.906
4	2.6	139	1.23
5	0.787	132	0.905

Tabla 4.8 Valores de los parámetros de adsorción del modelo ER para la DHOE sobre el catalizador MoVTaNbO

Parámetro	Componente, n	
	O ₂	H ₂ O
$\Delta S^\circ n$ [kJ/mol K]	-0.215	-0.042
$\Delta H^\circ n$ [kJ/mol]	-45.6	-128

4.2.3. Modelo de reactor de lecho fluidizado para la deshidrogenación oxidativa de etano con dimensiones industriales

En el presente, el diseño y escalamiento de reactores tales como los utilizados industrialmente como los regeneradores FCC de dimensiones de entre 14 m de altura y 6 m de diámetro, son procesos completamente empíricos, ofreciendo una limitada visión de los mecanismos y fundamentos sobre las interacciones gas-sólidos que en tales escalas se ven. De los fenómenos que se pueden observar se tienen: los llamados interacciones efectivas gas-partícula relacionadas a las interacciones interfaciales (fuerzas de arrastre) y las interacciones partícula-partícula (fuerzas de colisión) estas últimas siendo no del todo entendidas (Hoef & Annaland, 2008; Kuipers & Swaaij, 1998). Por esta razón es que experimentos y pruebas a escala piloto han sido realizados, las cuales consumen tiempo y son actividades caras. Por este motivo, y como ayuda en el entendimiento de diseño de procesos que involucren reactores de lecho fluidizado, las simulaciones pueden ser claramente una herramienta útil y poderosa. Para la predicción del comportamiento de un reactor catalítico de lecho fluidizado se tienen diferentes enfoques (véase Tabla A.1) , debido a lo relativamente nuevo de la tecnología, y aunque el fenómeno de la fluidización involucra, en general, tres fases (*i.e.* la fase sólida, la fase gas, y la fase burbuja) que dependen tanto de factores operacionales (*e.g.* velocidad superficial del gas, tamaño y dimensiones del recipiente), como de propiedades físicas de los materiales (*e.g.* densidad y tamaño de partícula , densidad y viscosidad del gas) acotarían la elección del modelo dentro de las especificaciones antes mencionadas. Sin embargo, la manipulación de estas condiciones ofrece la posibilidad de seleccionar uno u otro modelo, incluyendo aquellos que, pudiendo ser considerados simplistas o ideales, reproducen fielmente resultados experimentales y describen de manera efectiva el comportamiento de reactores industriales (Mostoufi *et al.*, 2001; Romano *et al.*, 2016). Un ejemplo claro de esta dependencia es

cuando se trabaja a velocidades superficiales de gas relativamente bajas, aquellas por encima de la velocidad mínima de fluidización, donde el régimen de fluidización es burbujeante y la presencia de las burbujas se acentúa de tal manera que se consideran como una resistencia a la transferencia de masa, por lo que su influencia debe ser incluida dentro del modelo; o donde la contribución del efecto de la velocidad de ascenso de las burbujas y el descenso de las partículas debe ser tomado en cuenta, tal es el caso del modelo de Kunii y Levenspiel (K-L) (Bai *et al.*, 1999; Kunii & Levenspiel, 1968, 1991).

4.2.3.1. Configuración del reactor para la operación en régimen turbulento

Para establecer la cantidad de catalizador dentro del reactor, primero se determinó la velocidad superficial del gas y la altura del recipiente de manera que aseguraran un régimen turbulento y que no haya un arrastre de sólidos fuera del reactor de manera tal que la cantidad de catalizador disminuya con el paso del tiempo, es decir, se busca que el reactor tenga de altura mínima aquella que equipare a la “Transport Disengagement Height” (TDH) (Abdelgawad, 2013; Cahyadi *et al.*, 2015; Kunii & Levenspiel, 1991). Para la determinación de ambos parámetros, es poderante definir la partícula catalítica que se utilizará, así como sus propiedades físicas (*e.g.* densidad, diámetro de partícula, esfericidad, etc.). Debido a que aún no se cuenta con un material definido y diseñado para la DHOE en sistemas fluidizados a escala industrial, este proyecto tomará en cuenta diversos estudios relacionados, no sólo a la fluidización, sino al material activo (*i.e.* OMM: MoVTenbO) de la partícula (G. Che-Galicia *et al.*, 2018) y el soporte sobre el cual será depositado.

La partícula sobre la cual el material activo es considerado soportado, fue seleccionada de tal forma que se asegure no sólo un régimen de fluidización turbulento de acuerdo a correlaciones y estudios realizados con base en la clasificación Geldart de partículas, sino que sea, de hecho, fluidizable. Diversos estudios se han llevado a cabo respecto al análisis de partículas de distintas densidades, tamaños de partícula e inclusive considerando geometrías diferentes a las esféricas, tales como: (Chandimal Bandara *et al.*, 2017; Elbadawi *et al.*, 2016; Kruggel-Emden & Vollmari, 2016), cabe mencionar que en el presente, las partículas fueron consideradas tener una esfericidad cercana a la unidad.

Es importante resaltar que dependiendo de la partícula seleccionada, el desempeño del reactor, reflejado en rendimientos hacia productos de interés (*i.e.* etileno), se ve afectado, por lo que en este trabajo el soporte del catalizador fue considerado tener las características de un catalizador industrial patentado de óxidos mixtos de vanadio y molibdeno, cuya

densidad es $\rho_p = 2450 \text{ kg}_p / \text{m}_p^3$ con diámetro de partícula promedio $d_p = 97 \mu\text{m}$, siendo un material fluidizable y cuyo tamaño de partícula sea tal que las limitaciones a la transferencia de masa interna sean despreciadas (Al-Sherehy *et al.*, 2005; Thorsteinson *et al.*, 1978b). De igual manera, las características de la partícula, respecto al material catalítico, o fase activa, fueron estimadas de acuerdo a las implementaciones y consideraciones reportadas por (Che-Galicia *et al.*, 2015). Sin embargo, dado que esta partícula fue seleccionada teniendo en cuenta las necesidades de operación de un reactor de lecho fijo, se tomó en cuenta la relación de material activo por cantidad de soporte, de modo que el sistema catalítico considerado para el lecho fluidizado trabaje bajo condiciones comparables, en cuanto a material activo se refiere. Para ver esta relación, dirijase al Apéndice B.

La magnitud de la velocidad superficial del gas será delimitada dentro de un intervalo que opere en un régimen de fluidización turbulento tipo I, a través de la correlación de Ko (Cahyadi *et al.*, 2015; Chang-Kuk, 2012). De acuerdo a esta velocidad, debe considerarse una cierta altura del recipiente, esta altura se define como TDH:

$$\text{TDH} = 5.66 \left[\frac{Fr_p \rho_g}{Re_p (\rho_p - \rho_g)} \right]^{0.23} \quad (4.29)$$

para los números adimensionales consúltese el apéndice C.

En la Tabla 4.9 se presentan los principales parámetros y condiciones de operación utilizadas para la simulaciones del modelo de reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento para la DHOE a escala industrial (D. Fan *et al.*, 2013; Mostoufi *et al.*, 2001; Romano *et al.*, 2016; Sanfilippo, 2011; Schneiderbauer *et al.*, 2015; Werther & Hartge, 2004).

El modelo del reactor de lecho fluidizado está sujeto a las características de aquel que opera en régimen turbulento y cuya configuración, dividiendo el lecho fluidizado en lecho denso y “freeboard”, alude a describir la fase gas con comportamiento de flujo pistón debido a la disposición de las estructuras dentro del reactor (e.g. tubos de intercambio de calor, baffles), y como perfecto mezclado para la fase sólida. Por otro lado, para el “freeboard” encima del lecho denso, tanto el gas como los sólidos arrastrados son descritos por comportamiento de flujo pistón. La configuración del sistema de intercambio de calor se consideró como aquella propuesta por Kobayashi *et al.*, (2010) para un reactor de lecho fluidizado, donde incluyen dos ramales de tubos de intercambio por los cuales se hace

pasar agua presurizada, concluyendo que la temperatura a lo largo del lecho tiene una diferencia significativa de ca. 2 °C, pudiendo ser considerado como isotérmico. El cálculo de la masa de agua necesaria para un caso particular dentro del presente es descrito en el Apéndice C.

Tabla 4.9 Dimensiones del reactor, de la partícula catalítica, parámetros y condiciones de operación utilizados en la simulaciones del modelo del reactor.

Lecho Fluidizado	Lecho denso	“freeboard”
Característica	Magnitud	
Longitud del reactor, L_f [m _r]	2.4	3.6
Diámetro del reactor, d_t [m _r]	3	
Diámetro de partícula, d_p [m _p]	0.000097	
Fracción vacía, ϵ_f [m _g ³ /m _r ³]	0.86-0.9	0.96-0.98
Masa de catalizador activa, m_{act} [kg _{cat}]	18-24	4.9876
Condiciones de operación		
Presión, P [atm]	1	
Temperatura del enfriante, T_b [°C]	200	
Temperatura de alimentación, T_o [°C]	400	
Reynolds de partícula, Re_p [1]	1.78	
Velocidad de gas superficial u_g [m/s]	0.9-1.3	
Concentración de etano alimentación [%mol]	1-40	
Concentración de oxígeno alimentación [%mol]	7	

4.2.3.3. Ecuaciones de conservación

Para la descripción del reactor y construcción del modelo, las siguientes suposiciones son adoptadas:

- El reactor se considera operando en estado estacionario debido tanto a la mínima desactivación que la fase activa del catalizador sufre o a las constantes condiciones de operación como al retorno de sólidos y altura del reactor igual o mayor a TDH.
- Se considera la presencia de dos fases: (i) fase sólida; y (ii) fase gas, dentro de ambos lechos: a) lecho denso; y b) "freeboard".
- Comportamiento tipo flujo pistón para la fase gas y perfecto mezclado para los sólidos dentro del lecho denso.
- Comportamiento tipo flujo pistón tanto para la fase sólida como para la fase gas, dentro del "freeboard".
- La presencia interna del sistema de intercambio de calor, el régimen de fluidización en el que se opera y las dimensiones del reactor propician un movimiento de mezclado cíclico de las partículas a lo largo de todo el equipo, generando un inmediato contacto del gas de alimentación con partículas provenientes de los límites del reactor.
- Temperatura uniforme dentro del lecho debido a una alta transferencia de calor (ver Apéndice C), catalizador eficiente, y al sistema y arreglo de intercambio de calor interno.
- Diferencias de temperaturas entre sólidos y gas despreciables.
- El efecto de los gradientes de presión, generado solamente por el peso de las partículas, es despreciable.
- Completa separación y recuperación de sólidos a partir de los gases producto dentro del ciclón.
- Desactivación, atrición y sinterizado del catalizador son despreciables.
- La partícula catalítica se compone de un núcleo de material fluidizable con la fase activa del catalizador MoVTenbO soportada sobre esta, por lo que la reacción sólo se da en la superficie y no hay difusión en la misma.

El balance de moles queda definido de la siguiente manera:

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho_{b,f} \times S \times \sum_{j=1}^7 \nu_{ij} r_j \quad (4.30)$$

donde el subíndice i denota el componente del gas, sea reactante o producto, que reacciona en la reacción con el subíndice j . Para el flujo de gas F_i son incluidos los 7 gases incluyendo al componente inerte, nitrógeno, y donde la densidad de fase activa del lecho está definido por $\rho_{b,f} = \rho_{p,f} (1 - \epsilon_f)$. Entonces, las condiciones de frontera están sujetas a las condiciones de entrada al reactor, por lo que:

$$F_i = F_{i0} \quad \text{para } z = 0 \quad (4.31)$$

El flujo molar es evaluado con como función de la altura del lecho a través de la ley de gases ideales:

$$u_g = F_{\text{tot}} RT / PS \quad (4.32)$$

donde $F_{\text{tot}} = F_i / y_i$. La Ec. (4.32) se expande tal que:

$$F_{\text{Tot}} \frac{dy_i}{dz} = \frac{u_g SP}{RT} \frac{dy_i}{dz} = \rho_{b,f} \times S \times \sum_{j=1}^7 \nu_{ij} r_j \quad (4.33)$$

El balance de moles en términos de la velocidad de reacción global definida en la Ec. (4.19) queda reducido a la Ec. (4.34) y la Fig. 4.4 esquematiza el reactor de lecho fluidizado turbulento.

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{\rho_{b,f}}{u_g} \frac{RT}{P} \times R_i \quad (4.34)$$

Las velocidades de reacción fueron adecuadas respecto a las unidades para poder ser incluidas por las dimensiones, dentro de la Ec. (4.34). A continuación se muestra la tabla

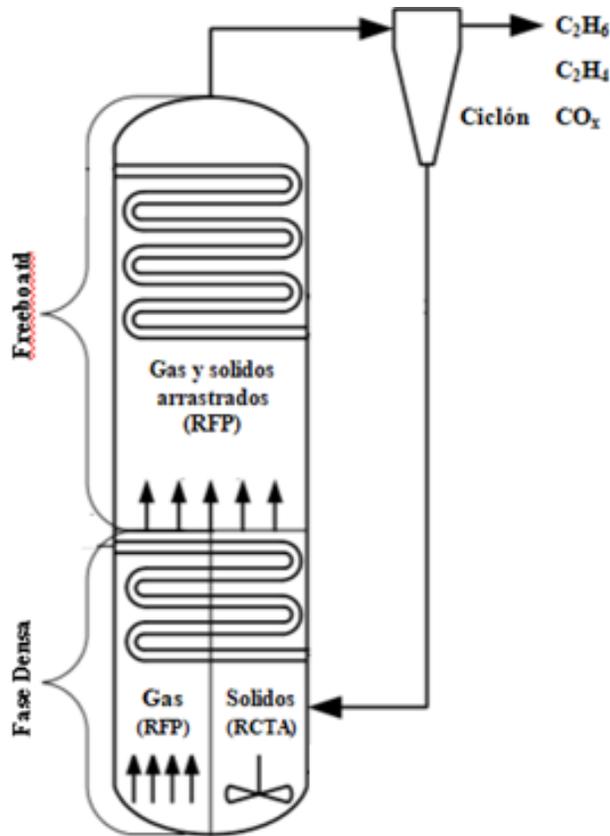


Figura 4.4 Esquematización del reactor industrial de lecho fluidizado turbulento.

4.10 con dichas expresiones en conjunto con las Ecs. ((4.10)-(4.14) y (4.18)).

Tabla 4.9 Velocidades de cada reacción involucrada en la DHOE según el mecanismo propuesto con base en el formulismo de Eley-Rideal (Gamaliel Che-Galicia, 2016)

Reacción	Velocidad de reacción
1	$r_1 = \frac{k_1 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} y_{C_2H_6} P}{1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P}$
2	$r_2 = \frac{k_2 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{m_2/2} y_{C_2H_6} P}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P \right]^{m_2}}$
3	$r_3 = \frac{k_3 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{m_3/2} y_{C_2H_6} P}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P \right]^{m_3}}$
4	$r_4 = \frac{k_4 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{m_4/2} y_{C_2H_4} P}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P \right]^{m_4}}$
5	$r_5 = \frac{k_5 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{m_5/2} y_{C_2H_4} P}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P \right]^{m_5}}$

donde se la presión parcial del vapor es $P_i = y_i P$.

Utilizando las expresiones de la Tabla 4.10, el balance de moles del etano se expresa en la Ec. (4.35) en la que se ejemplifica la forma de las ecuaciones para los demás componentes de modo que se tiene un sistema de 7 ecuaciones diferenciales ordinarias para cada componente, incluyendo al nitrógeno.

$$\frac{dy_{C_2H_6}}{dt} = -\rho_{b,f}RT \times \left[\begin{aligned} &\left(\frac{k_1 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} y_{C_2H_6}}{1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P} \right) \\ &+ \left(\frac{k_2 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{m_2/2} y_{C_2H_6}}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P \right]^{m_2}} \right) \\ &+ \left(\frac{k_3 (K_{O_2} y_{O_2} P)^{m_3/2} y_{C_2H_6}}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O} P \right]^{m_3}} \right) \end{aligned} \right] \quad (4.35)$$

Para presentar los resultados obtenidos de las simulaciones del modelo del reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento, además de las concentraciones de tanto reactante como de producto a lo largo de todo el reactor, se determina la conversión de los reactantes (*i.e.* O₂ y C₂H₆) definida por el número de moles de reactante reaccionado por el número de moles de reactante alimentado a través de la Ec. (4.36); y el rendimiento hacia los productos de interés (*i.e.* C₂H₄, CO y CO₂) como el número de moles producidos del componente *n* por el número de moles de etano alimentados a través de la expresión de la Ec. (4.37):

$$X_n = \frac{y_{n,in} - y_{n,out}}{y_{n,out}} \times 100\% \quad (4.36)$$

$$R_n = \frac{y_{n,out}}{y_{C_2H_6,in}} \times 100\% \quad (4.37)$$

donde Y_n es la relación molar del componente *n*.

4.2.3.4. Solución del modelo

El modelo elegido integra el comportamiento de las partículas dentro del término de reacción a través del término de densidad de partículas activa para el lecho y de los coeficientes que determinan las características del lecho en las ecuaciones de la sección anterior. Sin embargo, la consideración del perfecto mezclado y movimiento cíclico de las partículas a lo largo del reactor no está considerado explícitamente dentro del mismo. Es

debido a este hecho que fue propuesto abordar la solución a través de la discretización del reactor utilizando reactores de agitación continua.

Dicha aproximación ha sido utilizada para describir el comportamiento de reactores de lecho fluidizado para la procesos de deshidrogenación; en los cuales la presencia de baffles o estructuras internas reduzcan el retromezclado del gas de manera que el sistema opere en condiciones próximas a las exhibidas por reactores RCTA en serie (Jafari et al., 2004; Knowlton, 2013; Kotelnikov et al., 2004; Levenspiel, 2002; Sanfilippo, 2011). Y hablando particularmente de la fluidización en régimen turbulento, el mezclado de las partículas siendo tan violento y cíclico desde el fondo del reactor hasta el tope (Sanfilippo, 2000) abre una panorama interesante por el cual abordar esta aproximación. La Fig. 4.5 esquematiza esta aproximación.

Este trabajo propone abordar la solución para la fase densa, utilizando una serie de RTCA de modo que la aproximación corresponda a un RFP, sin dejar de lado el comportamiento de mezclado perfecto y del movimiento cíclico de las partículas definiendo un promedio a lo largo de todo el reactor para la concentración de los reactivos que están en contacto con las partículas. De esta manera la solución general es representada por la Ec. (4.38):

$$V_r \frac{dC_{n,i}}{dt} = F_{n,i-1} - F_{n,i} + \left(\rho_{b,act} \sum_{j=1}^7 v_{ij} r_j \right) \quad (4.38)$$

Con el uso de la ecuación del gas ideal, se presenta la ecuación para el componente n, en términos de relaciones molares, (Ec. (4.39)).

$$\frac{dy_{n,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{n,i-1} - y_{n,i}) + \frac{RT}{P} \times \left(\rho_{b,act} \sum_{j=1}^7 v_{ij} \bar{r}_j \right) \left[\frac{\text{mol}_n}{\text{mol}_{tot}} \right] \frac{1}{s} \quad (4.39)$$

donde i corresponde al número del reactor dentro la etapa en serie. El procedimiento para llevar a la Ec. (4.38) en términos de relaciones molares (ver Ec. (4.39)) se encuentra en el Apéndice B. El término de reacción es el que absorbe el comportamiento cíclico de

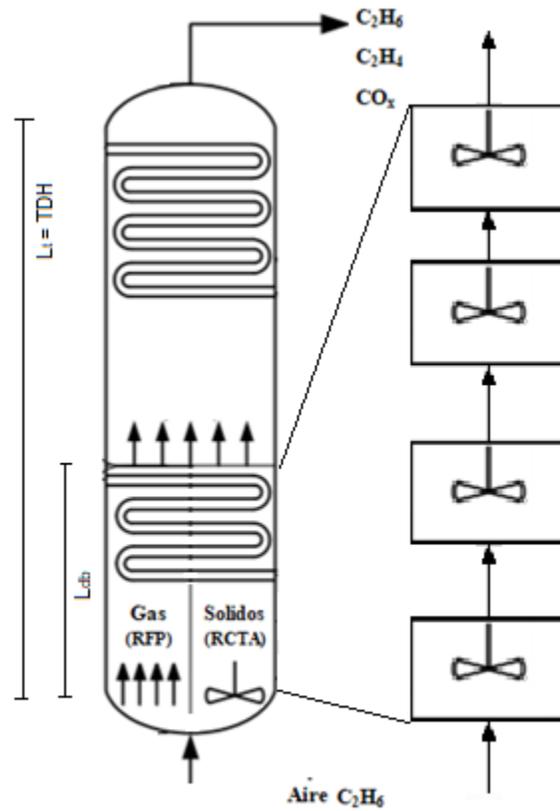


Figura 4.5 Esquematación de la discretización de la región de lecho denso dentro del reactor de lecho fluidizado turbulento en una serie de RTCA

las partículas antes mencionado. De manera más explícita, la ecuación anterior es desarrollada para un componente, de acuerdo al mecanismo de la Sección 4.2.1.1.

$$\frac{dy_{C_2H_6,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{C_2H_6,i-1} - y_{C_2H_6,i}) - \frac{\rho_{b,act} RT}{P} \times \left[\begin{aligned} & \left(\frac{k_1 (K_{O_2} y_{O_2,i} P)^{1/2} y_{C_2H_6,i} P}{1 + (K_{O_2} y_{O_2,i} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O,i} P} \right) \\ & + \left(\frac{k_2 (K_{O_2} y_{O_2,i} P)^{m_2/2} y_{C_2H_6,i} P}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2,i} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O,i} P \right]^{m_2}} \right) \\ & + \left(\frac{k_3 (K_{O_2} y_{O_2,i} P)^{m_3/2} y_{C_2H_6,i} P}{\left[1 + (K_{O_2} y_{O_2,i} P)^{1/2} + K_{H_2O} y_{H_2O,i} P \right]^{m_3}} \right) \end{aligned} \right] \quad (4.40)$$

donde el subíndice i representa el RCTA en que se está evaluando.

El parámetro promedio se define como:

$$\overline{y_{nc,i}} = \frac{\sum_{i=1}^N y_{nc,i}}{N} \quad (4.41)$$

donde el subíndice na representa en este caso particular al componente que interactúa principalmente con el catalizador al ser adsorbido, cuya implementación será absorbida dentro del término cinético (*i.e.* O₂ y H₂O); el subíndice i representa al reactor dentro de la serie de RTCA en el que se evalúa; y N es el número total de reactores dentro de la serie de RTCA.

