



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO PARA  
REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE METANO UTILIZANDO  
“WOLFRAM MATHEMATICA” COMO HERRAMIENTA DE CÓMPUTO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOHAN MICHEL CHÁVEZ TOVAR



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Silvia Elena Catillo Blum  
**VOCAL:** Profesor: Rogelio Cuevas García  
**SECRETARIO:** Profesor: Rafael Herrera Nájera  
**1° SUPLENTE:** Profesor: Néstor Noé López Castillo  
**2° SUPLENTE:** Profesor: Bernardo Carreón Calderón

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**RAFAEL HERRERA NÁJERA**

**SUSTENTANTE:**

---

**JOHAN MICHEL CHÁVEZ TOVAR**

*A mi familia y amigos, al Dr. Rafael por su gran apoyo y conocimiento, y en especial a la Facultad de Química, a mi universidad.*

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b><u>9</u></b>
<b>2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO: MODELO DE KUNNI-LEVENSPIEL.</b>	<b><u>26</u></b>
<b>3. REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE METANO: CINÉTICA DE REACCION Y PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.</b>	<b><u>62</u></b>
<b>4. ACOPLAMIENTO DEL SISTEMA DE REACCIÓN: MODELO DE K-L Y LA REACCION DE OCM.</b>	<b><u>71</u></b>
<b>5. PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN: CASO BASE, ALCANCES.</b>	<b><u>91</u></b>
<b>6. WOLFRAM MATHEMATICA: PROGRAMACIÓN DEL CÓDIGO.</b>	<b><u>96</u></b>
<b>7. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.</b>	<b><u>112</u></b>
<b>8. CONCLUSIONES</b>	<b><u>193</u></b>
<b>9. APENDICES</b>	<b><u>197</u></b>
<b>10. GLOSARIO</b>	<b><u>204</u></b>
<b>11. REFERENCIAS</b>	<b><u>208</u></b>

# CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>9</b>
1.1. El gas natural: un recurso energético.	10
1.2. El metano y la industria de la transformación química.	13
1.3. La reacción de acoplamiento oxidativo de metano (OCM).	15
1.4. Objetivos.	22
<b>2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO: MODELO DE KUNNI-LEVENSPIEL.</b>	<b>26</b>
2.1 Reactores de lecho fluidizado.	27
2.2 Hidrodinámica del lecho fluidizado.	31
2.3 Velocidad mínima de fluidización.	35
2.4 Velocidad de fluidización máxima.	38
2.5 El modelo de Kunni-Levenspiel.	39
2.6 Velocidad de burbuja y tamaño de la nube.	42
2.7 Diámetro de la burbuja.	43
2.8 Fracción del lecho en la fase de burbuja.	45
2.9 Transferencia de materia en lechos fluidizados.	48
2.10 Transferencia de materia Gas-Sólido.	49
2.11 Transferencia de materia entre las fases del lecho.	51
2.12 Comportamiento de reacción en un lecho fluidizado.	53
2.13 Balance de materia en la burbuja, la nube, y la emulsión.	54
2.14 Balance de materia en la fase de burbuja.	55
2.15 Balance de materia en la fase de nube.	56
2.16 Balance de materia en la fase de emulsión.	56
2.17 Partición del catalizador en las fases.	57
2.18 Ecuaciones finales del modelo Kunni-Levenspiel.	60

<b>3. REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE METANO: CINÉTICA DE REACCION Y PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.</b>	<b>62</b>
3.1 La cinética de reacción para OCM	63
3.2 Esquema de Reacción	66
3.4 Parámetros Cinéticos	69
3.5 Propiedades del catalizador ( $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ )	70
<b>4. ACOPLAMIENTO DEL SISTEMA DE REACCIÓN: MODELO DE K-L Y LA REACCION DE OCM.</b>	<b>71</b>
4.1 Procedimiento de Acoplamiento.	72
4.2 Ecuaciones finales del modelo K-L para la reacción de OCM.	85
4.3 Consideraciones adicionales.	89
<b>5. PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN: CASO BASE, ALCANCES.</b>	