La solución del sistema de ecuaciones fue implementada en MATLAB® usando la subrutina ode45 basada en el esquema numérico Runge-Kutta explícito de 4° orden para diferentes números de tanques RTCA de modo que se encuentre el número de tanques en los cuales las composiciones, conversiones y rendimientos no cambien respecto a simulaciones con número de tanques mayores a los presentados. El Apéndice F presenta el código utilizado para la solución y presentación de resultados.

CAPÍTULO 5

5.1. Resultados y discusión

Este capítulo presenta las simulaciones correspondiente al comportamiento de un reactor de lecho fluidizado que opera en régimen turbulento con dimensiones industriales para la DHOE sobre el catalizador MoVTenbO. El desempeño del reactor se estudia bajo la óptica de la influencia de la condiciones de operación sobre la conversión y rendimientos hacia los productos. Se valoró el desempeño dentro de un intervalo de temperaturas de operación comúnmente utilizado para evaluar la DHOE sobre el catalizador anteriormente mencionado, velocidades superficiales de gas características del régimen de fluidización turbulento y diferentes concentraciones de etano a la entrada del reactor variando la relación molar de etano/oxígeno/nitrógeno. Los valores de los parámetros de operación utilizados fueron extraídos de literatura más adelante citada.

5.1.1 Simulación de un reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento para la deshidrogenación oxidativa de etano.

Con el objetivo de evaluar el desempeño del modelo del reactor a través de simulaciones, estas fueron evaluadas considerando diferentes condiciones de operación comúnmente utilizadas para la DHOE y para un catalizador basado en óxidos de vanadio en particular reportado por Che-Galicia et al., (2015), como los son las temperaturas de operación, velocidades superficiales de gas de entrada, relaciones de gases de alimentación, propiedades de los materiales o dimensiones del reactor. De modo que se cuente con datos suficientes para poder determinar si un reactor de lecho fluidizado turbulento es una opción a considerar para la proyección de la DHOE como proceso industrial.

5.1.1.1. Estudio de sensibilidad paramétrica

En el estudio del comportamiento de un reactor, a escala diseño o incluso para una optimización del proceso, se deben de tomar en cuenta diversos factores que influyen directamente en su operación (e.g. condiciones iniciales o perturbaciones). Con el propósito de analizar este comportamiento, es que se realiza un estudio de sensibilidad paramétrica para determinar el desempeño del reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento a escala industrial para la DHOE soportada sobre un catalizador MoVTenbO. Por lo que esta sección tiene como objetivo simular al reactor LFT cuando se consideran diferentes valores

de temperatura de operación evitando condiciones de desactivación, intervalo y concentraciones de etano en la alimentación alejados de riesgos por inflamabilidad reportados por Al-Sherehy, (2002) y diferentes velocidades superficial del gas calculadas para asegurar un régimen de fluidización turbulento (ver Apéndice D). Los intervalos de las condiciones de operación antes mencionadas y demás variables y dimensiones listadas en la Tabla 11, fueron delimitados con base en literatura relacionada a reactores de lecho fluidizado turbulento con dimensiones industriales y partículas fluidizables en régimen turbulento (Al-Sherehy, 2002; H. T. Bi et al., 2000; Chandimal Bandara et al., 2017; Davidson et al., 1964; Elbadawi et al., 2016; Grace, 2000; Mostoufi et al., 2001; Romano et al., 2016; Schneiderbauer et al., 2015; Staub & Model, 2013; Stefanova et al., 2007; Werther & Hartge, 2004) y relacionadas a las condiciones de operación para la DHOE con OMM

Tabla 10 Dimensiones del reactor, dimensiones del catalizador, parámetros y condiciones de operación utilizadas para las simulaciones del modelo del reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT)

	LFT (Lecho denso)
Característica	Magnitud
Longitud del reactor, L_f [m _r]	2.4
Diámetro del reactor, d_t [m _r]	3
Diámetro de partícula, d_p [m _p]	0.000097
Fracción vacía, ϵ_f [m _g ³ /m _r ³]	0.86-0.9
Masa de catalizador activa, m_{act} [kg _{cat}]	18
Condiciones de operación	
Presión, P [atm]	1
Temperatura de operación T [°C]	400-480
Temperatura de agua de enfriamiento, T_w [°C]	200
Velocidad de gas superficial u_g [m/s]	0.9-1.3
Concentración de etano alimentación [%mol]	1%-40%
Concentración de oxígeno alimentación [%mol]	7%

como catalizador (Al-Sherehy, 2002; Botella et al., 2004; Gamaliel Che-Galicia et al., 2014, 2015; Kobayashi et al., 2010; Quintana-Solórzano et al., 2014; Rodríguez et al., 2011; Romano et al., 2016; Sanfilippo, 2000, 2011; Valente et al., 2014).

El primer caso (véase Figs. 5.1 y 5.2) evalúa el comportamiento cuando variaciones en la temperatura de operación se toman en cuenta entre 400 y 480 °C con una relación molar de alimentación de $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$ y velocidad superficial de 0.9 m/s. El segundo caso, ilustrado en las Figs. 5.3 y 5.4, muestra las simulaciones para una temperatura de 480 °C, velocidad superficial de 0.9 m/s, cuando diferentes relaciones molares de entrada se consideran, variando la concentración de C_2H_6 a través de la manipulación del inerte, de manera que sean $C_2H_6/O_2/N_2 = 1/7/92, 9/7/84, 18/7/75$ y $40/7/53$. El último caso (véase Figs. 5.5 y 5.6) considera el sistema cuando las velocidades superficiales del gas se manejan en un intervalo de 0.9 a 1.3 m/s, para una relación molar de alimentación de $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$ y una temperatura de operación de 480 °C. A manera de cierre, la Fig. 5.7 muestra un diagrama de superficie considerando los parámetros analizados en esta sección.

5.1.2.1. Influencia de la temperatura

Las Figs. 5.1 y 5.2 reflejan el comportamiento de un reactor de lecho fluidizado turbulento con escalas industriales para la DHOE; alimentando una relación molar de $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$ a una velocidad superficial de gas de 0.9 m/s cuando diferentes valores de la temperatura de operación son considerados (*i.e.* 400 - 480 °C).

La Fig. 5.1 presenta las predicciones de las conversiones de C_2H_6 y O_2 para la DHOE en un reactor LFT, a una velocidad de alimentación $u_g = 0.9$ m/s, relación molar de entrada se considera $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$, fijando diferentes valores para la temperatura de 440, 440 y 480 °C. A temperaturas bajas (*i.e.* 400 °C) el margen de diferencia entre las conversiones de ambas especies es de ca. 5%, siendo el caso en el que las conversiones alcanzadas fueron las menores, dentro del intervalo de temperaturas analizado. Mientras la temperatura incrementa, esta diferencia disminuye significativamente. Para el caso de la temperatura moderada (*i.e.* 440 °C) la brecha entre ambas conversiones es de ca. 5%, mientras que para la temperatura alta (*i.e.* 480 °C) es de ca. 1%. La tendencia de dichas conversiones presenta un comportamiento proporcional al incremento de la temperatura; con un incremento de 40 °C. Dicho incremento en las conversiones se atribuye al incremento en la producción de las especies total y parcialmente oxidadas (*i.e.* CO y CO₂). Es importante

mencionar que para la temperatura de 480 °C las conversiones alcanzan un máximo de ca. 49% para C₂H₆ y de ca. 48% para O₂.

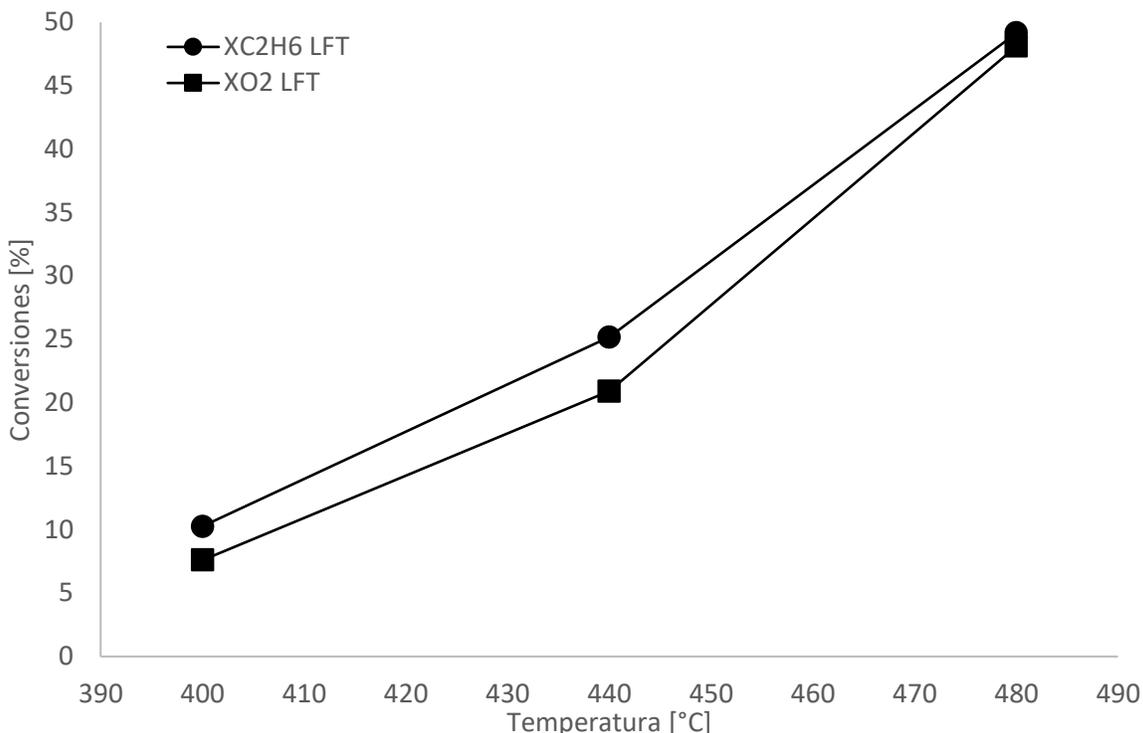


Figura 5.1 Predicciones de conversiones de C₂H₆ y O₂ para el reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) con una relación molar de entrada C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84 cuando la temperatura eleva 40 °C a velocidad superficial de gas de 0.9 m/s.

La Fig. 5.2 exhibe las predicciones de los rendimientos hacia C₂H₄, H₂O, CO y CO₂ a partir de las simulaciones de un reactor LFT para la DHOE cuando la velocidad de alimentación es $u_g = 0.9$ m/s, la relación molar de entrada se considera C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84, fijando diferentes valores para la temperatura de 400, 440 y 480 °C. Los rendimientos presentan un símil en el comportamiento predicho para las conversiones de los reactivos (véase Fig. 5.8). A 400 °C, las conversiones siendo el caso en el que las conversiones alcanzadas fueron las menores, dentro del intervalo de temperaturas analizado. Mientras la temperatura se va incrementando, esta diferencia aumenta significativamente. Puede identificarse dos grupos de especies según los rendimientos alcanzados por estas, siendo C₂H₄ y H₂O uno, con rendimientos relativamente altos y otro con CO y CO₂ alcanzado rendimientos bajos. Las primeras dos especies, para el caso de la temperatura a 400 °C tienen rendimientos muy similares, estando casi sobrepuestos dentro del gráfico alrededor del 10% de rendimiento. Los productos restantes mantienen dicho comportamiento, pero a una menor magnitud de ca. 0.5%. Mientras la temperatura se incrementa, esta similitud

entre ambos grupos empieza a desaparecer, ya que temperaturas moderadas (e.g. 440 °C) el rendimiento alcanzado por H₂O supera al del C₂H₄ de ca. 5%, mientras que CO supera en ca. 1.5% a CO₂. Tanto los rendimientos como la diferencia entre estos, a la temperatura de 480 °C, alcanzan un máximo, siendo los primeros mencionados para C₂H₄, H₂O, CO y CO₂ de ca. 43%, 60%, 8% y 3%, respectivamente. Esta manifestación de la sensibilidad del sistema relacionada a la temperatura se atribuye, dentro del mecanismo de reacción, a las oxidaciones parcial y total de los hidrocarburos (ver Tabla 5, Ecs 2-4). De igual manera, con relación a las entalpías de formación de cada uno de los componentes, un incremento en la temperatura del sistema beneficiaría dichas reacciones, por lo que el incremento en la temperatura de operación favorece las conversiones de los reactivos y los rendimientos hacia los productos. Por otro lado, bajo la óptica de la distribución de los productos, un aumento en la temperatura pone de manifiesto un efecto positivo en el rendimiento hacia C₂H₄ a partir de C₂H₆, permitiendo operar en condiciones en las que sistemas actualmente estudiados no podrían trabajar, debido al incremento de temperatura relacionado a un deficiente intercambio de calor inherente a dichos sistemas, junto a las consecuencias que acarrearía trabajar en dichas condiciones (e.g. sinterizado y/o descomposición de la fase

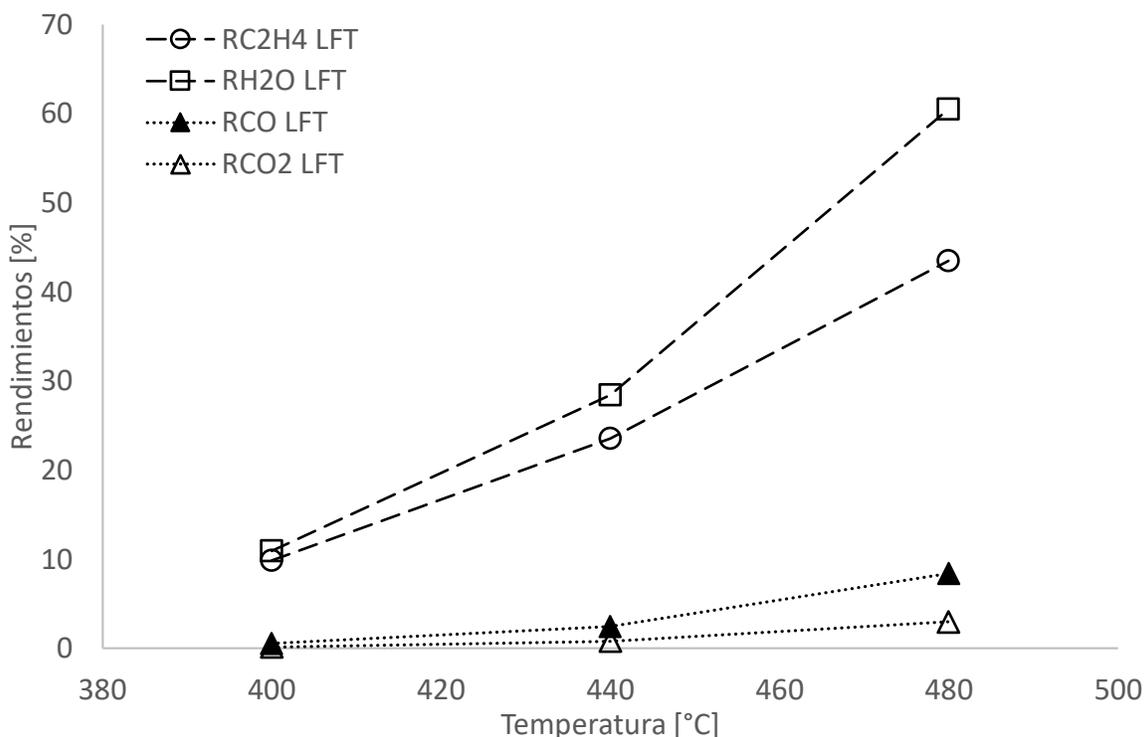


Figura 5.2 Predicciones de rendimientos hacia C₂H₄, H₂O, CO y CO₂ para el reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) con una relación molar de entrada C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84 cuando la temperatura eleva 40 °C, a velocidades superficiales de gas de 0.9 m/s.

activa). Por lo que, un reactor LFT abre una ventana de oportunidad para operar en regiones que aún no han sido consideradas para este sistema catalítico (llámese catalizador/reactor).

No obstante, el aumento en el rendimiento hacia los óxidos de carbono debe a tomarse en consideración, aunque no sea considerado como fuente de desactivación del catalizador, la mera presencia de estos es considerada negativa, ya sea por un aumento en los costos de separación como por la producción de gases de efecto invernadero.

5.1.2.2. Influencia de las relaciones de $C_2H_6/O_2/N_2$ de alimentación

Las Figs. 5.3 y 5.4 muestran las simulaciones del modelo del reactor LFT con escalas industriales para la DHOE; considerando diferentes relaciones molares de $C_2H_6/O_2/N_2$ para cada simulación (*i.e.* 1/7/92, 9/7/84, 18/7/75 y 40/7/53) con una velocidad superficial de gas de 0.9 m/s y temperatura de operación de 480 °C.

La Fig. 5.3 expone las conversiones de C_2H_6 y O_2 predichas para el reactor LFT cuando se consideran diferentes concentraciones de etano, específicamente $C_2H_6/O_2/N_2 = 1/7/92$, $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$, $C_2H_6/O_2/N_2 = 18/7/75$ y $C_2H_6/O_2/N_2 = 40/7/53$, a condiciones de temperatura y velocidad superficial de gas constante de 480 °C y 0.9 m/s, respectivamente. Para el caso en el que el ambiente es pobre en C_2H_6 (*i.e.* 1% molar C_2H_6) las conversiones del mismo alcanzan el máximo posible, mientras que la cantidad de O_2 se ve reducida en un 16%. A medida que la concentración de C_2H_6 , las conversiones de O_2 se elevan de tal modo que eventualmente llegan a escenarios en los que el mismo se ve agotado casi por completo (*ca.* 95%), siendo el último caso (*i.e.* 40% molar C_2H_6) uno que delimitaría el rango de concentraciones de operación, dado que el oxígeno se agota y la conversión de C_2H_6 alcanza su mínimo dentro del rango estudiado. Este comportamiento es el esperado, ambientes ricos en C_2H_6 , a una temperatura dada, propiciarían la conversión del oxígeno. Encontrando un máximo en la conversión de Etano en el primer caso (1%Et en la alimentación). Es interesante notar que el escenario que presenta conversiones similares para ambos reactivos es para un porcentaje moderado de Etano (*i.e.* 9%Et), esto puede atribuirse a la relación estequiométrica *ca.* 1:1 derivada del mecanismo macrocinético, véase Ecs. (4.5) - (4.9) y Tabla 4.6.

La Fig. 5.4 presenta los rendimientos hacia C_2H_4 , H_2O , CO y CO_2 a partir de las simulaciones de un reactor LFT para la DHOE, a una temperatura de 480 °C y una velocidad superficial de gas de 0.9 m/s para diferentes relaciones molares de entrada (*i.e.* $C_2H_6/O_2/N_2$

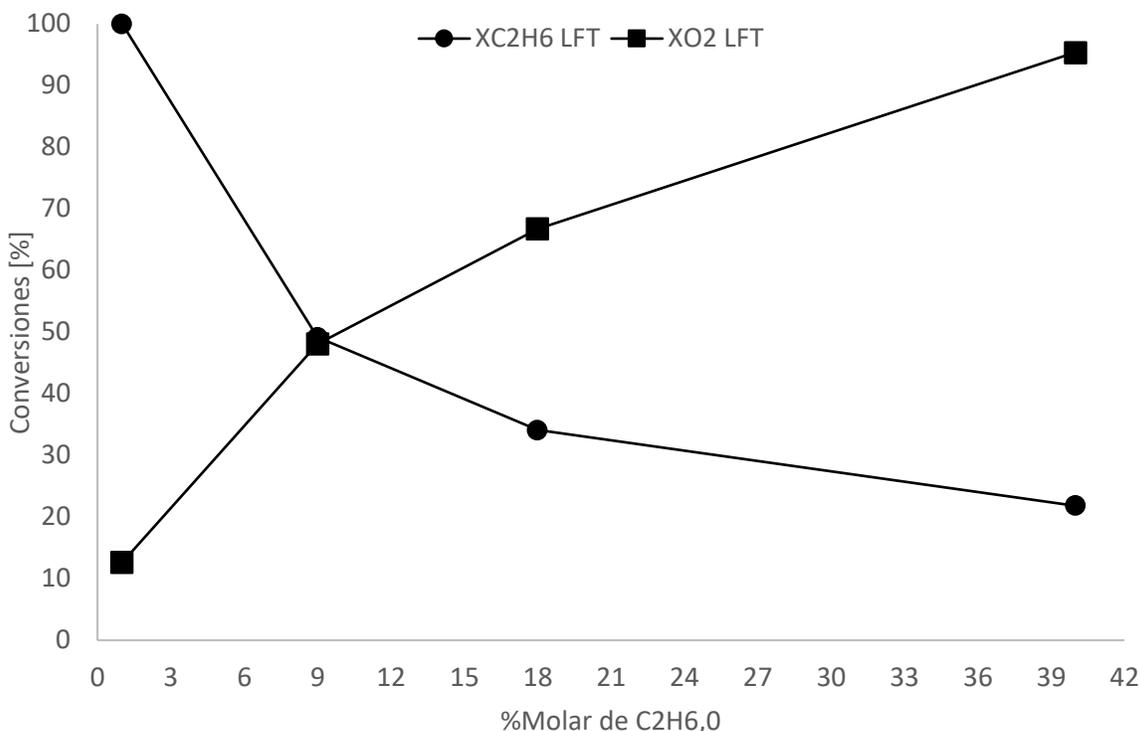


Figura 5.3 Predicciones de conversiones de C₂H₆ y O₂ para el reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) con diferentes relaciones molares de entrada C₂H₆/O₂/N₂ = 1/7/92, C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84, C₂H₆/O₂/N₂ = 18/7/75 y C₂H₆/O₂/N₂ = 40/7/53, cuando se considera una temperatura de 480 °C a una velocidad superficial de gas de 0.9 m/s.

= 1/7/92, C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84, C₂H₆/O₂/N₂ = 18/7/75 y C₂H₆/O₂/N₂ = 40/7/53). El comportamiento de los rendimientos hacia los productos es monótono decreciente a medida que la concentración inicial de C₂H₆ aumenta, alcanzando un máximo cuando esta es baja (i.e. 1% molar). El efecto del aumento en la concentración de C₂H₆ de alimentación está directamente relacionado con el mecanismo de reacción, en el que interactúa principalmente en la reacción de oxidodeshidrogenación (véase Tabla 5, Ec. 1) y en las reacciones de oxidación parcial y total (véase Tabla 5, Ecs. 2 y 3). En el caso de estas últimas, al ser reacciones altamente exotérmicas, promueven el incremento del calor generado, lo cual beneficiaría las conversiones de los reactivos, y el rendimiento hacia los productos. Sin embargo, el sistema de intercambio de calor considerado, en conjunto con la cuasi-isotermicidad característica de este sistema fluidizado, evita este escenario dirigiendo el comportamiento del sistema hacia aquel que pudiera operar en ambientes ricos en C₂H₆. De los casos estudiados en esta sección, bajo la óptica de las conversiones de los reactivos, aquel escenario que considera una concentración molar de C₂H₆ de 40% se

convierte en una opción interesante, alcanzando conversiones de O_2 de ca. 95%, siendo la mayor alcanzada dentro del intervalo analizado.

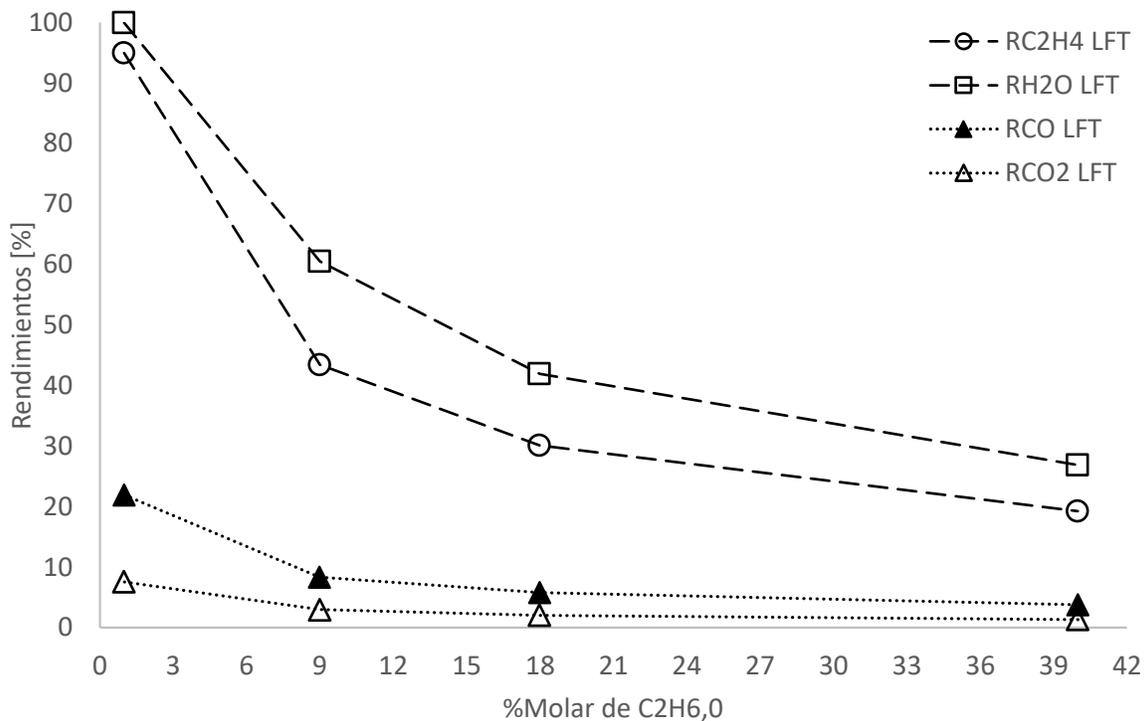


Figura 5.4 Predicciones de conversiones de C_2H_4 , H_2O , CO y CO_2 para el reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) con diferentes relaciones molares de entrada $C_2H_6/O_2/N_2 = 1/7/92$, $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$, $C_2H_6/O_2/N_2 = 18/7/75$ y $C_2H_6/O_2/N_2 = 40/7/53$, cuando se considera una temperatura de $480\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad superficial de gas de 0.9 m/s .

5.1.2.3. Influencia de la velocidad superficial de gas

Las Figs. 5.5 y 5.6 presentan las simulaciones del modelo del reactor LFT con dimensiones industriales para la DHOE, a una temperatura de operación de $480\text{ }^\circ\text{C}$ y una relación molar de $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$ cuando la velocidad superficial de gas se considera dentro un intervalo de 0.9 a 1.3 m/s , como discutirá posteriormente, dicho intervalo de velocidades corresponde al régimen de fluidización turbulento cómo a reportados en literatura para reactores de este tipo.

La Fig. 5.5 exhibe las conversiones de C_2H_6 y O_2 predichas por las simulaciones del modelo del reactor LFT para la DHOE, para escenarios en los que diferentes velocidades superficiales de gas se consideran (*i.e.* $0.9 - 1.3\text{ m/s}$), a una temperatura de operación de $480\text{ }^\circ\text{C}$ y una relación molar de alimentación de $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$. El escenario en el que

se considera una velocidad superficial de gas baja (*i.e.* 0.9 m/s) tanto la conversión de etano como de oxígeno alcanzan los mayores valores alcanzados en las simulaciones respectivas de ca. 49% y 48%, respectivamente. Mientras que la velocidad aumenta, dichas conversiones decrecen con una tendencia que refleja un comportamiento lineal, alcanzando un mínimo a la velocidad más alta evaluada en las simulaciones (*i.e.* 1.3 m/s), siendo de ca. 41% para el oxígeno y de ca. 39%, marcando una diferencia de alrededor de 10 entre los casos extremos. Es interesante mencionar que para la simulación con menor velocidad superficial de gas, la conversión del Etano supera a la del oxígeno, caso contrario para las dos simulaciones restantes (*i.e.* velocidad moderada y alta).

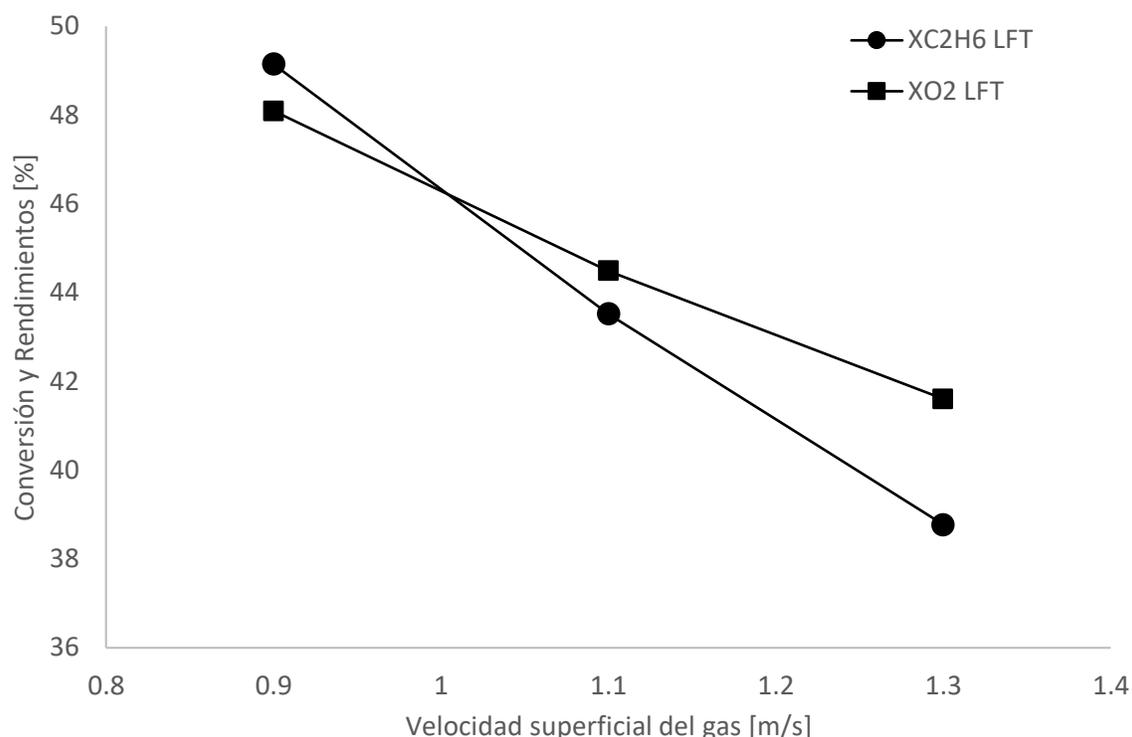


Figura 5.5 Predicciones de conversiones de C_2H_6 y O_2 para el reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) con una relación molar de entrada $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$, temperatura de 480 °C cuando diferentes velocidades superficiales de gas se consideran (0.9 a 1.3 m/s).

La Fig. 5.6 muestra los rendimientos hacia C_2H_4 , H_2O , CO y CO_2 predichos por el modelo del reactor LFT para la DHOE, evaluando escenarios en los que diferentes velocidades superficiales de gas se consideran (*i.e.* 0.9 – 1.3 m/s), a una temperatura de operación de 480 °C y una relación molar de alimentación de $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$. El comportamiento de los rendimientos asemeja a aquel reflejado por las conversiones de los productos para el mismo caso analizado (véase Fig. 5.5), en el que se encuentra un máximo para el escenario que dispone de la velocidad superficial de gas más baja, reportando rendimientos hacia

C_2H_4 , H_2O , CO y CO_2 de ca. 43.5%, 60.5%, 9% y 3%, respectivamente, y desciende de manera monótona hacia un mínimo ubicado a velocidades de gas altas, siendo de ca. 38%, 52%, 7% y 2.5%, respectivamente. A pesar de que hay diferencias considerables entre los rendimientos más altos y los más bajos alcanzados, y de que puede notarse una clara dependencia a la magnitud de la velocidad superficial de gas, dicha sensibilidad no es tan marcada comparada cuando el efecto de la temperatura o de la relación molar de alimentación son consideradas. Esto en parte se debe a que las variaciones de la velocidad rondan el 22%, siendo el parámetro considerado con las variaciones más bajas para cada caso. Sin embargo, el régimen de fluidización turbulento, y la fluidización en general son sistemas cuyas condiciones de operación deben de estar acotadas y definidas, específicamente hablando de la velocidad del gas, por lo que el análisis de sensibilidad del parámetro velocidad se realizó dentro de este intervalo. A medida que la velocidad del gas se incrementa, el tiempo de residencia disminuye, es decir, los reactantes tienen menos tiempo de contacto con las partículas catalíticas, lo que explica una disminución en la conversión de los reactivos. A su vez, dicho incremento aumenta la fracción vacía (véase Ec. (9.3)), con una tendencia lineal. Una disminución de la fracción de sólidos dentro del

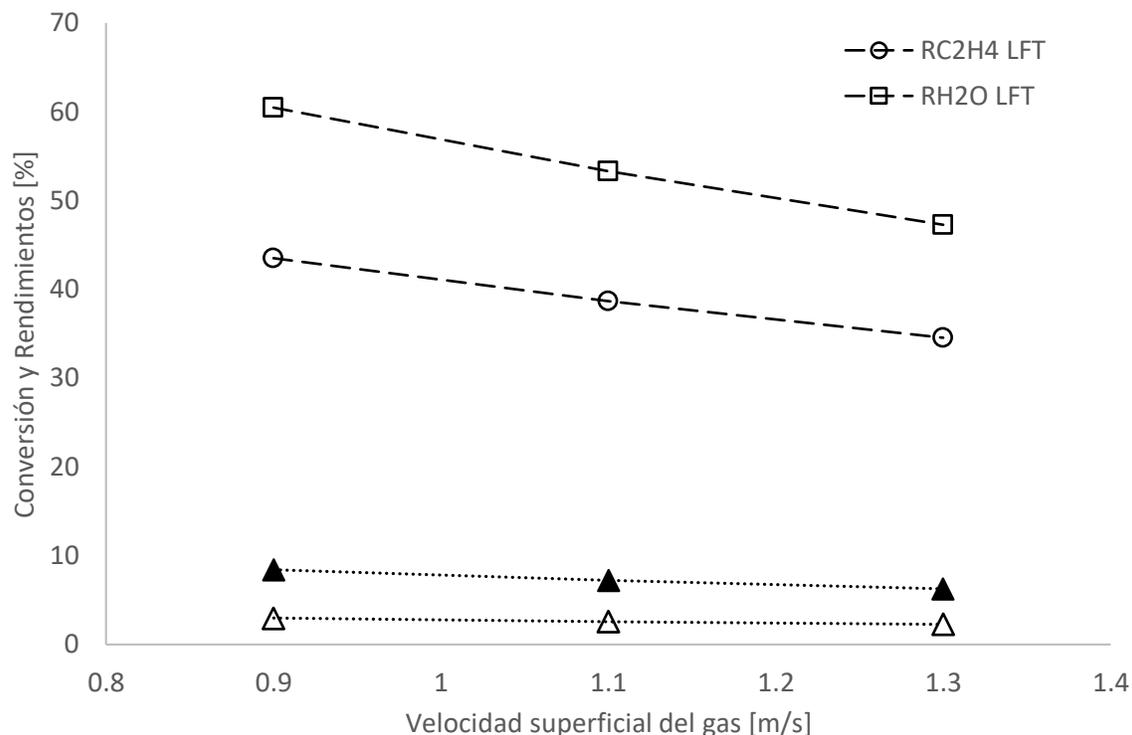


Figura 5.6 Predicciones de conversiones de C_2H_4 , H_2O , CO y CO_2 para el reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) con una relación molar de entrada $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$, temperatura de 480 °C cuando diferentes velocidades superficiales de gas se consideran (0.9 a 1.3 m/s).

sistema significaría una reducción en la materia catalítica útil dentro del sistema, lo que explica rendimientos más bajos.

La disminución en la conversión puede verse compensado por un aumento directo en la producción por tiempo, es decir, aumentar la velocidad de alimentación, aumentando el flujo volumétrico y la capacidad de producción, pero esto sólo puede verse reflejado en tabla que muestre flujos molares para cada caso, estos resultados son presentados en el Apéndice E.

5.1.1.2. Comparativa entre lecho fijo y lecho fluidizado turbulento. Perfiles de conversión y rendimiento.

Con el objetivo de analizar el desempeño de un reactor, reacción, modelo, la operación, simulaciones o experimentos pueden no ser suficientes. Para esto, es necesario contar con un punto de equiparación o validación en el que las condiciones, propiedades, parámetros o ecuaciones se encuentren dentro de un intervalo comparable, ya sea a partir de experimentos anteriormente realizados o directamente de literatura.

A continuación, se presentan las predicciones de la conversión de los reactivos (*i.e.* C_2H_6 y O_2) y rendimientos hacia productos (*i.e.* C_2H_4 , H_2O y CO_x) para los modelos del reactor de lecho fijo (LF) presentado por Che-Galicia et al., (2015) y del reactor de lecho fluidizado turbulento (LFT) del presente; considerando el intervalo de temperaturas reportado dentro del cual el reactor de LF fue evaluado, mismas condiciones de alimentación: variando tanto la velocidades superficiales del gas como las relaciones molares de modo que el reactor opere en atmósferas ricas y en déficit de etano. Es necesario resaltar que una de las diferencias más sobresalientes entre el reactor LFT y el LF deriva de la partícula o catalizador, principalmente del tamaño, la densidad y, en dado caso que se utilice un material como soporte de la fase catalítica, la cantidad de fase activa en relación con el soporte. Es por lo anterior, que se determinó un factor que tome a consideración la cantidad de fase activa dependiente de la cantidad de soporte, de modo que el reactor de LFT cuente con la misma relación que Che-Galicia et al., (2015) reportan para el reactor de LF (véase Apéndice D).

En la Tabla 12 se presentan las variables, parámetros y condiciones de operación más importantes para las simulaciones que se realizan en este estudio mediante el modelado

de un reactor de LFT con dimensiones industriales, en conjunto con aquellas utilizadas por Gamaliel Che-Galicia et al., (2015).

Tabla 11 Dimensiones del reactor, dimensiones del catalizador, parámetros y condiciones de operación utilizadas para las simulaciones del reactor LF como para el reactor LFT de este trabajo.

Característica	LFT (Lecho denso)	LF (Che-Galicia et al., (2014))
	Magnitud	
Longitud del reactor, L_f [m _r]	2.4	2.5
Diámetro del reactor, d_t [m _r]	3	0.0256
Diámetro de partícula, d_p [m _p]	0.000097	0.0082
Fracción vacía, ϵ_f [m _g ³ /m _r ³]	0.86-0.9	0.48
Masa de catalizador activa, m_{act} [kg _{cat}]	18	75
Condiciones de operación		
Presión, P [atm]	1	
Temperatura del enfriante, T_b [°C]	200	400-480
Temperatura de alimentación, T_o [°C]	300	
Velocidad de gas superficial u_g [m/s]	0.9-1.3	1.08-2.15
Concentración de etano alimentación [%mol]	1%-40%	
Concentración de oxígeno alimentación [%mol]	7%	

Las Fig. 5.7 5.8 y 5.9 siguiente muestran las predicciones para los reactores LF y LFT con una relación molar de entrada $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$, a velocidades superficiales de gas relativamente altas cuando se eleva la temperatura de operación dentro del reactor en 40 °C. Debido a que las velocidades superficiales de gas características del reactor LF difieren en magnitud con las del reactor de LFT, habrán escenarios en los cuales las velocidades serán denominadas como bajas, moderadas y altas (e.g. caso de la Fig. 5.7). En cambio, cuando se comparen los resultados obtenidos bajo la dependencia de la velocidad, específicamente, se utilizará una velocidad de referencia de modo que la comparación sea más evidente.

La Fig. 5.7 exhibe las predicciones de las conversiones de C_2H_6 y O_2 para la DHOE en un reactor LF y un LFT, para velocidades del gas de alimentación de 1.1 m/s para el reactor LFT y 2.15 m/s para el reactor de LF, con relación molar $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$ cuando se

consideran incrementos de 40 °C. Para las temperaturas bajas y moderadas (*i.e.* 400 y 440 °C) el LFT presenta conversiones de C₂H₆ muy similares a las predichas para el LF, con diferencias de *ca.* 2%. La tendencia de la conversión a temperaturas baja y moderada se mantiene, siendo mayor para el reactor LFT que las predichas para el LF, mientras que a temperaturas altas este comportamiento cambia, mostrando la conversión de C₂H₆ mayor para el reactor LF, esto se atribuye a la presencia de un punto caliente dentro del LF (*ca.* 540 °C), propiciando una mayor conversión de reactivos llevando a la consecuente oxidación parcial y total de estos, no sólo del C₂H₆ sino del C₂H₄. Alcanzándose mayores conversiones de C₂H₆ en ambos reactores a la temperatura 480 °C; *ca.* 48% para el reactor LF y *ca.* 45% para el reactor LFT, y de O₂ *ca.* 51% para el reactor LF y *ca.* 44% para el reactor LFT.

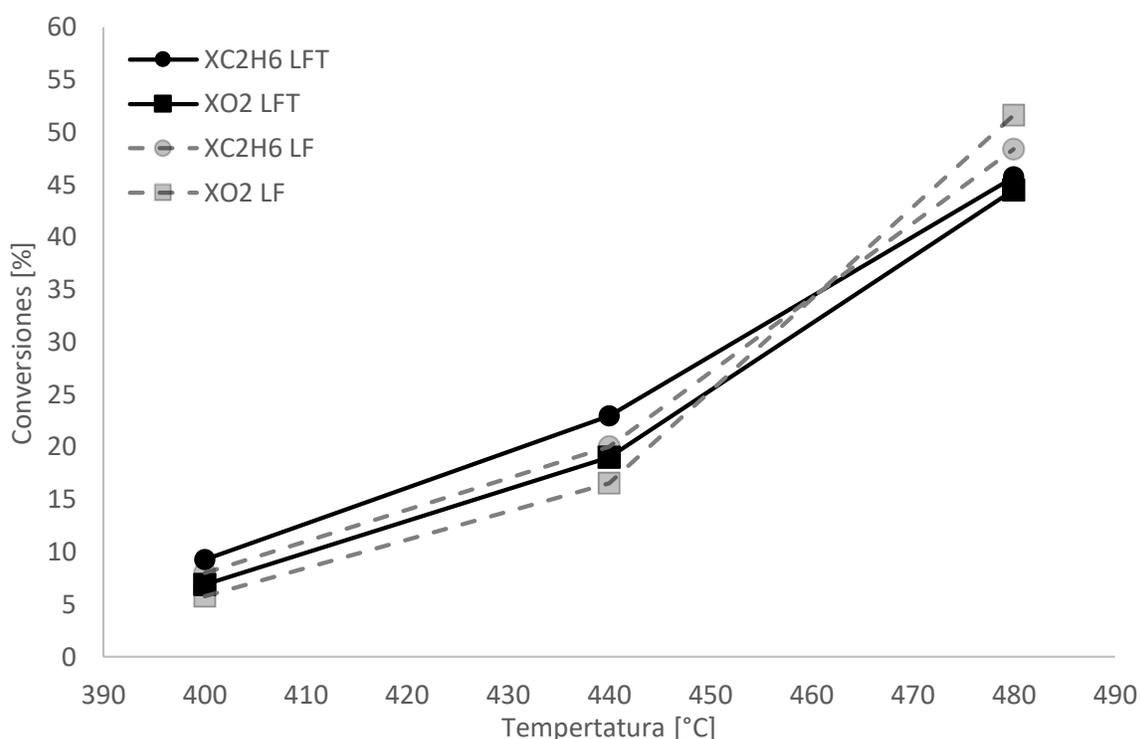


Figura 5.7 Predicciones de conversiones de C₂H₆ y O₂ para los reactores de lecho fijo (LF) y lecho fluidizado turbulento (LFT) con una relación molar de entrada C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84 cuando la temperatura eleva 40 °C a velocidades superficiales de gas relativamente altas.

La figura 5.8 presenta las predicciones de rendimientos hacia C₂H₄ y H₂O para la DHOE en un reactor LF y reactor LFT, para velocidades de alimentación altas con relación molar C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84 cuando se consideran incrementos de 40 °C. La tendencia de los rendimientos a ambas especies es un símil de la presentada para las conversiones a mismas condiciones de operación (véase Fig. 5.7). A temperaturas bajas y moderadas (*i.e.*

400 y 440 °C) el reactor LFT presenta rendimientos hacia C₂H₄ y H₂O mayores a los predichos por las simulaciones para LF, con diferencias de ca. 1%. A diferencia del rendimiento a temperaturas altas (i.e. 480 °C) donde este comportamiento se invierte, de manera que los rendimientos hacia C₂H₄ y H₂O en el LF superan los rendimientos en el LFT: ca. 2% para C₂H₄ y ca. 6% para H₂O. Los rendimientos máximos alcanzados en el reactor LF y LFT, respectivamente, son: ca. 42% para C₂H₄ y ca. 63% para H₂O; y ca. 41% para C₂H₄ y ca. 56% para H₂O.

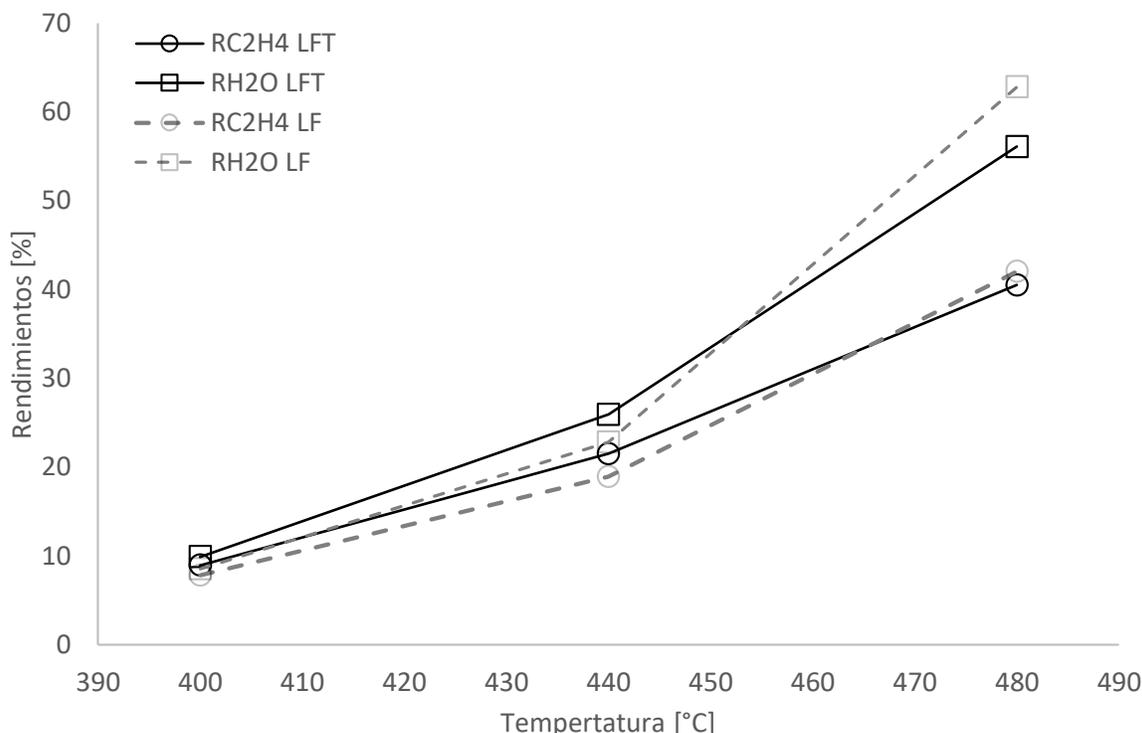


Figura 5.8 Predicciones de rendimientos hacia C₂H₄ y H₂O para los reactores de lecho fijo (LF) y lecho fluidizado turbulento (LFT) con una relación molar de entrada C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84 cuando la temperatura eleva 40 °C a velocidades superficiales de gas relativamente altas.

La figura 5.9 muestra los rendimientos hacia las especies parcial y totalmente oxidadas (i.e. CO y CO₂) para las simulaciones de la DHOE en un reactor LF y un reactor LFT, con relación molar de entrada C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84 cuando se consideran incrementos de 40 °C a velocidades de alimentación altas. A temperaturas bajas y altas (i.e. 400 y 480 °C) los rendimientos hacia CO y CO₂ en el reactor de LF superan a los predichos para el reactor de LFT, ca. 0.5% y 2%, respectivamente. Sin embargo, a temperaturas moderadas (i.e. 440 °C) los rendimientos a ambas especies son de comportamiento afín, puede notarse una superposición de los valores. Los rendimientos más altos alcanzados a estas condiciones son, para el LF de: ca. 10% de CO y ca. 4% de CO₂; y para el LFT de: ca. 8% CO y ca. 3%

CO₂. Es importante mencionar que estas condiciones de operación no son adecuadas para el reactor de LF, ya sea por el gasto energético que representaría operar a temperaturas superiores o por el inherente riesgo de explosión, sino por la pérdida de material catalítico. Temperaturas altas y presencias de puntos calientes aumentan la probabilidad de sinterizado del material y no sólo eso, sino la irreversible pérdida de actividad catalítica debido a la remoción de telurio de la formulación catalítica MoVTeNbO, por lo que operar a tales temperaturas para el reactor LF queda terminantemente descartado (Gamaliel Chel-Galicia et al., 2015).

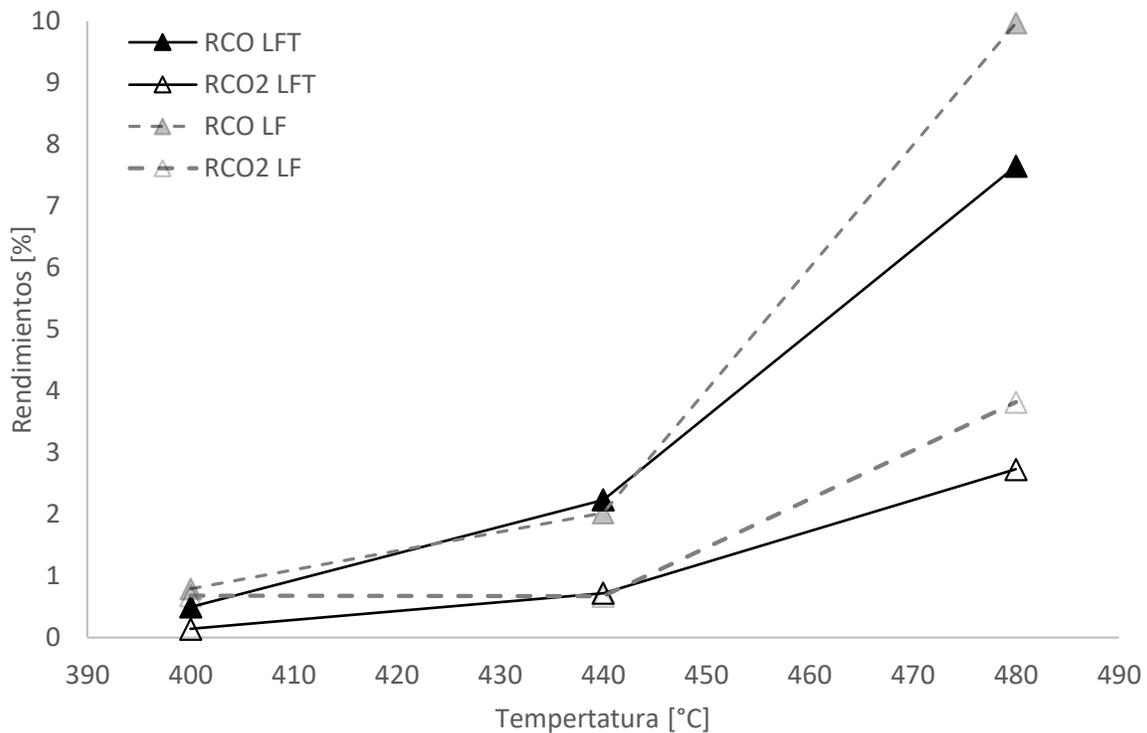


Figura 5.9 Predicciones de rendimientos hacia CO y CO₂ para los reactores de lecho fijo (LF) y lecho fluidizado turbulento (LFT) con una relación molar de entrada C₂H₆/O₂/N₂ = 9/7/84 cuando la temperatura eleva 40 °C a velocidades superficiales de gas relativamente altas.

A diferencia de un reactor LFT, cuya funcionalidad habilita una mayor transferencia de calor que la posible dentro de un sistema LF dentro de un símil de proporciones, se resalta que en términos de relación conversión y rendimiento, las diferentes temperaturas a las cuales fueron evaluadas resaltan la alta y directa dependencia que estos indicadores presentan hacia este parámetro. Siendo las altas temperaturas las condiciones en las cuales se alcanzan altos índices de conversión y rendimiento, presentándose como las más atractivas a las cuales operar. Sin embargo, debido al punto anterior, de ser considerado

operar a temperaturas ca. 480 °C, el reactor LFT es el más apropiado, evitando el sinterizado del material y la consecuente pérdida de actividad catalítica.

Las figura 5.10, 5.11 y 5.12 exponen el comportamiento predicho de los reactores LF y LFT a una temperatura de $T = 440$ °C, a velocidades superficiales de gas relativamente altas de las reportadas, cuando diferentes valores de la relación molar de entrada son considerados a través del cambio de la concentración de etano, dentro de un rango de 1% a 40% mol.

La figura 5.10 exhibe las predicciones de las conversiones de C_2H_6 y O_2 para la DHOE en un reactor LF y un LFT, a la velocidad de alimentación de 2.16 m/s y 1.1 m/s respectivamente, y temperatura de 440 °C cuando la relación molar de $C_2H_6/O_2/N_2$ se fija a diferentes valores (i.e. 1/7/92, 9/7/84, 18/7/75 y 40/7/53). A relaciones molares de C_2H_6 bajas (i.e. 1%) las simulaciones reportan mayores conversiones por parte del reactor LFT que aquellas reportadas para el LF, alcanzando un máximo para la conversión de Etano de ca. 7% más que el reportado para el LF. A medida que el porcentaje molar de C_2H_6 a la entrada se aumenta, las conversiones de C_2H_6 predichas por las simulaciones del reactor

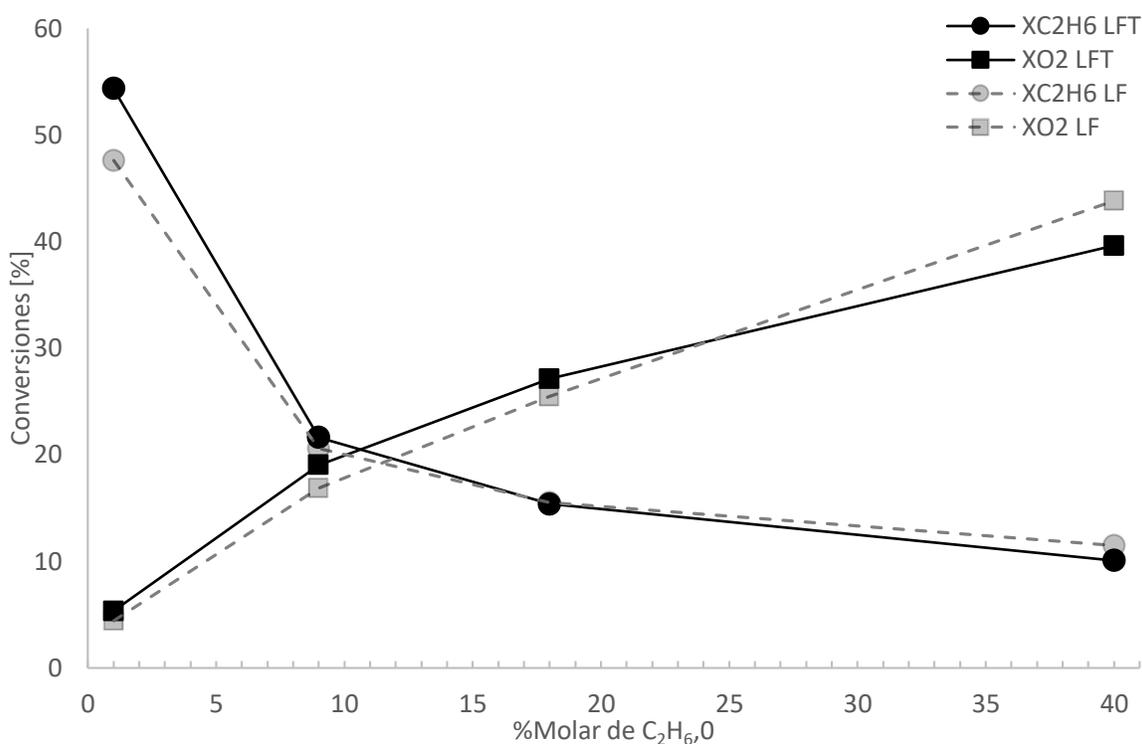


Figura 5.10 Predicciones de conversiones de C_2H_6 y O_2 para los reactores de lecho fijo (LF) y lecho fluidizado turbulento (LFT) con una temperatura de 440 °C a velocidades superficiales de gas relativamente elevadas cuando la relación molar de entrada de C_2H_6 se considera dentro de un intervalo 1-40%.

LF comienzan a igualar y a superar a las correspondientes del LFT, como se observa en los casos de %molar de C_2H_6 de 9% y 18%, donde las conversiones son prácticamente las mismas entre ambos sistemas; con una diferencia para un %molar de C_2H_6 de 40% dónde las predicciones para el sistema LF supera al LFT las conversiones de Etano ca. 1% y de Etano ca. 3%. Las mayores conversiones de C_2H_6 predichas en ambos reactores se observaron en la simulación de 1%Et; siendo de ca. 46% para el reactor LF y ca. 54% para el reactor LFT. Para el caso particular del O_2 , el reactor LFT presenta en todos los casos mayores conversiones que el LF, a excepción del escenario con un ambiente rico en Etano (*i.e.* 40%Et) el cual predice conversiones menores para ambos reactivos dentro del sistema LFT en comparación con el LF. Este comportamiento puede atribuirse al flujo volumétrico, y particularmente a la velocidad superficial del gas para cada uno de los reactores. En este escenario, la velocidad superficial del gas dentro del reactor LFT es menor que aquella en las simulaciones para el LF, esto beneficia al reactor de LFT incrementando el tiempo de residencia de los reactivos, facilitando una interacción del material catalítico activo con los productos, más prolongada. Las conversiones de O_2 mayores predichas en ambos reactores se observaron en la simulación de 40%Et; siendo de ca. 44% para el reactor LF y ca. 40% para el reactor LFT.

La figura 5.11 presenta las simulaciones de los rendimientos hacia C_2H_4 y H_2O para la DHOE en un reactor LF y reactor LFT, a velocidades de alimentación altas y temperatura de 440 °C cuando diferentes relaciones molares de $C_2H_6/O_2/N_2$ son consideradas (*i.e.* 1/7/92, 9/7/84, 18/7/75 y 40/7/53). El comportamiento de los rendimientos hacia el C_2H_4 y H_2O para ambos reactores mantiene una tendencia monótona decreciente a medida que el %molar de C_2H_6 a la entrada es aumentado en cada simulación, alcanzando un máximo a 1%mol de C_2H_6 . En dicho caso, el reactor LFT presenta mayores rendimientos hacia ambos productos (*i.e.* C_2H_4 y H_2O) que los reportados para el LF de ca. 5% para C_2H_4 y de ca. 10% H_2O . Esta tendencia se mantiene hasta %molares de C_2H_6 moderados (*i.e.* 18%) donde ambos reactores presentan rendimientos semejantes. No es hasta %molares de C_2H_6 altos dónde el reactor LF exhibe mayores rendimientos para ambos productos de ca. 2%. Los mayores rendimientos alcanzados a estas condiciones son, para el LF de: ca. 45% de C_2H_4 y ca. 52% de H_2O ; y para el LFT de: ca. 54% de C_2H_4 y ca. 65% de H_2O .

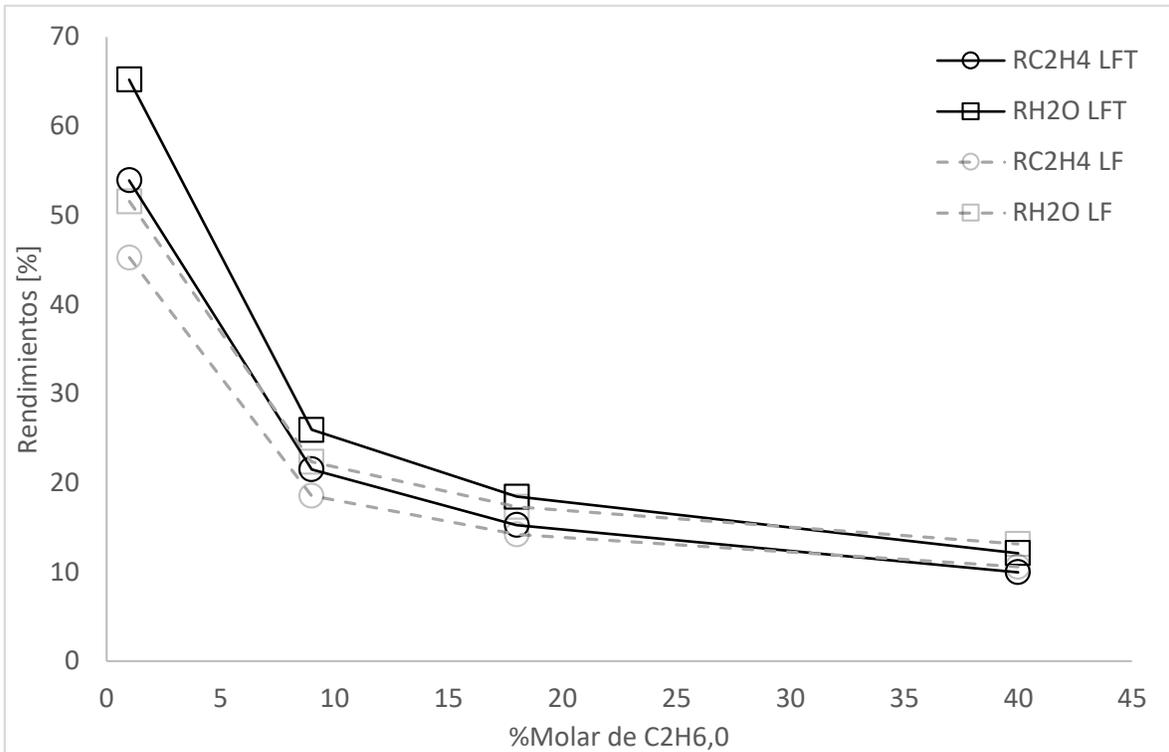


Figura 5.11 Predicciones de rendimientos hacia C_2H_4 y H_2O para los reactores de lecho fijo (LF) y lecho fluidizado turbulento (LFT) con una temperatura de $440\text{ }^\circ\text{C}$ a velocidades superficiales de gas relativamente elevadas cuando la relación molar de entrada de C_2H_6 se considera dentro de un intervalo de 1-40%.

La figura 5.12 muestra los rendimientos hacia las especies parcial y totalmente oxidadas (*i.e.* CO y CO_2) para las simulaciones de la DHOE en un reactor LF y un reactor LFT, a velocidades de alimentación altas y temperatura de $440\text{ }^\circ\text{C}$ cuando diferentes valores de la relación molar de $C_2H_6/O_2/N_2$ son considerados (*i.e.* 1/7/92, 9/7/84, 18/7/75 y 40/7/53). El rendimiento de estas especies presenta un comportamiento similar al exhibido en la Fig.5.5, una tendencia monótona decreciente mientras que el %molar de C_2H_6 a la entrada es considerado para cada simulación de manera diferente, alcanzando un máximo a 1%mol de C_2H_6 , cuyo caso particular resulta en rendimientos de CO y CO_2 mayores en el reactor LFT que en el LF de ca. 3% y 1%, respectivamente. Para las simulaciones siguientes donde el %molar de $C_2H_{6,0}$ se considera mayor en consecución (*i.e.* a 9% y 18%), los rendimientos reportados para ambos sistemas pueden considerarse equivalentes. Sin embargo, esta tendencia cambia cuando se considera un 40%molar de $C_2H_{6,0}$, donde se localiza un segundo máximo para los rendimientos, no obstante, este máximo pertenece solamente al reactor LF, en el cual los rendimientos hacia ambos óxidos de carbono superan en ca. 1.5% y 0.3% al reactor de LFT. Los rendimientos más altos alcanzados para este escenario son, para el LF de: ca. 3.5% de CO y ca. 1% de CO_2 ; y para el LFT de: ca. 6% CO y ca. 2% CO_2 .

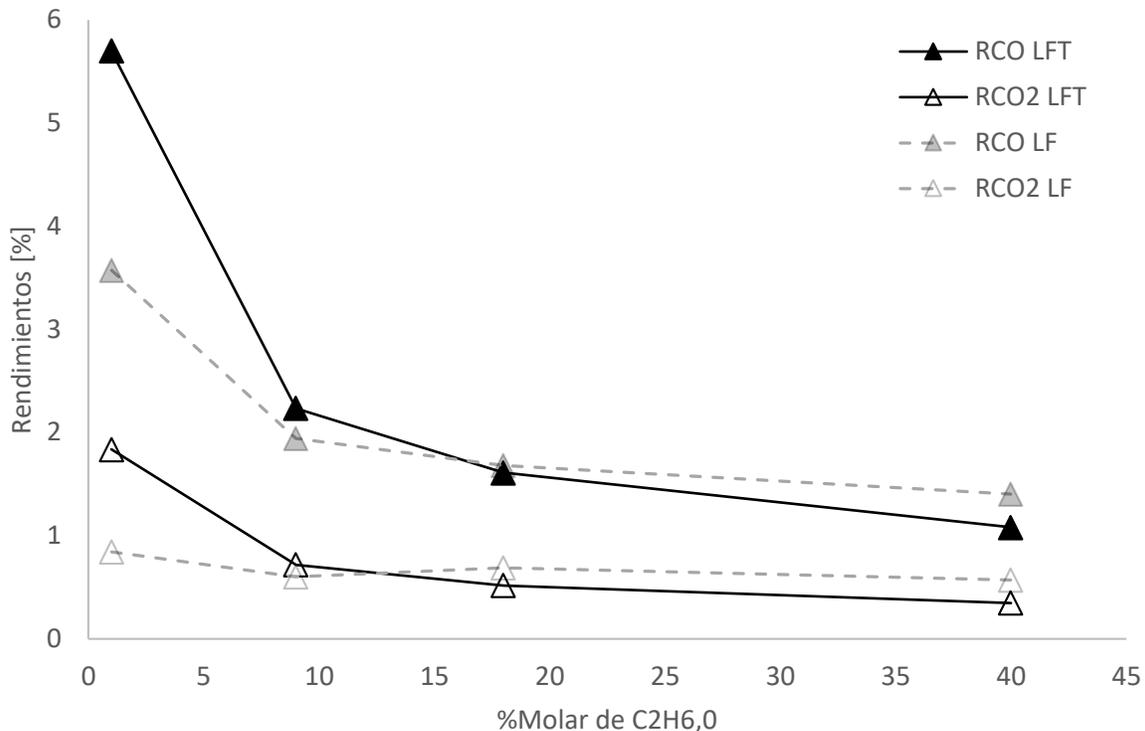


Figura 5.12 Predicciones de rendimientos hacia CO y CO₂ para los reactores de lecho fijo (LF) y lecho fluidizado turbulento (LFT) con una temperatura de 440 °C a velocidades superficiales de gas relativamente elevadas cuando la relación molar de entrada de C₂H₆ se considera dentro de un intervalo de 1-40%.

La sensibilidad de los sistemas a un incremento de etileno es bastante evidente. Los escenarios en donde el ambiente es más rico en etano tienen su efecto directamente en la DHOE y en las oxidaciones parcial y total del etano (véase Tabla 4.6, Reacciones 1-3). En cuanto a relación conversiones y rendimientos, considerar concentraciones bajas de etano ofrece opciones interesantes, no obstante, el etileno producido por tiempo podría no serlo. Por otro lado, concentraciones altas de etano ofrecen rendimientos bajos y conversión baja de etano, lo que tendría un efecto negativo al considerar etapas posteriores a la reacción, como la separación del etano de la línea de salida, y su consecuente recirculación. Por lo que operar a concentraciones moderadas de etano (9 y 18 %molar) muestra ser lo más conveniente, manejando conversiones y rendimientos relativamente altos.

De las velocidades superficiales utilizadas por Che-Galicia et al., (2015) para las simulaciones del reactor LF, aquella de $u_g = 1.08$ m/s es la única velocidad superficial del gas que puede considerarse equivalente a las condiciones de operación características del lecho fluidizado turbulento (*i.e.* $u_g = 1.1$ m/s), por lo que este caso particular será aquel utilizado para comparar el comportamiento en ambos reactores. La Fig. 5.13 muestra las conversiones y rendimientos de las especies involucradas en la DHOE a condiciones

comparables para las simulaciones de los reactores LFT y LF, es decir: temperatura de 440 °C, relación molar de entrada $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$ y velocidad superficial del gas de ~ 1.1 m/s. Las conversiones y rendimientos predichos para el reactor LF son mayores que los alcanzados en el reactor LFT, con conversiones de C_2H_6 mayores de ca. 6%, de Oxígeno ca. 5%, y rendimientos hacia etileno de ca. 5%.

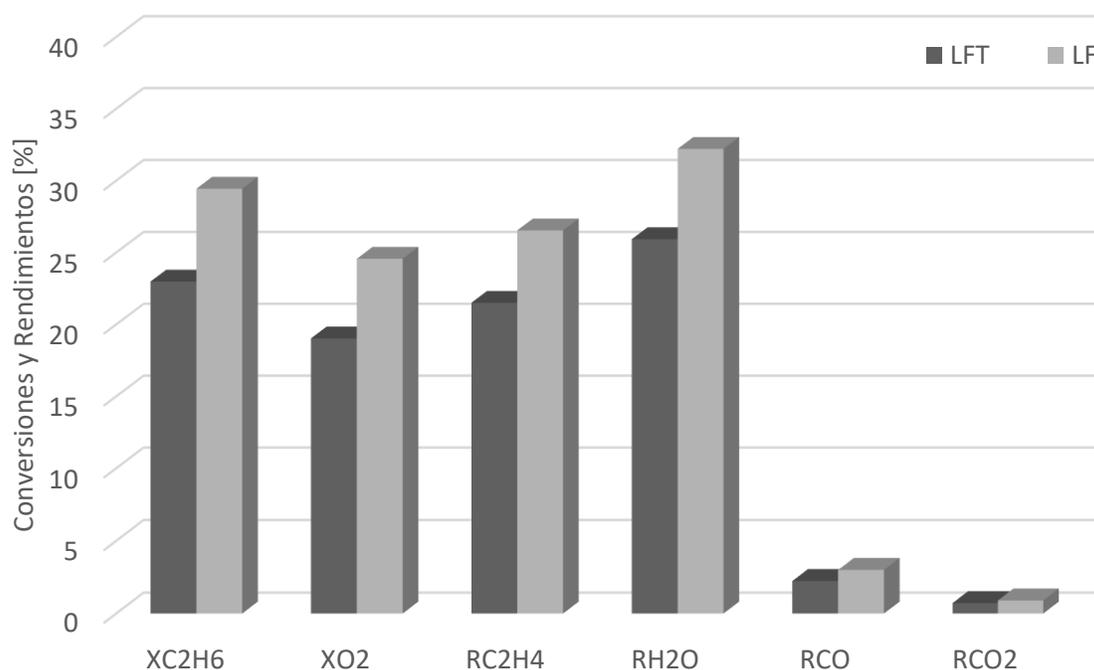


Figura 5.13 Conversiones y rendimientos de las especies involucradas en la DHOE a partir de las simulaciones de los reactores LFT y LF a una temperatura de 440 °C, relación molar de entrada de $C_2H_6/O_2/N_2 = 9/7/84$ y velocidad superficial del gas de ~ 1.1 m/s.

A pesar de evaluar ambos sistemas en condiciones similares, el intervalo de velocidad del gas en el que operan es diferente. Para el caso del reactor LF, una velocidad de gas alta supondría un tiempo de residencia menor reflejándose en menores conversiones pero con una mayor transferencia de calor, siendo esta última uno de los principales objetivos a alcanzar. Por otro lado, una velocidad de gas alta dentro del reactor LFT significaría una mejor distribución de sólidos, pero con menor tiempo de residencia, lo que influiría en menores conversiones, sin embargo, el reactor LFT presenta menor sensibilidad al parámetro de velocidad, a diferencia del reactor LF. Para el escenario anterior en particular, la velocidad superficial del gas dentro del LF fue la más baja de todos los casos analizados por Gamaliel Che-Galicia, (2016), por lo que se esperarían altas conversiones y rendimientos, con una moderada transferencia de calor. A diferencia del reactor LFT, donde

esta velocidad del gas es considerada como moderada. Esto se ve reflejado en un aumento de la fracción vacía, lo que conduce a conversiones y rendimientos relativamente moderados. En conjunto con esta discusión, se determinaron individualmente el tiempo-espacial para los casos analizados, ya que este es un punto que habilita la comparación y la medida del desempeño de reactores, de modo que apoye y justifique la comparación bajo la óptica de la velocidad del desempeño de un reactor de lecho fijo con uno de lecho fluidizado, a mismas condiciones de alimentación y de cantidad de catalizador por volumen de reactor. Este cálculo se presenta en el Apéndice E

La clara comparación entre estos dos sistemas, bajo el mayor número de condiciones equiparables refleja y destaca para el caso del reactor LF la operación en condiciones moderadas. Puede observarse que la relación conversión/rendimiento más interesante resulta de dichas condiciones: velocidades superficiales de gas altas (*i.e.* 2.06 m/s), maximizando los flujos molares de productos y parámetros de transporte de calor; temperaturas moderadas (*i.e.* 440 °C), operando en una región de temperatura que propicie la activación del material catalítico y que a su vez, el sistema de intercambio de calor pueda remover el calor generado; y relaciones molares de Etano de entrada moderadas (*i.e.* 9%Et), asegurando conversiones y rendimientos moderados a altos evitando una sobreexposición de reactivos y productos, que conduciría a la oxidación de estos y aumentando el riesgo latente de explosividad.

Como contrapunto de lo anterior, las simulaciones y evaluación del reactor LFT habilitan la operación en condiciones más severas: al observar que el sistema no presenta una gran sensibilidad a la velocidad superficial del gas, comparando con los demás parámetros considerados (*i.e.* temperatura o relación molar de entrada), el reactor puede operar dentro de un intervalo de velocidades sin presentar una caída considerable en conversiones y rendimientos; la condición de isothermicidad propia de sistemas fluidizados turbulentos junto al arreglo de tubos de intercambio de calor propuesto por Kobayashi et al., (2010) permite considerar temperaturas de operación mayores (*e.g.* 480 °C) posibilitando un manejo y remoción del calor generado (véase Apéndice C), evitando incrementos de temperatura reportados para el sistema LF, donde operar a estas condiciones propicia la generación de un punto caliente de *ca.* 540 °C y la consecuente desactivación del material catalítico, sin considerar el riesgo por inflamabilidad; y teniendo la posibilidad de trabajar a diferentes concentraciones de Etano, debido a un mejor control de temperatura y amplio rango de velocidad de operación, posicionando al reactor LFT y al proceso de fluidización turbulenta

como alternativas importante y facilitando la evaluación de la DHOE, pudiendo ser con diferentes sistemas catalíticos, a condiciones mucho más severas que las hasta ahora analizadas y reportadas considerando mayores conversiones y rendimientos, convirtiendo a este y proceso en una poderosa herramienta, no sólo para investigación y evaluación de otro tipo de catalizadores, sino como una opción alternativa para la implementación industrial.

CAPÍTULO 6

6.1. Conclusiones

Como base preliminar del diseño y evaluación de un reactor, sea para la implementación industrial futura de cierto proceso o para el estudio e investigación de nuevas rutas o tecnologías que involucren alguna transformación química, además de tener una conceptualización adecuada, el desarrollo de un modelo que lo describa es fundamental, y quizá la herramienta más poderosa que un ingeniero tiene a su disposición. Es con base en estos rubros que el presente trabajo muestra el comportamiento de un reactor de lecho fluidizado turbulento con un catalizador de OMM (MoVTeNbO).

Tanto la industria como la comunidad científica han dirigido su atención hacia la búsqueda y desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de etileno debido a su creciente demanda y a que las técnicas actuales no muestran ser suficientes para cubrir las proyecciones de dicha demanda. No obstante, los esfuerzos hasta ahora invertidos no han concretado un proceso para su posterior escalamiento industrial. Esto no ha diezmado en ningún grado la motivación para encontrar una ruta para ello, ya que diferentes sistemas catalíticos, mecanismos macro-cinéticos y reactores han sido señalados como posibles aspirantes, dentro de los cuales la DHOE haciendo uso de catalizadores de OMM se alza como un importante candidato. Por lo que, esta tesis intenta responder a la presunta si este sistema puede ser aplicado industrialmente en reactores de lecho fluidizado y si es que presenta mejores conversiones y rendimientos que los, hasta ahora solamente evaluados, reactores de lecho fijo. En virtud de ello, se desarrolló un modelo que captura el concepto base de la fluidización turbulenta, incluyendo el movimiento cíclico de las partículas, un sistema de intercambio de calor eficaz y considerando el término de reacción con base en el formalismo ER de un modelo macro-cinético para el catalizador MoVTeNbO. Tomando en cuenta el impacto de las parámetros de operación, siendo la temperatura, la velocidad superficial de gas, y las concentraciones de alimentación, se investigó el desempeño de un reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento con dimensiones industriales para la producción de etileno.

Las simulaciones muestran que, el reactor de lecho fluidizado turbulento presenta un comportamiento de conversiones y rendimientos menores a los reportados para el reactor de lecho fijo para las mismas condiciones que consideran, aunque con una tendencia bastante similar. En contraste con esto, a condiciones comparables, siendo las mismas para

ambos reactores hasta el punto que sus características inherentes y capacidades permiten (*i.e.* cantidad de catalizador por volumen de reactor, temperatura de operación, %Et en la alimentación, presión); las simulaciones sugieren que el reactor de lecho fluidizado turbulento cuenta con la considerable ventaja de operar a condiciones más severas que las, hasta ahora, analizadas en sistemas de lecho fijo, siendo la velocidad superficial del gas, una condición menos poderdante sobre el desempeño del reactor, mientras que la temperatura y las concentraciones de etano en la alimentación son las principales variables que afectan en términos de conversiones de etano y rendimientos hacia el etileno. De manera que el reactor de lecho fluidizado turbulento habilita la operación a condiciones de 480 °C o inclusive superiores, gracias a un favorecido transporte de calor y a un eficaz sistema de enfriamiento que actuaría no sólo como disipador térmico, sino como un distribuidor de partículas dentro del reactor; de igual modo, poder considerar concentraciones de etano mayores, donde las conversiones del mismo y rendimientos hacia el etileno son altos, siendo estas condiciones en las que un reactor de lecho fijo no podría operar. Con base en los resultados obtenidos, el reactor de lecho fluidizado turbulento se posiciona, no sólo como una herramienta poderosa para el estudio de diferentes sistemas catalíticos, sino también como una importante y prometedora alternativa para la implementación industrial de la DHO con el catalizador MoVTaNbO para la producción de etileno.

TRABAJO A FUTURO

De acuerdo al comportamiento exhibido en las simulaciones y notando la importante producción y directa relación con los términos de reacción, la presencia de agua puede ser un factor importante a la hora de evaluar el desempeño, no sólo del catalizador, sino del mismo reactor, dado que la fracción de sitios ocupados por el agua inhiben la DHOE y las oxidaciones parciales y totales, debido a una significativa adsorción de agua en sitios activos, como lo sugiere Che-Galicia et al., (2015). La relevancia del control para producción que interesa a nivel industrial, que viene ligado al desempeño del reactor de lecho fluidizado turbulento que se notó, la presencia del oxígeno en diferentes niveles, y la consideración de diferentes factores en las condiciones de operación, tales como la cantidad de material catalítico por volumen de reactor y de las velocidades de gas que más promueven y se recomiendan para el reactor de lecho fluidizado turbulento. De lo anterior, derivan los siguientes enfoques como propuestas de futuros trabajos de investigación:

- Estudiar el efecto de la presencia del agua sobre el rendimiento hacia los productos, e.g. considerado la remoción de agua producida a lo largo del reactor sea a través de una membrana permeable al agua, o el gas de alimentación con contenido de agua.
- Evaluar el desempeño del reactor considerando la alimentación distribuida de oxígeno, a través de la aplicación de una membrana permeable al oxígeno.
- Determinar la dependencia o sensibilidad del desempeño del reactor, utilizando diferentes tamaños de partícula.

APÉNDICE A

Para el desarrollo del modelo descrito en la sección 1.5, ciertas suposiciones deben de tenerse en cuenta en la fase burbuja:

- El comportamiento en la vecindad de cualquier burbuja ascendente se asume que el gas rodea de forma esférica a dicha burbuja, dentro de estas suposiciones es que surgen dos diferentes tipos de burbujas, las lentas y las rápidas, debe de tomarse en cuenta la velocidad de ascenso de la burbuja.

$$u_{br} = 0.711(gd_b)^{1/2} \quad (6.1)$$

- En cualquier nivel del lecho el tamaño de la burbuja no es uniforme, sin embargo, toma el tamaño de burbuja como constante a lo largo del lecho o de la sección en consideración, llamando a esto el tamaño de burbuja efectivo.
- Relaciona la velocidad de ascenso de un grupo de burbujas con la velocidad de ascenso de una sola burbuja por:

$$u_b = u_0 - u_{mf} + u_{br} = u_0 - u_{mf} + 0.711(gd_b)^{1/2} \quad (6.2)$$

- Hay presencia de sólidos en la nube de una burbuja en movimiento ascendente, pudiendo ser ignorados con error despreciable tomando a la fracción vacía de la burbuja con valor en la unidad.

Y para la fase emulsión:

- Cada burbuja ascendente tiene asociada a sí misma una estela, la cual, a su vez, lleva consigo una cierta cantidad de material sólido. Dicho sólido es arrastrado hacia arriba del lecho a una velocidad, u_b , el cual es continuamente intercambiado con sólidos “frescos” provenientes de la emulsión. Dicha relación de volumen se determina experimentalmente.
- La velocidad relativa entre el gas que se percola de manera ascendente en la emulsión, u_e , y la velocidad de sólidos en descenso, u_s , se da en condiciones “mf”

$$u_e = u_f - u_s = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} - u_s \quad (6.3)$$

Para tener una mejor comprensión de lo que pasa a nivel de las fases involucradas es importante entender, a la que es quizás la fase anfitriona: la fase burbuja y sus variaciones presentes es dichos sistemas de relativa alta velocidad intersticial, la burbuja rápida y la burbuja lenta. Para la tarea descriptiva de esta fase, la expuesta por Davidson y col, (1964), donde se introducen estos términos es, acaso, el mejor punto de partida, cuya descripción está basada en la teoría de la fluidización de dos fases ya antes mencionada. Davidson

encontró que fundamentalmente hay dos tipos de burbujas presentes en un lecho fluidizado burbujeante denominándolas: burbuja rápida y burbuja lenta:

1. Las burbujas rápidas son definidas para una sola burbuja cuya velocidad de ascenso, U_b , en el lecho sobrepasa la velocidad intersticial del gas en la fase emulsión, U_{mf} , *i.e.*:

$$U_b > U_{mf} \quad (6.4)$$

2. Las burbujas lentas son definidas para una sola burbuja cuya velocidad de ascenso es menor que la velocidad intersticial del gas en la fase emulsión, *i.e.*:

$$U_b < U_{mf} \quad (6.5)$$

A continuación, la Tabla A.1 muestra una serie de modelos comúnmente utilizados en la literatura para la descripción de sistemas fluidizados a velocidades superficiales de gas altas (H. T. Bi et al., 2000) y modificado para incluir algún ejemplo más reciente. A pesar de ser modelos usualmente utilizados para la descripción de sistemas fluidizados rápidos, es importante mencionar que éstos no se enfocan en las descripción a condiciones o escalas industriales, a excepción del último y más reciente.

Tabla A.1 12 Modelos utilizados por la literatura para describir sistemas fluidizados en régimen turbulento o fluidización rápida (H. T. Bi et al., 2000)

Autores	Principales ecuaciones del modelo	Suposiciones claves	Validación
<p>Avidan (1982)</p> <p>Edwards & Avidan (1986)</p>	$u \frac{dC_i}{dz} - D_{z,g} \frac{d^2C_i}{dz^2} + \text{Rate}_i = 0$	<p>Lecho homogéneo.</p> <p>Presencia de burbujas suprimidas (>15%)</p> <p>Dispersión axial difiere en lecho y "freeboard".</p>	<p>Proceso metanol a gasolina a escala banco, planta piloto y planta de demostración $D_t = 0.04\text{m}; 0.1\text{m}; 0.6\text{m}$</p> <p>Estudio de baffles en la conversión.</p> <p>Rango de velocidades de $u = 0.05 - 0.6 \text{ m/s}$</p> <p>Mantuvo eficiencia de conversión en escalamiento.</p>
<p>Sun & Grace (1990)</p>	$\text{B: } u \frac{dC_{ib}}{dz} + k_{be} a_l \varepsilon_B (C_{ib} - C_{ie}) + k_{rb} \phi_b C_{ib} = 0$ $\text{E: } k_{be} a_l \varepsilon_B (C_{ie} - C_{ib}) + k_{re} \phi_e C_{ie} = 0$	<p>Fracción de sólidos en fase diluida no es despreciable.</p> <p>Flujo de gas por emulsión despreciable.</p> <p>Intercambio entre fases representado por contraflujo de masa k_{be}.</p> <p>Efecto de partículas finas sobre conversión.</p>	<p>Efecto de PSD en conversión de ozono en regímenes burbujeante, turbulento y de fluidización rápida.</p> <p>Investigación sobre rango de velocidades $u = 0.1 - 1.8 \text{ m/s}$ con tipo de partículas FCC $d_p = 60 \mu\text{m}$ y $D_t = 0.1 \text{ m}; L_t = 2 \text{ m};$</p>

<p>Foka <i>et al.</i> (1994, 1996)</p>	$1 \rightarrow \{ \text{SP: } u \frac{dC_i}{dz} - D_{z,g} \frac{d^2C_i}{dz^2} + \text{Rate}_i = 0$ $2 \rightarrow \begin{cases} \text{B: } u \frac{dC_i}{dz} + k_{be} a_l \varepsilon_B (C_{ib} - C_{ie}) = 0 \\ \text{E: } k_{be} a_l \varepsilon_B (C_{ie} - C_{ib}) + \text{Rate}_i = 0 \end{cases}$	<p>Fracción de sólidos en fase diluida es despreciable.</p> <p>Intercambio entre fases representado por contraflujo de masa k_{be}.</p> <p>Tamaño estable máximo de burbuja considerado.</p>	<p>Rango de velocidades de $u = 0.77 - 1.1$ m/s con catalizador</p> <p>$d_p = 196 \mu\text{m}$</p> <p>Rango de temperaturas de $T = 450 - 500$ °C comparando modelos tipo FP, RCTA, FPAD.</p>
<p>Ege <i>et al.</i> (1996)</p>	$\text{B: } u_{br} \frac{dC_b}{dz} + k_{be} (C_b - C_e) + k_{ba} (C_b - C_e) (\gamma_{BA} + \gamma_A) = 0$ $\text{E: } u_e (C_{e,i} - C_e) + k_{be} \frac{\beta}{(1 - \beta_c) \varepsilon_e} \left(\frac{1}{H} \int_0^H C_b dz - C_e \right) - \gamma_{EA} k_{ea} (C_e + C_b) = 0$ $\text{Anulo: } u_a \frac{dC_a}{dz} - \gamma_A \frac{\alpha \beta_c}{(1 - \alpha) \varepsilon_a} k_{ba} (C_b + C_a) - \gamma_{BA} \frac{\alpha \beta_c}{(1 - \alpha) \varepsilon_a} k_{ba} \left(\frac{1}{H} \int_0^H C_b dz - C_a \right) - \gamma_{EA} \frac{\alpha (1 - \beta_c) \varepsilon_{ec}}{(1 - \alpha) \varepsilon_a} k_{ea} (C_b + C_a) = 0$	<p>Flujo pistón (FP) de gas a través de las burbujas y mezclado perfecto (MP) de emulsión en el núcleo.</p> <p>Flujo de gas por ánulo como FP o MP.</p> <p>Intercambio de gas entre fases y ánulo.</p>	<p>Combinación de FP, RTCA en simulación con burbujas, emulsión y ánulo.</p> <p>Sólo se mostró un modelo sin reacción (modelo frío).</p> <p>Término transitorio incluido para predecir la concentración; predicción satisfactoria.</p>
<p>Venderbosch (1998)</p>	$\text{B: } u \frac{dC_{ib}}{dz} + k_{be} a_l (C_{ib} - C_{ie}) = 0$ $\text{E: } -D_{z,g} \frac{d^2C_i}{dz^2} + k_{be} a_l (C_{ie} - C_{ib}) + \text{Rate}_{id} = 0$	<p>Burbujas libres de partículas.</p> <p>Flujo pistón de gas por burbujas.</p>	<p>Tasa de reacción incluye factor de efectividad y velocidad de dilución para control de actividad del catalizador.</p>

		Sin flujo de gas neto por fase densa.	Probado para la oxidación de CO sobre catalizador de Pt $D_t = 0.05$ m $d_p = 65 \mu\text{m}$ $u = 0.1 - 0.9$ m/s con desempeño del modelo satisfactorio.
Chaouki J. <i>et al.</i> (1999a)	<p>Diluida: $u_d \frac{dC_d}{dz} + k_{de} a_l (C_d - C_e) - \text{Rate}_d = 0$</p> <p>Emulsión: $u_e \frac{dC_e}{dz} - D_{e,g} \frac{d^2 C_e}{dz^2} + k_{de} a_l (C_e - C_d) + \text{Rate}_e = 0$</p>	<p>Flujo unidimensional en las dos fases.</p> <p>Flujo pistón en la fase diluida y flujo axialmente disperso en la fase emulsión.</p> <p>Reacción presente en la fase emulsión y reacción homogénea en ambas fases.</p> <p>Correlaciones para los vacíos para fase e interfase.</p>	<p>Aplicado a la oxidación catalítica de gas natural para la síntesis de etileno.</p> <p>Modelo comparado con resultados experimentales de un reactor de 0.2 m donde las conversiones y selectividades fueron medidas.</p>

<p>Thompson <i>et al.</i> (1999)</p> <p>Grace <i>et al.</i> (1999b)</p>	<p>F Densidad Baja: $u_L \frac{dC_{iL}}{dz} - D_{z,gL} \frac{d^2C_{iL}}{dz^2} + k_{LH} a_i \psi_L (C_{iL} - C_{iH}) / \psi_L + \rho_L \text{Rate}_{iL} = 0$</p> <p>F Densidad Alta: $u_H \frac{dC_{iH}}{dz} - D_{z,gH} \frac{d^2C_{iH}}{dz^2} + k_{LH} a_i \psi_L (C_{iH} - C_{iL}) / \psi_H + \rho_H \text{Rate}_{iH} = 0$</p>	<p>Modelo de Grace (1984) de lecho burbujeante de dos fases valido en limite burbujeante y el modelo de flujo pistón axialmente disperso valido en el límite turbulento.</p> <p>Gas fluye por ambas fases.</p> <p>Sólidos presentes en ambas fases.</p> <p>Intercambio significativo en ambas fases.</p> <p>Dispersión significativa en ambas fases.</p>	<p>Rango de velocidades de $u = 0.1 - 1.15$ m/s con catalizador de tipo FCC $d_p = 60 \mu\text{m}$ y $D_t = 0.1$ m</p> <p>Promediado probabilístico de variables hidrodinámicas.</p> <p>Fases de baja y alta densidad convergen en una sola fase en el límite de turbulencia completamente desarrollada.</p> <p>Transición suave de régimen burbujeante a turbulento.</p> <p>Predicciones satisfactorias para conversiones de ozono y anhídrido ftálico.</p>
<p>Abba <i>et al.</i> (1999)</p>	<p>F Densidad Baja: $u_L \frac{\partial C_{iL}}{\partial z} - D_{z,gL} \frac{\partial^2 C_{iL}}{\partial z^2} - \frac{D_{z,gL}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_{iL}}{\partial r} \right) + k_{LH} a_i \psi_L (C_{iL} - C_{iH}) / \psi_L + \rho_L \text{Rate}_{iL} = 0$</p> <p>F Densidad Alta: $u_H \frac{dC_{iH}}{dz} - D_{z,gH} \frac{d^2C_{iH}}{dz^2} - \frac{D_{z,gH}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_{iH}}{\partial r} \right) + k_{LH} a_i \psi_L (C_{iH} - C_{iL}) / \psi_H + \rho_H \text{Rate}_{iH} = 0$</p>	<p>Modelo de ánulo-núcleo valido al límite de altas velocidades, más allá del turbulento completamente desarrollo.</p> <p>Dispersión radial significativa.</p> <p>En conjunto con las suposiciones de Thompson (1999).</p>	<p>Fases de baja y alta densidad convergen en una sola fase en el límite de turbulencia completamente desarrollada, después se segrega en un núcleo diluido y ánulo denso a velocidades altas.</p> <p>Otros presentados por el trabajo de Thompson <i>et al.</i> (1999).</p>

<p>(Romano et al., 2016)</p>	<p>L Denso } $\frac{dF_i}{dz} = \rho_{b,f} \times S \times R_i$ Freeboard }</p>	<p>Condiciones de operación fijas de acuerdo a datos de planta.</p> <p>Fase gas como flujo pistón y mezcla completa de sólidos dentro de lecho denso.</p> <p>Temperatura uniforme en todo el lecho denso.</p> <p>Diferencias de temperatura gas-sólido despreciables.</p>	<p>Aplicado a la oxidación parcial de n-butano para la producción de anhídrido maleico (AM).</p> <p>Modelo comparado con resultados experimentales de un reactor de dimensiones industriales donde las conversiones y selectividades fueron medidas.</p> <p>Resultados concuerdan con evidencia proveniente de campañas de producción de AM en plantas reales.</p>
------------------------------	---	---	--

APÉNDICE B

A continuación se presenta el desarrollo de las ecuaciones para la discretización del reactor LFT en una serie de tanques RTCA.

A partir de un balance de materia para un RCTA se tiene la siguiente expresión:

$$V_r \frac{dC_{n,i}}{dt} = F_{n,i-1} - F_{n,i} + \left(\rho_{b,act} \sum_{j=1}^7 v_{ij} \bar{r}_j \right) \quad (7.1)$$

donde $F_n = y_n F_{tot}$ y a partir de la ley del gas ideal, la Ec. (7.1) se rescribe de manera tal que:

$$V_r \frac{d}{dt} \left(\frac{P_{n,i}}{RT} \right) = \frac{QP}{RT} (y_{n,i-1} - y_{n,i}) + \left(\rho_{b,act} \sum_{j=1}^7 v_{ij} \bar{r}_j \right) \quad (7.2)$$

de manera análoga al flujo molar de cada especie, la ecuación anterior queda redefinida como:

$$V_r \frac{P}{RT} \frac{d}{dt} (y_{n,i}) = Q \frac{P}{RT} (y_{n,i-1} - y_{n,i}) + \left(\rho_{b,act} \sum_{j=1}^7 v_{ij} \bar{r}_j \right) \quad (7.3)$$

$$\frac{dy_{H_2O,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{H_2O,i-1} - y_{H_2O,i}) + \frac{\rho_{b,act} RT}{P} \times [1r_1 + 3r_2 + 3r_3 + 2r_4 + 2r_5] \quad (7.4)$$

De modo que la ecuación final para cada componente es:

$$\frac{dy_{n,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{n,i-1} - y_{n,i}) + \frac{RT}{P} \times \left(\rho_{b,act} \sum_{j=1}^7 v_{ij} \bar{r}_j \right) \left[= \right] \frac{\left(\frac{\text{mol}_n}{\text{mol}_{tot}} \right)}{s} \quad (7.5)$$

Las expresiones para cada uno de los componentes a partir de la Ec. (4.39) junto al contenido de la Tablas 4.6 y 4.10, quedan de la siguiente manera:

$$\frac{dy_{C_2H_6,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{C_2H_6,i-1} - y_{C_2H_6,i}) - \frac{\rho_{b,f} RT}{P} \times [1\bar{r}_1 + 1\bar{r}_2 + 1\bar{r}_3] \quad (7.6)$$

$$\frac{dy_{O_2,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{O_2,i-1} - y_{O_2,i}) - \frac{\rho_{b,act}RT}{P} \times [1\bar{r}_1 + 7\bar{r}_2 + 5\bar{r}_3 + 6\bar{r}_4 + 4\bar{r}_5] \quad (7.7)$$

$$\frac{dy_{C_2H_4,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{C_2H_4,i-1} - y_{C_2H_4,i}) + \frac{\rho_{b,act}RT}{P} \times [1\bar{r}_1 - 1\bar{r}_4 - 1\bar{r}_5] \quad (7.8)$$

$$\frac{dy_{H_2O,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{H_2O,i-1} - y_{H_2O,i}) + \frac{\rho_{b,act}RT}{P} \times [1\bar{r}_1 + 3\bar{r}_2 + 3\bar{r}_3 + 2\bar{r}_4 + 2\bar{r}_5] \quad (7.9)$$

$$\frac{dy_{CO,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{CO,i-1} - y_{CO,i}) + \frac{\rho_{b,act}RT}{P} \times [2\bar{r}_3 + 2\bar{r}_5] \quad (7.10)$$

$$\frac{dy_{CO_2,i}}{dt} = \frac{Q_0}{V_r} (y_{CO_2,i-1} - y_{CO_2,i}) + \frac{\rho_{b,act}RT}{P} \times [2\bar{r}_2 + 2\bar{r}_4] \quad (7.11)$$

donde el subíndice i representa el RCTA en que se está evaluando. Los términos promedio son análogos al mostrado en la Ec. (4.40)

APÉNDICE C

Esta sección presenta las ecuaciones y cálculos de propiedades físicas relacionadas a los gases del proceso.

Los números de Froude de partícula, de Reynolds de partícula y de Arquímedes están definidos por las Ecs. ((8.1)-(8.3)):

$$Fr_p = \frac{u_g^2}{d_p g} \quad (8.1)$$

$$Re_p = \frac{u_g d_p \rho_g}{\mu_g} \quad (8.2)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (8.3)$$

La viscosidad y densidad de la mezcla de gases fueron calculadas tomando en cuenta una mezcla de etileno y aire (oxígeno y nitrógeno) a la temperatura de alimentación del sistema (ca. 300 K). Por medio del método de Wilke se obtuvo la viscosidad de la mezcla para gases a bajas presiones. Este método utiliza las fracciones mol y las viscosidades de los componentes puros a la misma temperatura.

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (8.4)$$

Para una mezcla binaria, este método se expresa en la Ec. siguiente:

$$\mu_g = \frac{y_1 \mu_1}{y_1 \Phi_{11} + y_1 \Phi_{12} + y_1 \Phi_{13}} + \frac{y_2 \mu_2}{y_2 \Phi_{21} + y_2 \Phi_{22} + y_2 \Phi_{23}} \quad (8.5)$$

Los parámetros de interacción binarios Φ deben ser calculados para cada par de compuesto i y j :

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (8.6)$$

$$\Phi_{ji} = \frac{\mu_j M_i}{\mu_i M_j} \Phi_{ij} \quad (8.7)$$

Cuando los subíndices son los mismos (e.g. Φ_{11}), el valor del parámetro de interacción binario es igual a la unidad. Y la densidad de la mezcla está definida como:

$$\rho_m = \sum_{i=1}^n y_i \rho_i \quad (8.8)$$

Para la mezcla binaria, la Ec. (8.8) se expresa como:

$$\rho_g = y_1 \rho_1 + y_2 \rho_2 \quad (8.9)$$

Para el cálculo de la energía generada por las reacciones dentro del reactor, se tomaron en cuenta las propiedades físicas (i.e. entalpía específica, entalpías estándar de formación, capacidades caloríficas y calores de combustión) y flujos molares de entrada y salida del lecho denso (ver Apéndice E).

Para calcular las capacidades caloríficas dependientes de la temperatura, se utilizó la Ec. (8.10) (Felder & Rousseau, 2005)

$$Cp_n = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (8.10)$$

donde los parámetros a , b , c y d dependen de cada sustancia, n , presentadas en la Tabla 10.1. Para el caso del Nitrógeno y Oxígeno se toman en cuenta las capacidades caloríficas medias de combustión ideal \overline{Cp}_n

Tabla 13 Valores de entalpías estándar de formación y parámetros para determinar las capacidades caloríficas a diferentes temperaturas (Felder & Rousseau, 2005).

	$\Delta H^{\circ}f$ [kJ/mol]	a	b	c	d
C ₂ H ₆	-84.67	49.37	1.39E-01	-5.82E-05	7.28E-09
C ₂ H ₄	52.28	40.75	1.15E-01	-6.89E-05	1.77E-08
H ₂ O	-241.83	33.46	6.88E-03	7.60E-06	-3.59E-09
CO	-110.52	28.95	4.11E-03	3.55E-06	-2.22E-09
CO ₂	-393.5	36.11	4.23E-02	-2.89E-05	7.46E-09

Con el propósito de obtener los cambios en la entalpía de cada componente debido a que las condiciones de entrada y salida del reactor son diferentes temperaturas de las

condiciones estándar, se requiere hacer el cálculo según las Ecs. siguientes, siendo para los compuestos la Ec. (8.11)

$$\Delta \hat{H}_n(T_1 \rightarrow T_2) = \Delta \hat{H}_n + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_n}(T) dt \quad (8.11)$$

y para los componente moleculares la Ec. (8.12)

$$\Delta \hat{H}_n(T_1 \rightarrow T_2) = \overline{C_{p_n, T_2}}(T_2 - T_{ref}) - \overline{C_{p_n, T_1}}(T_1 - T_{ref}) \quad (8.12)$$

Los valores de las capacidades caloríficas medias de combustión ideal para el cálculo de las entalpías específicas de los componentes moleculares, con estados de referencias en condiciones normales de presión y temperatura (*i.e.* 1 atm y 25 °C) para el caso particular de Temperatura de entrada de reactivos y productos de 300 °C y de salida de 480 °C se muestran en la Tabla 10.2.

Tabla 14 Valores de capacidades caloríficas medias de combustión ideal del oxígeno y nitrógeno y entalpías específicas a 300 °C y 480 °C (Felder & Rousseau, 2005).

T [°C]	300		480	
	$\overline{C_{p_n}}$ [J/mol °C]	H [kJ/mol]	$\overline{C_{p_n}}$ [J/mol °C]	H [kJ/mol]
O ₂	30.8	8.47	31.568	14.36344
N ₂	29.52	8.118	29.932	13.61906

Haciendo uso de las ecuaciones anteriores, relacionadas al balance de energía, para determinar el calor total generado dentro del reactor, se hace uso de la definición siguiente (Felder & Rousseau, 2005):

$$Q = \sum (\Delta \hat{H}_n F_n)_{salida} - \sum (\Delta \hat{H}_n F_n)_{entrada} \quad (8.13)$$

Para el caso particular de la simulación del reactor LFT, con una velocidad superficial del gas $u_g=0.9$ m/s, temperatura de $T=480$ °C y relación molar de entrada de $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$, estas propiedades están listadas para una velocidad superficial del gas de entrada de 0.9 m/s, temperatura de $T=300$ °C y presión de $P=1$ atm a la salida se generó la tabla 10.3 que presenta los valores de los flujos molares de entrada y salida tanto de reactivos como productos y las entalpías específicas.

Tabla 15 Valores de flujos molares y entalpías específicas de los componentes para la simulación con una velocidad superficial del gas $u_g=0.9$ m/s, temperatura de $T=480$ °C y relación molar de entrada de $C_2H_6/O_2/N_2=9/7/84$

	Entrada a 300 °C		Salida a 480 °C	
	F_n [mol/s]	H [kJ/mol]	F_n [mol/s]	H [kJ/mol]
C2H6	9.26446392	-65.38	4.71142893	-48.26
O2	7.20569416	8.47	0.27538379	14.36344
N2	86.4683	8.118	86.4683	13.61906
C2H4	0	0	4.02740625	81.69
H2O	0	0	5.60429246	-225.58
CO	0	0	0.77649705	-96.77
CO2	0	0	0.27476043	-373.17

De modo que, con la Ec. (8.13), el calor total generado por la reacción a las condiciones antes mencionadas es de:

Calor total Q [kW]	315.965478
--------------------	------------

En un sistema reaccionante exotérmico en condiciones isotérmicas, esta cantidad de calor generado debe ser removido de alguna manera, ya sea un sistema de enfriamiento o algún gas inerte que absorba el calor, en esta sección solamente se enuncia el procedimiento considerando el sistema de enfriamiento propuesto por Kobayashi et al., (2010).

Considerando el enfriante como agua presurizada a ca. 30 bar y con temperatura de entrada de 200 °C. A continuación se determina la cantidad de agua requerida, de acuerdo a la energía generada.

Tabla 16 Valores de entalpías específicas de agua saturada a 30 bar y diferentes temperaturas y entalpía de vaporización a 30 bar .(Felder & Rousseau, 2005)

H ₂ O	$\hat{H} (l)$ [kJ/kg]
T = 200 °C	858.6
T = 235 °C	1008.4

H ₂ O	$\Delta\hat{H}_{vap}$ [kJ/kg]
30 bar	1793.9

Con un balance de calor de agua considerando la cantidad de vapor que se produce de acuerdo al sistema de Kobayashi y col.:

$$Q = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \Delta \hat{H} \quad (8.14)$$

donde la masa de agua total necesaria puede dividirse en la cantidad de vapor producido y aquella que permanece líquida:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(l)} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(v)} \quad (8.15)$$

donde la masa de vapor está dada por:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}(v)} = f \times \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8.16)$$

y f es la fracción de agua que se transforma a vapor, $f = 0.2685$. Entonces, el balance de agua está dado por la siguiente ecuación:

$$Q = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \Delta \hat{H} = \left(\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} - (f \times \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}) \right) \Delta \hat{H} + (f \times \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}) \Delta \hat{H}_{\text{vap}} \quad (8.17)$$

Junto a los valores de la Tabla 17, la masa de agua total necesaria para absorber el calor generado por la reacción en el caso particular analizado es de:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.53 \text{ kg/s} \quad (8.18)$$

APÉNDICE D

Para la determinación del régimen de fluidización en el que se está operando, y haciendo énfasis en la localización del régimen turbulento, una de las técnicas mayormente utilizadas es la identificación por medio del monitoreo de las fluctuaciones de presión a lo largo del lecho, sin embargo, al contar con escasa información que reporte estas fluctuaciones otro medio es la detección de dos velocidades características (*i.e.* u_c y u_k). La velocidad u_c , velocidad de rompimiento o de transición, corresponde a las condiciones de operación de un lecho en donde las burbujas y/o slugs alcanzan su máximo diferencial de presión significativo. Un incremento continuo en la velocidad del gas resultará en el rompimiento de estas estructuras y a su vez en la disminución de las fluctuaciones de la presión, lo cual promueve la presencia de flujo estacionario. (Yerushalmi & Cankurt, 1979) y predicen la transición de un lecho que opera en régimen burbujeante a turbulento. Dado que esta transición no es súbita, puede encontrarse entre estas dos velocidades características, puesto que se tiene un acuerdo que la velocidad u_c marca el comienzo de la transición del régimen burbujeante o slugging al de transporte, donde esta transición es ampliamente referida como la fluidización turbulenta, es por eso que el rango de localización del régimen turbulento se encuentra definido de tal manera que:

$$U_g > U_c \quad (9.1)$$

La velocidad de transición tiene una dependencia directa con la temperatura debido a la densidad y viscosidad del gas. Este cambio en las propiedades físicas del fluido tiene como consecuencia fluctuaciones de velocidades inherentes a la operación con temperaturas relativamente altas. La correlación de (Cai *et al.*, 1989) derivada para un rango de temperaturas de operación altas (*ca.* 325-725 K) habilita la estimación de la velocidad de transición hacia el régimen de fluidización turbulento dentro del rango temperaturas en el que opera la DHOE:

$$\frac{u_c}{\sqrt{gd_p}} = \left(\frac{0.211}{d_r^{0.27}} + \frac{2.42 \cdot 10^{-3}}{d_r^{1.27}} \right) \left(\frac{\mu_{g,20}}{\mu_g} \right)^{0.2} \left[\left(\frac{\rho_{g,20}}{\rho_g} \right) \frac{(\rho_p - \rho_g)}{\rho_g} \frac{d_r}{d_p} \right]^{0.27} \quad (9.2)$$

Con las propiedades físicas y la velocidad del gas ya determinadas, es posible calcular la fracción vacía en el lecho denso a través de la ecuación modificada de Richardson-Zaki

que correlaciona la fracción vacía con la velocidad superficial del gas (Avidan & Yerushalmi, 1882; H. T. Bi *et al.*, 2000):

$$\frac{u_g}{u_t^*} = \varepsilon_{db}^{n_{RZ}} \quad (9.3)$$

donde la velocidad terminal de clúster u_t^* , y el índice de Richardson y Zaki, n_{RZ} son provistos por (Venderbosch, 1998) para régimen turbulento como $u_t^* = 2.7 \text{ m/s}$ y $n_{RZ} = 3.6$

Para la fracción sólidos en el “freeboard” se asume un decaimiento exponencial con la altura del reactor, evaluando desde la altura del lecho denso $\phi_{db}(L = L_{db}) = 1 - \varepsilon_{db}$ (Kunii & Levenspiel, 1991; Romano *et al.*, 2016):

$$\phi_{fb} = \phi^* + (\phi_{db} - \phi^*) \exp(-aL_{fb}) \quad (9.4)$$

donde

$$\phi^* = G_s / (u_g - u_t) \rho_p \quad (9.5)$$

y el factor exponencial a es dado por (Abba *et al.*, 2003): $a_{fb} = 3 / (u_g - u_{mf})$. El flux de catalizador arrastrado fuera del reactor está definido por $G_s = F_s / S$ y u_t es la velocidad terminal de sólidos. Al no tener un flux de catalizadores G_s , se sugiere utilizar la correlación propuesta por (Choi *et al.*, 1999):

$$G_i^* = G_{ih}^* + G_{i\infty}^* \quad (9.6)$$

$$\frac{G_{ih}^* d_p}{\mu_g} = C_D Re_p \exp(-9.12 - 0.0153a(L_t - L_{db})) \quad (9.7)$$

$$\frac{G_{i\infty}^* d_p}{\mu_g} = Ar^{0.5} \exp(6.92 - 2.11F_g^{0.303} - 13.1/F_d^{0.902}) \quad (9.8)$$

donde el número de Arquímedes está definido por la Ec. (8.3) y los coeficientes de arrastre por las Ecs. ((9.9)-(9.11)):

$$F_g = g d_p (\rho_p - \rho_g) \quad (9.9)$$

$$F_d = C_D \rho_g u^2 / 2 \quad (9.10)$$

$$ad_p = \exp\left(-11.2 + 210 \frac{d_p}{L_t - d_p}\right) \left(\frac{d_p \rho_g (u_g - u_{mf})}{\mu_g}\right)^{-0.492} \times \left(\frac{\rho_p g d_p}{\rho_g (u_g - u_{mf})^2}\right)^{0.725} \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g}\right)^{0.731} C_D^{-1.47} \quad (9.11)$$

El coeficiente de arrastres de sólidos C_D depende directamente tanto de las contribuciones inerciales como las viscosas, de modo que:

$$C_D = \begin{cases} 24 / Re_p & \text{para } Re_p \leq 5.8 \\ 10 / Re_p^{0.5} & \text{para } 5.8 < Re_p \leq 540 \\ 0.43 & \text{para } 540 < Re_p \end{cases} \quad (9.12)$$

La fracción vacía de mínima fluidización y velocidades de mínima fluidización y terminal de sólidos están dadas por las Ecs. ((9.13)-(9.15)) respectivamente (Kunii & Levenspiel, 1991):

$$\epsilon_{mf} = 0.586 \phi^{-0.72} \left(\frac{\mu_g}{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}\right)^{0.029} \left(\frac{\rho_p}{\rho_g}\right)^{0.021} \quad (9.13)$$

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{150 \mu_g} \times \frac{\epsilon_{mf}^2 \phi^2}{1 - \epsilon_{mf}} \quad (9.14)$$

$$u_t = \frac{4 d_p (\rho_p - \rho_g) g}{3 \rho_g C_D} \times \frac{\epsilon_{mf}^2 \phi^2}{1 - \epsilon_{mf}} \quad (9.15)$$

En conjunto con la correlación de Cai, el diagrama de régimen de flujo general que presenta Kunii & Levenspiel, (1991) en la Fig. D.1 fui utilizado para corroborar que las velocidades superficiales del gas a las que fueron realizadas las simulaciones se encuentran dentro de la zona de régimen turbulento.

La altura de los lechos fue determinada de acuerdo a los datos experimentales reportados por (Romano *et al.*, 2016) para un sistema análogo al analizado en el presente, cuyo estudio pudo correlacionar la altura del lecho de acuerdo a la densidad del mismo asegurando un retorno de catalizador igual a la tasa de salida del reactor (relacionado con

nuestra suposición de altura del lecho mayor a la TDH), de modo que la altura tanto del lecho denso como del “freeboard” es una fracción de la altura total del reactor, definida por las relaciones de las Ecs. siguientes:

$$L_{db} = 0.4L_t \quad (9.16)$$

$$L_{fb} = 0.6L_t \quad (9.17)$$

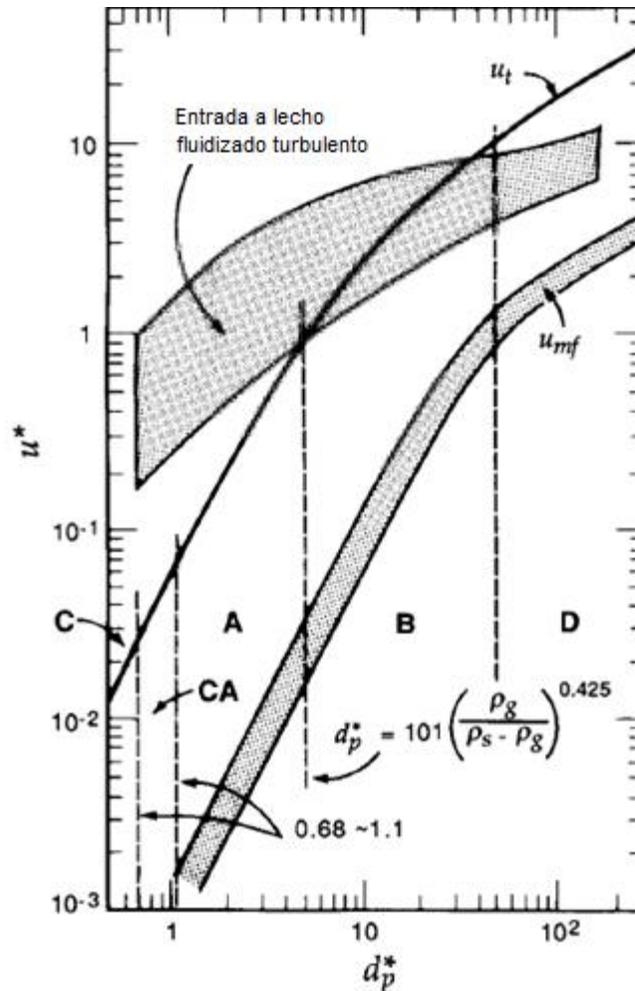


Figura D.1 Diagrama general de régimen de flujo para un amplio rango de contacto gas-sólidos (Kunii & Levenspiel, 1991)

La densidad de sólidos en cada lecho debe de tomar en cuenta que el catalizador tiene un recubrimiento de fase activa soportado sobre un núcleo de alúmina. De acuerdo a la relación de alturas de las Ecs. ((9.16) y (9.17)), se busca una cantidad de catalizador que las mantenga, por lo cual se adopta una relación integral del propuesto por (Romano *et al.*, 2016):

$$\int_0^{L_{db}} \rho_{b,db} \cdot Sdz + \int_{L_{db}}^{L_{fb}} \rho_{b,fb} \cdot Sdz = M_{cat} \quad (9.18)$$

donde M_{cat} es la cantidad de catalizador dentro del reactor.

Gamaliel Che-Galicia et al., (2015) consideran para las evaluaciones correspondientes al reactor LF, una partícula catalítica conformada por un soporte de TiO_2 sobre la cual la fase activa (*i.e.* MoVTeNbO) es externamente depositada. Partiendo de esto, la densidad comúnmente reportada para partículas de Titania es de $\rho_p = 4230 \text{ kg}_{soporte} / \text{m}^3_{soporte}$ y con una fracción vacía de $\varepsilon = 0.48$ se tiene una densidad de partículas en relación al volumen del reactor de:

$$\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon) = 4230 \frac{\text{kg}_{soporte}}{\text{m}^3_{soporte}} \left(0.52 \frac{\text{m}^3_{soporte}}{\text{m}^3_{reactor}} \right) = 2199.6 \frac{\text{kg}_{soporte}}{\text{m}^3_{reactor}} \quad (9.19)$$

y junto a la densidad de fase activa dentro del lecho reportada de:

$$\rho_{b,activa} = 75 \frac{\text{kg}_{fase,activa}}{\text{m}^3_{reactor}} \quad (9.20)$$

se determina un factor que considere la cantidad de fase activa dependiendo de la masa de soporte que se suponga dentro del reactor tal que:

$$\frac{\rho_{b,activa}}{\rho_p (1 - \varepsilon)} = 0.034 \frac{\text{kg}_{fase,activa}}{\text{kg}_{soporte}} \quad (9.21)$$

siendo de ca. 3% de masa de masa activa en relación al soporte utilizado. Por lo que este factor es considerado dentro del modelo del reactor de LFT para determinar la cantidad de material catalítico y manejarlo en condiciones comparables con el reactor de LF.

APÉNDICE E

Cómo fue mencionado anteriormente, dentro de los resultados, considerar el parámetro de velocidades superficiales del gas cómo un punto de comparación entre un reactor de lecho fluidizado turbulento y uno de lecho fijo podría parecer en un principio no lo adecuado debido a que sus rangos de operación en cuanto a este parámetro difieren bastante, sin embargo, algunas de las formas de medir el desempeño de cualquier reactor es sin duda el tiempo de residencia, el tiempo-espacial y la velocidad espacial, en este rubro se determinó el tiempo-espacial de modo que la comparación entre estas velocidades se refuerce y quede fundamentado, para la cuál se utilizó la expresión en Levenspiel, (1999):

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} \quad (10.1)$$

donde V_r es el volumen del reactor y Q_0 es el flujo volumétrico. A continuación se muestra una tabla que contiene el cálculo para el tiempo-espacial para el reactor de lecho fijo que usamos en la comparación; para el reactor de lecho fluidizado turbulento y la serie de tanques RTCA para el rango de velocidades en los que se simularon.

	u_g [m/s]	Q [m ³ /s]	V [m ³]	τ [s]
Lecho Fijo	1.13870215	0.00058611	0.0012868	2.19548193
	2.27740431	0.00117222	0.0012868	1.09774096
L. Fluidizado	0.9	6.36172512	16.9646003	2.66666667
	1.3	9.18915851	16.9646003	1.84615385
Serie RTCA x15	0.9	6.36172512	1.13097336	2.66666667
	1.3	9.18915851	1.13097336	1.84615385

A continuación se presentan los resultados del RLF reportados por las simulaciones hechas por Che-Galicia et al., (2015) sobre los flujos molares de etano, oxígeno, etileno y agua. Así como los flujos molares calculados para el RLFT para todas las especies considerando las condiciones comparables con el RLF. Estos flujos molares son presentados por área de reactor, esto es debido a que el área de estos reactores es diferente.

Lecho Fijo GCG											
T [°C]	C2H6/O2/N2	ug [m/s]	XC2H6 [%]	XO2 [%]	RC2H4 [%]	RH2O [%]	Ftot	FC2H6 [mol/s m2]	FO2 [mol/s m2]	FC2H4 [mol/s m2]	FH2O [mol/s m2]
440	09//07//84	2.158677	20.6	16.54	18.94	22.84	36.89	2.64	0.00	0.63	0.76
440	09//07//84	1.079339	29.44	24.57	26.54	32.21	36.89	2.34	1.95	0.88	1.07
440	09//07//84	1.619008	23.87	20	22.27	27.13	36.89	2.53	2.07	0.74	0.90
440	09//07//84	2.158677	20.92	17.31	19.39	23.36	36.89	2.63	2.14	0.64	0.78
400	09//07//84	2.158677	8.02	5.79	7.84	8.52	39.08	3.24	2.58	0.28	0.30
440	09//07//84	2.158677	20.6	16.54	18.94	22.84	36.89	2.64	2.16	0.63	0.76
480	09//07//84	2.158677	48.41	51.6	42.03	62.84	34.93	1.62	1.18	1.32	1.98
440	01//07//91	2.158677	47.58	4.43	45.26	51.57	36.89	0.19	2.47	1.50	1.71
440	09//07//84	2.158677	20.6	16.54	18.94	22.84	36.89	2.64	2.16	0.63	0.76
440	18//07//75	2.158677	15.53	25.46	14.19	17.27	36.89	5.61	1.92	0.47	0.57
440	40//07//66	2.158677	11.48	43.8	10.55	13.15	36.89	13.06	1.45	0.35	0.44

Lecho Fluidizado Turbulento

T [°C]	C2H6/O2/N 2	ug [m/s]	XC2H6 [%]	XO2 [%]	RC2H4 [%]	RH2O [%]	FCO [mol/s m2]	FCO2 [mol/s m2]	FC2H6 [mol/s m2]	FO2 [mol/s m2]	FC2H4 [mol/s m2]	FH2O [mol/s m2]
440	09//07//84	1.3	18.85	31.04	17.67	21.21	0.04	0.01	1.62	1.07	0.35	0.42
440	09//07//84	0.9	25.16	41.79	23.52	28.44	0.03	0.01	1.04	0.63	0.33	0.39
440	09//07//84	1.1	21.64	35.77	20.26	24.39	0.04	0.01	1.33	0.85	0.34	0.41
440	09//07//84	1.3	18.85	31.04	17.67	21.21	0.04	0.01	1.62	1.07	0.35	0.42
400	09//07//84	1.3	7.50	11.08	7.25	8.00	0.01	0.00	1.96	1.46	0.15	0.17
440	09//07//84	1.3	18.85	31.04	17.67	21.21	0.04	0.01	1.62	1.07	0.35	0.42
480	09//07//84	1.3	38.77	74.64	34.51	47.28	0.12	0.04	1.16	0.37	0.65	0.90
440	01//07//91	1.3	47.34	8.65	44.38	53.21	0.01	0.00	1.00	1.42	0.10	0.12
440	09//07//84	1.3	18.85	31.04	17.67	21.21	0.04	0.01	1.62	1.07	0.35	0.42
440	18//07//75	1.3	13.45	44.45	12.59	15.16	0.05	0.02	3.46	0.86	0.50	0.61
440	40//07//66	1.3	8.88	65.63	8.30	10.04	0.08	0.03	8.10	0.53	0.74	0.89

APÉNDICE F

A continuación se presenta el código utilizado en MATLAB® para la solución del sistema de ecuaciones y presentación de resultados.

```
global N a b yC2H6O yO2O yC2H4O yH2O0 yCO0 yCO2O ug P T R At Epsilonlecho
N = 15; %Numero de tanques en serie
a = 0;
Ltot = 6; %Ingresar la altura del lecho en (m)
b = Ltot * 0.4; %Altura del lecho denso

%Concentraciones iniciales de los componentes
yC2H6O = 0.09;
yO2O = 0.07;
yC2H4O = 0;
yH2O0 = 0;
yCO0 = 0;
yCO2O = 0;
yN2O = 1 - yC2H6O - yO2O;

%Condiciones de operación
T = 440 + 273.15; %Ingresar temperatura a evaluar como la primera cifra
de la suma en (°C) para (K)
ug = 0.9; %Ingresar la velocidad superficial del gas en (m/s) n veces
2Nm^3/s
P = 1 * 101325; %Ingresar la presión total del sistema en (Pa)
h = (b-a)/(N+1);

utcluster = 3.8;%terminal falling velocity of a particle cluster m/s
ncluster = 5.2;%potencia de la ecuacion modificada de Richardson-Zaki

% Rhoparticula = Rholecho; %kg/m^3 = Densidad del lecho
Epsilonlecho = (0.9/utcluster).^(1/ncluster);

%Condiciones iniciales
yC2H6ini = 0 * ones(N,1);
yO2ini = 0 * ones(N,1);
y0 = 0 * ones(4*N,1);

%[t,Y] = ode45('CSTRseries_subroutine',[0,10],[yC2H6ini;yO2ini;y0]);
[t,Y] =
ode45('CSTRseriespromcatfixed_subroutine',[0,30],[yC2H6ini;yO2ini;y0]);

for i = 1:6*N
    if Y(i) < 0
        Y(i) = 0;
    end
end
end
```

```

yC2H6 = Y(:,1:N); yO2 = Y(:,N+1:2*N); yC2H4 = Y(:,2*N+1:3*N); yH2O =
Y(:,3*N+1:4*N); yCO = Y(:,4*N+1:5*N); yCO2 = Y(:,5*N+1:6*N);

for i = 1:1:N

    yO2final(:,i) = ((yO20 * 2) - yH2O(:,i) - yCO(:,i) - (yCO2(:,i) .*
2))/2;

    xC2H6(:,i) = ((yC2H60 - yC2H6(:,i))./yC2H60).* 100;

    xO2(:,i) = ((yO20 - yO2final(:,i))./yO20) .* 100;

    RnC2H4(:,i) = (yC2H4(:,i) ./ yC2H60) .*100;

    RnH2O(:,i) = (yH2O(:,i) ./ yC2H60) .*100;

    RnCO(:,i) = (yCO(:,i) ./ yC2H60) .*100;

    RnCO2(:,i) = (yCO2(:,i) ./ yC2H60) .*100;

    FC2H6(:,i) = yC2H6(:,i) * ((ug * P) / (R * T));

    FO2(:,i) = yO2final(:,i) * ((ug * P) / (R * T));

    FC2H4(:,i) = yC2H4(:,i) * ((ug * P) / (R * T));

    FH2O(:,i) = yH2O(:,i) * ((ug * P) / (R * T));

    FCO(:,i) = yCO(:,i) * ((ug * P) / (R * T));

    FCO2(:,i) = yCO2(:,i) * ((ug * P) / (R * T));

end

FC2H6ini = yC2H60 * ((ug * P) / (R * T));
FO2ini = yO20 * ((ug * P) / (R * T));
FN2ini = yN20 * ((ug * P) / (R * T));

%Para las gráficas, adimensionar la longitud del reactor
tanques = 0:1:N;
long = tanques .* b;
ladim = long ./ long(1,end);

figure(1)
plot(t,yC2H6(:,end))
%
figure(2)
plot(tanques,[yC2H40, yC2H4(end,:)])
%
figure(3)
plot(tanques,[yO20, yO2(end,:)])

```

```

function dY = CSTRseriespromcatfixed_subroutine(t,Y)

global N a b yC2H6O yO2O yC2H4O yH2O0 yCO0 yCO2O ug P T R At Epsilonlecho
yC2H6prom yO2prom yC2H4prom yH2Oprom

%Nombrando las variables de cada relación mol de componente.
%Nombrando a los componentes del vector solución como cada uno de los
componentes del reactor

for i=1:6*N
    if Y(i)<0
        Y(i)=0;
    end
end
end

yC2H6 = Y(1:N); yO2 = Y(N+1:2*N); yC2H4 = Y(2*N+1:3*N); yH2O =
Y(3*N+1:4*N); yCO = Y(4*N+1:5*N); yCO2 = Y(5*N+1:6*N);

yC2H6sum = sum(yC2H6);
yO2sum = sum(yO2);
yC2H4sum = sum(yC2H4);
yH2Osum = sum(yH2O);

yC2H6prom = yC2H6sum/N;
yO2prom = yO2sum/N;
yC2H4prom = yC2H4sum /N;
yH2Oprom = yH2Osum /N;

%Parámetros de operación
%Densidad activa de catalizador dentro de lecho denso (kgcat/m^3)
R = 0.082057*(1/1000)*(101325/1); %Ingresar en la primera cifra en (atm L
/ mol K) para (m^3 Pa / mol K)
Trxn = 450 + 273.15; %Ingresar temperatura de reacción promedio como la
primera cifra de la suma en (°C) para (K)
%fracción vacía del lecho en (m^3g/m^3r)
Dr = 3; %mr
Rr = Dr/2; %mr
Ac = 2*pi*Rr*b; %mr^2
At = pi * (Rr^2); %mr^2
Vtot = (At * b); %mr^3
Vr = (Vtot / N); %mr^3

Rhosolido = 2450;
mcatdb = Rhosolido * (1 - Epsilonlecho) * Vr * 0.036; %Kilogramos de
catalizador
Rholechodb = mcatdb / (Vr); %Kilogramos de catalizador por metro cubico
de reactor
Rholecho = (R*T/P) * Rholechodb; %Multiplicando por la Densidad activa
de catalizador dentro de lecho denso (kg fase act/m^3)
Q0 = ug * At; %m^3/s

%Parámetros cinéticos
%Logaritmo natural del factor pre-exponencial para cada reacción

```

```

A1 = 5.5;
A2 = 0.686;
A3 = 1.58;
A4 = 2.6;
A5 = 0.787;

%Energía de activación para cada reacción (kJ//mol K)
Ea1 = 90.5;
Ea2 = 165;
Ea3 = 150;
Ea4 = 139;
Ea5 = 132;

%orden de reacción para cada reacción
m1 = 1;
m2 = 0.922;
m3 = 0.906;
m4 = 1.23;
m5 = 0.905;

%Parámetros termodinámicos
Renergia = 0.0083144; %Constante universal de los gases en términos de
energía kJ / mol K
deltaSO2 = -0.215; %Entropía estandar de adsorción de O2
deltaHO2 = -45.6; %Entalpía estandar de adsorción de O2
deltaSH2O = -0.042; %Entropía estandar de adsorción de H2O
deltaHH2O = -128; %Entalpía estandar de adsorción de H2O

%Constantes de adsorción
KO2 = exp((deltaSO2/Renergia)-((deltaHO2/Renergia)*((1/T)-(1/Trxn))));
KH2O = exp((deltaSH2O/Renergia)-((deltaHH2O/Renergia)*((1/T)-(1/Trxn))));

%Constante de reaccion cinética para cada reacción (mol/kgcat s Pa)
k1 = (exp(A1-((Ea1/Renergia)*((1/T)-(1/Trxn)))/3600;
k2 = (exp(A2-((Ea2/Renergia)*((1/T)-(1/Trxn)))/3600;
k3 = (exp(A3-((Ea3/Renergia)*((1/T)-(1/Trxn)))/3600;
k4 = (exp(A4-((Ea4/Renergia)*((1/T)-(1/Trxn)))/3600;
k5 = (exp(A5-((Ea5/Renergia)*((1/T)-(1/Trxn)))/3600;

%Definiendo las ecuaciones del termino de reacción
%Fracción de sitios disponibles a partir del balance de sitios
Theta = 1 ./ (1 + ((KO2 * P .* yO2).^0.5) + (KH2O * P .* yH2O));
%Fracción de sitios ocupados por oxígeno y agua
thetaO2 = ((KO2 * P .* yO2).^0.5) .* Theta;
thetaH2O = ((KH2O * P .* yH2O) .* Theta;

%Ecuaciones de velocidad de reacción
r1 = k1 * P .* yC2H6 .* (thetaO2 .^ m1);
r2 = k2 * P .* yC2H6 .* (thetaO2 .^ m2);
r3 = k3 * P .* yC2H6 .* (thetaO2 .^ m3);
r4 = k4 * P .* yC2H4 .* (thetaO2 .^ m4);
r5 = k5 * P .* yC2H4 .* (thetaO2 .^ m5);

RC2H6 = - r1 - r2 - r3;

```

```

RO2 = - r1 - 7*r2 - 5*r3 - 6*r4 - 4*r5;
RC2H4 = r1 - r4 - r5;
RH2O = r1 + 3*r2 + 3*r3 + 2*r4 + 2*r5;
RCO = 2*r3 + 2*r5;
RCO2 = 2*r2 + 2*r4;

%Ecuaciones para el primer tanque

Theta(1) = 1 ./ (1 + ((K02 * P .* yO2prom).^0.5) + (KH2O * P .*
yH2Oprom));
%Fracción de sitios ocupados por oxígeno y agua
thetaO2(1) = ((K02 * P .* yO2prom).^0.5) .* Theta(1);
thetaH2O(1) = ((KH2O * P .* yH2Oprom)) .* Theta(1);

%Ecuaciones de velocidad de reacción
r1(1) = k1 * P .* yC2H6 .* (thetaO2(1) .^ m1);
r2(1) = k2 * P .* yC2H6 .* (thetaO2(1) .^ m2);
r3(1) = k3 * P .* yC2H6 .* (thetaO2(1) .^ m3);
r4(1) = k4 * P .* yC2H4 .* (thetaO2(1) .^ m4);
r5(1) = k5 * P .* yC2H4 .* (thetaO2(1) .^ m5);

%Definiendo las reacciones globales para cada componentes
RC2H6(1) = - r1(1) - r2(1) - r3(1);
RO2(1) = - r1(1) - 7*r2(1) - 5*r3(1) - 6*r4(1) - 4*r5(1);
RC2H4(1) = r1(1) - r4(1) - r5(1);
RH2O(1) = r1(1) + 3*r2(1) + 3*r3(1) + 2*r4(1) + 2*r5(1);
RCO(1) = 2*r3(1) + 2*r5(1);
RCO2(1) = 2*r2(1) + 2*r4(1);

%Ecuaciones para Etano
dyC2H6 = zeros(N,1);
dyC2H6(1) = ((Q0 / Vr) * (yC2H60 - yC2H6(1))) + (Rholecho .* RC2H6(1));

%Ecuaciones para Oxígeno
dyO2 = zeros(N,1);
dyO2(1) = (Q0 / Vr) * (yO20 - yO2(1)) + (Rholecho .* RO2(1));

%Ecuaciones para Etileno
dyC2H4 = zeros(N,1);
dyC2H4(1) = (Q0 / Vr) * (yC2H40 - yC2H4(1)) + (Rholecho .* RC2H4(1));

%Ecuaciones para Agua
dyH2O = zeros(N,1);
dyH2O(1) = (Q0 / Vr) * (yH2O0 - yH2O(1)) + (Rholecho .* RH2O(1));

%Ecuaciones para CO
dyCO = zeros(N,1);
dyCO(1) = (Q0 / Vr) * (yCO0 - yCO(1)) + (Rholecho .* RCO(1));

%Ecuaciones para CO2
dyCO2 = zeros(N,1);
dyCO2(1) = (Q0 / Vr) * (yCO20 - yCO2(1)) + (Rholecho .* RCO2(1));

```

```

Theta(1) = 1 ./ (1 + ((K02 * P .* yO2prom).^0.5) + (KH2O * P .*
yH2Oprom));
%Fracción de sitios ocupados por oxígeno y agua
thetaO2(i) = ((K02 * P .* yO2prom).^0.5) .* Theta(i);
thetaH2O(i) = ((KH2O * P .* yH2Oprom)) .* Theta(i);

%Ecuaciones de velocidad de reacción
r1(i) = k1 * P .* yC2H6 .* (thetaO2(i) .^ m1);
r2(i) = k2 * P .* yC2H6 .* (thetaO2(i) .^ m2);
r3(i) = k3 * P .* yC2H6 .* (thetaO2(i) .^ m3);
r4(i) = k4 * P .* yC2H4 .* (thetaO2(i) .^ m4);
r5(i) = k5 * P .* yC2H4 .* (thetaO2(i) .^ m5);

%Definiendo las reacciones globales para cada componentes
RC2H6(i) = - r1(i) - r2(i) - r3(i);
RO2(i) = - r1(i) - 7*r2(i) - 5*r3(i) - 6*r4(i) - 4*r5(i);
RC2H4(1) = r1(i) - r4(i) - r5(i);
RH2O(i) = r1(i) + 3*r2(i) + 3*r3(i) + 2*r4(i) + 2*r5(i);
RCO(i) = 2*r3(i) + 2*r5(i);
RCO2(i) = 2*r2(i) + 2*r4(i);

dyC2H6(i) = (((Q0+QO2-QH2O) / Vr) * (yC2H6(i-1) - yC2H6(i))) + (QC2H6
/ Vr)*yC2H6(i)+ (Rholecho* RC2H6(i));

dyO2(i) = ((Q0-QH2O+QC2H6)/ Vr) * (yO2(i-1) - yO2(i)) + (QO2/
Vr)*yO2(i) + (Rholecho .* RO2(i));

dyC2H4(i) = ((Q0+QO2-QH2O+QC2H6) / Vr) * (yC2H4(i-1) - yC2H4(i)) +
(Rholecho .* RC2H4(i));

dyH2O(i)= ((Q0+QO2+QC2H6) / Vr) * (yH2O(i-1) - yH2O(i)) - (QH2O /
Vr)*yH2O(i) + (Rholecho .* RH2O(i));

dyCO(i)= ((Q0+QO2-QH2O+QC2H6) / Vr) * (yCO(i-1) - yCO(i)) + (Rholecho
.* RCO(i));

dyCO2(i)= ((Q0+QO2-QH2O+QC2H6) / Vr) * (yCO2(i-1) - yCO2(i)) +
(Rholecho .* RCO2(i));
end

for i=1:6*N
    if Y(i)<0
        Y(i)=0;
    end
end

dY = [dyC2H6; dyO2; dyC2H4; dyH2O; dyCO; dyCO2];

```

REFERENCIAS

- Abba, I. A., Grace, J. R., Bi, H. T., & Thompson, M. L. (2003). Spanning the flow regimes: Generic fluidized-bed reactor model. *AIChE Journal*, 49(7), 1838–1848. <https://doi.org/10.1002/aic.690490720>
- Abdelgawad, B. (2013). *Design of a gas-solid fluidized bed reactor at high temperature and high pressure*. 1–160. Retrieved from https://publications.polymtl.ca/1083/1/2013_BorhanAbdelgawad.pdf
- Ahchieva, D., Peglow, M., Heinrich, S., Mörl, L., Wolff, T., & Klose, F. (2005). Oxidative dehydrogenation of ethane in a fluidized bed membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, 296(2), 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.040>
- Al-Sherehy, F. (2002). *Distributed Addition of Gaseous Reactants*. University of British Columbia.
- Al-Sherehy, F., Grace, J. R., & Adris, A. E. M. (2005). The influence of distributed reactant injection along the height of a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 60(24), 7121–7130. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.06.031>
- Avidan, A. A., & Yerushalmi, J. (1982). Bed expansion in high velocity fluidization. *Powder Technology*, (32), 223–232.
- Bai, D., Issangya, A. S., & Grace, J. R. (1999). Characteristics of gas-fluidized beds in different flow regimes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(3), 803–811. <https://doi.org/10.1021/ie9803873>
- Bakare, I. A., Mohamed, S. A., Al-Ghamdi, S., Razzak, S. A., Hossain, M. M., & De Lasa, H. I. (2015). Fluidized bed ODH of ethane to ethylene over VOx-MoOx/γ-Al₂O₃ catalyst: Desorption kinetics and catalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 278, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.114>
- Bhasin, M. M., McCain, J. H., Vora, B. V., Imai, T., & Pujadó, P. R. (2001). Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General*, 221(1–2), 397–419. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00816-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00816-X)
- Bi, H., & Fan, L. (1992). Existence of turbulent regime in gas-solid fluidization. *AIChE Journal*, 38(2), 297–301. <https://doi.org/10.1002/aic.690380216>
- Bi, H. T., Ellis, N., Abba, I. A., & Grace, J. R. (2000). A state-of-the-art review of gas-solid turbulent fluidization. *Chemical Engineering Science*, 55(21), 4789–4825.
- Bi, H. T., & Grace, J. R. (1995). Flow regime diagrams for gas-solid fluidization and upward transport. *International Journal of Multiphase Flow*, 21(6), 1229–1236. [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(95\)00037-X](https://doi.org/10.1016/0301-9322(95)00037-X)
- Botella, P., García-González, E., Dejoz, A., López Nieto, J. M., Vázquez, M. I., & González-Calbet, J. (2004). Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTenbO mixed metal oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2), 428–438.
- Brazdil, J. F. (2006). Strategies for the selective catalytic oxidation of alkanes. *Topics in Catalysis*, 38(4), 289–294. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0027-4>
- Cahyadi, A., Neumayer, A. H., Hrenya, C. M., Cocco, R. A., & Chew, J. W. (2015). Comparative study of Transport Disengaging Height (TDH) correlations in gas-solid

- fluidization. *Powder Technology*, 275, 220–238. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.010>
- Cai, P., Chen, S. P., Jin, Y., Yu, Z. Q., & Wang, Z. W. (1989). Effect of operating temperature and pressure on the transition from bubbling to turbulent fluidization. *AIChE Journal*, 270(37).
- Cavani, F., Ballarini, N., & Cericola, A. (2007). Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127(1–4), 113–131.
- Cavani, F., & Trifirò, F. (1995). The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catalysis Today*, 24, 307–313.
- Chandimal Bandara, J., Sørflaten Eikeland, M., & Moldestad, B. M. E. (2017). Analyzing the effects of particle density, size, size distribution and shape for minimum fluidization velocity with Eulerian-Lagrangian CFD simulation. *Proceedings of the 58th Conference on Simulation and Modelling (SIMS 58) Reykjavik, Iceland, September 25th – 27th, 2017*, 138, 60–65. <https://doi.org/10.3384/ecp1713860>
- Chang-Kuk, K. (2012). *Hydrodynamics in Bubbling and Circulating Fluidized Beds and Cyclone Performance of Iron Ore Particles*. Seoul.
- Chaouki, J., Gonzalez, A., Guy, C., & Klvana, D. (1999). Two-phase model for a catalytic turbulent fluidized-bed reactor: Application to ethylene synthesis. *Chemical Engineering Science*, 54(13–14), 2039–2045. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00438-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00438-2)
- Che-Galicia, G., Ruiz-Martínez, R. S., Rios-Morales, D., Ayala-Romero, J. A., & Castillo-Araiza, C. O. (2018). Kinetic and reactor performance of a Ni-based catalyst during the production of ethene. *Chemical Engineering Communications*, 205(3), 372–386. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1396538>
- Che-Galicia, Gamaliel. (2016). *Comportamiento de un óxido mixto multimetalico (MoVTeNbO) como catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano en un reactor de lecho empacado*. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Che-Galicia, Gamaliel, Quintana-Solórzano, R., Ruiz-Martínez, R. S., Valente, J. S., & Castillo-Araiza, C. O. (2014). Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system. *Chemical Engineering Journal*, 252, 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.042>
- Che-Galicia, Gamaliel, Ruiz-Martínez, R. S., López-Isunza, F., & Castillo-Araiza, C. O. (2015). Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO / TiO₂ catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 280, 682–694. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.128>
- Choi, J. H., Chang, I. Y., Shun, D. W., Yi, C. K., Son, J. E., & Kim, S. D. (1999). Correlation on the particle entrainment rate in gas fluidized beds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2491–2496. <https://doi.org/10.1021/ie980707i>
- Coronas, J., Menendez, M., & Santamaria, J. (1995). Use of a Ceramic Membrane Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene and Higher Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 4229–4234.
- Darvishi, A., Kazemeini, M., Khorasheh, F., & Rashidi, A. (2013). *Fixed-Bed Multi-Tubular Reactors for Oxidative Dehydrogenation in Ethylene Fixed-Bed Multi-Tubular Reactors for Oxidative Dehydrogenation in Ethylene Process*. (November 2017).

<https://doi.org/10.1002/ceat.201300148>

- Davidson, J. F., Harrison, D., & Jackson, R. (1964). Fluidized particles. *Chemical Engineering Science*, 19(9), 701. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85059-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85059-4)
- Ebneyamini, A., Grace, J., Lim, C. J., Ellis, N., Elnashaie, S. S. E. H., & Mahecha-Botero, A. (2020). Simulation of autothermal hydrogen-producing limestone calcination for calcium looping in turbulent fluidized bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 212, 115353. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115353>
- Edwards, M., & Avidan, A. (1986). Conversion model aids scale-up of mobil's fluid-bed MTG process. *Chemical Engineering Science*, 41(4), 829–835. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87164-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87164-0)
- Elbadawi, A. A. H., Ba-Shammakh, M. S., Al-Ghamdi, S., Razzak, S. A., Hossain, M. M., & de Lasa, H. I. (2016). A fluidizable VOx/γ-Al₂O₃-ZrO₂ catalyst for the ODH of ethane to ethylene operating in a gas phase oxygen free environment. *Chemical Engineering Science*, 145, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.050>
- Fan, D., Dai, D. J., & Wu, H. S. (2013). Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials*, 6(1), 101–115. <https://doi.org/10.3390/ma6010101>
- Fan, L.-T., & Wen, C.-Y. (1982). *Patent No. 177455*. United States of America.
- Felder, R. M., & Rousseau, R. W. (2005). *Elementary Principles of Chemical Processes.pdf* (3rd ed.). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Foka, M., Chaouki, J., & Klvana, D. (1996). *Gas phase hydrodynamics of a gas-solid turbulent fluidized bed reactor*. 51(5), 713–723.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design*. (Third; John Wiley & Sons., Ed.). United States of America.
- Grabowski, R. (2007). *Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of C2 - C3 Alkanes on Oxide Catalysts*. 4940. <https://doi.org/10.1080/01614940600631413>
- Grace, J. R. (1990). High-Velocity Fluidized Bed Reactors. *Chemical Engineering Science*, 45(8), 56–79.
- Grace, J. R. (2000). Reflections on turbulent fluidization and dense suspension upflow. *Powder Technology*, 113, 242–248.
- Hoef, M. A. Van Der, & Annaland, M. V. S. (2008). *Numerical Simulation of Dense Gas-Solid Fluidized Beds: A Multiscale Modeling Strategy*. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.40.111406.102130>
- Ilda, S. (2013). *Modelado del comportamiento de una reacción de Oxidación Catalítica en un Reactor de Lecho Fluidizado*. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Jafari, R., Sotudeh-Gharebagh, R., & Mostoufi, N. (2004). Modular simulation of fluidized bed reactors. *Chemical Engineering and Technology*, 27(2), 123–129. <https://doi.org/10.1002/ceat.200401908>
- Klose, F., Joshi, M., Hamel, C., & Seidel-Morgenstern, A. (2004). Selective oxidation of ethane over a VOx/γ-Al₂O₃catalyst - Investigation of the reaction network. *Applied Catalysis A: General*, 260(1), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.005>
- Knowlton, T. M. (2013). Fluidized bed reactor design and scale-up. In *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*.

<https://doi.org/10.1533/9780857098801.2.481>

- Kobayashi, Y., Mori, Y., Goto, A., Bi, H. T., & Grace, J. R. (2010). HEAT TRANSFER TO IMMERSED COOLING TUBES AND PARTICLES IN A FLUIDIZED BED REACTOR. *The 13th International Conference on Fluidization*. Gyeong-ju, Korea.
- Kotelnikov, G. R., Komarov, S. M., Bepalov, V. P., Sanfilippo, D., & Miracca, I. (2004). Application of FBD processes for C3-C4 olefins production from light paraffins. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147, 67–72. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(04\)80029-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80029-6)
- Kruggel-Emden, H., & Vollmari, K. (2016). Flow-regime transitions in fluidized beds of non-spherical particles. *Particuology*, 29, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.01.004>
- Kuipers, J. A. M., & Swaaij, W. P. M. Van. (1998). *Computational Fluid Dynamics Applied to Chemical Reaction Engineering*. 24.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1968). Bubbling Bed Model. *I&EC FUNDAMENTALS*, 7(3), 446–452.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization Engineering* (Second Edi). John Wiley & Sons.
- Lange, J. (2001). Fuels and chemicals manufacturing. *Cattech*, 5(2), 82–95.
- Leckner, B. (2017). Regimes of large-scale fluidized beds for solid fuel conversion. *Powder Technology*, 308, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.070>
- Leib, T. M., Mills, P. L., & Lerou, J. J. (1996). Fast response distributed parameter fluidized bed reactor model for propylene partial oxidation using feed-forward neural network methods. *Chemical Engineering Science*, 51(10), 2189–2198. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00076-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00076-0)
- Levenspiel, O. (1999). Chemical Reaction Engineering. In *Chemical Engineering Science* (3rd ed.). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80138-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80138-2)
- Levenspiel, O. (2002). G/S reactor models-packed beds, bubbling fluidized beds, turbulent fluidized beds and circulating (fast) fluidized beds. *Powder Technology*, 122(1), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00286-8](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00286-8)
- May, W. G. (1959). Fluidized-bed reactor studies. *Chemical Engineering Progress*, 55, 49–56.
- Mostoufi, N., Cui, H., & Chaouki, J. (2001). A comparison of two- and single-phase models for fluidized-bed reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(23), 5526–5532. <https://doi.org/10.1021/ie010121n>
- Mulla, S. A. R., Buyevskaya, O. V., & Baerns, M. (2002). A comparative study on non-catalytic and catalytic oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Applied Catalysis A: General*, 226(1–2), 73–78. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00884-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00884-5)
- Quintana-Solórzano, R., Barragán-Rodríguez, G., Armendáriz-Herrera, H., López-Nieto, J. M., & Valente, J. S. (2014). Understanding the kinetic behavior of a Mo-V-Te-Nb mixed oxide in the oxydehydrogenation of ethane. *Fuel*, 138, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.051>
- Rahman, F., Loughlin, K. F., Al-Saleh, M. A., Saeed, M. R., Tukur, N. M., Hossain, M. M., ... Mamedov, A. (2010). 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.026>
- Ren, T., Patel, M. K., & Blok, K. (2006). Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy*, 31(4), 425–451.
- Ren, T., Patel, M. K., & Blok, K. (2008). Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy*, 33(5), 817–833.
- Rhodes, M. (1996). What is turbulent fluidization? *Powder Technology*, 88(1), 3–14. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(96\)03093-8](https://doi.org/10.1016/0032-5910(96)03093-8)
- Rodríguez, M. L., Ardisson, D. E., López, E., Pedernera, M. N., & Borio, D. O. (2011). Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(5), 2690–2697. <https://doi.org/10.1021/ie100738q>
- Romano, A., Di Giuliano, A., Gallucci, K., Foscolo, P. U., Cortelli, C., Gori, S., & Novelli, M. (2016). Simulation of an industrial turbulent fluidized bed reactor for n-butane partial oxidation to maleic anhydride. *Chemical Engineering Research and Design*, 114, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.08.001>
- Ruth, K., Kieffer, R., & Burch, R. (1998). Mo – V – Nb Oxide Catalysts for the Partial Oxidation of Ethane I . Preparation and Structural Characterisation. *Journal of Catalysis*, 175, 16–26.
- Sanfilippo, D. (2000). *Dehydrogenation of paraffins key technology for petrochemicals and fuels*. 4(1).
- Sanfilippo, D. (2011). Dehydrogenations in fluidized bed: Catalysis and reactor engineering. *Catalysis Today*, 178(1), 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.013>
- Schneiderbauer, S., Puttinger, S., Pirker, S., Aguayo, P., & Kanellopoulos, V. (2015). CFD modeling and simulation of industrial scale olefin polymerization fluidized bed reactors. *Chemical Engineering Journal*, 264, 99–112. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.11.058>
- Smolders, K., & Baeyens, J. (2001). Gas fluidized beds operating at high velocities: A critical review of occurring regimes. *Powder Technology*, 119(2–3), 269–291. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00267-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00267-4)
- Staub, F. W., & Model, T. F. (2013). *Solids Circulation in Turbulent Fluidized Beds and Heat Transfer to Immersed Tube Banks*. 101(August 1979), 391–396.
- Stefanova, A., Grace, J. R., Lim, C. J., Sanderson, J., Bi, X. T., & Lim, K. S. (2007). New Horizons in Fluidization Scale-Up Effect on Heat Transfer in a Fluidized Bed Near the Onset of Turbulent Fluidization. *The 12th International Conference on Fluidization*, 272–280.
- Sundaram, K. M., Shreehan, M. M., & Olszewski, E. F. (2010). Ethylene. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Thompson, M. L., Bi, H., & Grace, J. R. (1999). A generalized bubbling/turbulent fluidized-bed reactor model. *Chemical Engineering Science*, 54(13–14), 2175–2185. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00354-6)
- Thorsteinson, E. M., Wilson, T. P., Young, F. G., & Kasai, P. H. (1978a). The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. *Journal of Catalysis*, 52(1), 116–132. <https://doi.org/10.1016/0021->

9517(78)90128-8

- Thorsteinson, E. M., Wilson, T. P., Young, F. G., & Kasai, P. H. (1978b). The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. *Journal of Catalysis*, 52(1), 116–132. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90128-8)
- Toomey, R., & Johnstone, H. F. (1952). Gas Fluidization of Solid Particles. *Chemical Engineering Progress*, 48, 220–226.
- Valente, J. S., Quintana-Solórzano, R., Armendáriz-Herrera, H., Barragán-Rodríguez, G., & López-Nieto, J. M. (2014). Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(5), 1775–1786. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie402447h>
- Venderbosch, R. H. (1998). *The role of clusters in gas-solids reactors. An experimental study*. Retrieved from <http://doc.utwente.nl/9439/>
- Werther, J., & Hartge, E. (2004). *Modeling of Industrial Fluidized-Bed Reactors*. 5593–5604.
- Yao, Y., He, Y. J., Luo, Z. H., & Shi, L. (2014). 3D CFD-PBM modeling of the gas-solid flow field in a polydisperse polymerization FBR: The effect of drag model. *Advanced Powder Technology*, 25(5), 1474–1482. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.04.001>
- Yerushalmi, J., & Cankurt, N. T. (1979). Further Studies of the Regimes of Fluidization. *Powder Technology*, 187–205.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

Nº. 00138

Matricula: 2173802092

Modelado y Simulación de un Reactor de Lecho Fluidizado Turbulento a Escala Industrial para la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 12:00 horas del día 3 del mes de julio del año 2020 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ
DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: DAVID URIEL ZAMORA CISNEROS

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


DAVID URIEL ZAMORA CISNEROS
ALUMNO

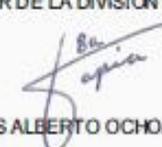
APROBAR

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

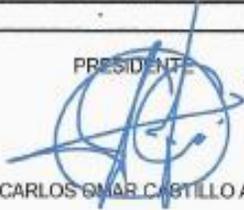
REVISÓ


MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI


DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

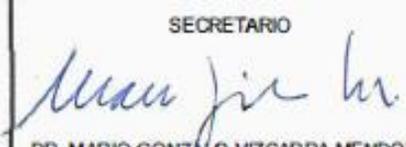
PRESIDENTE


DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAI


DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ

SECRETARIO


DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA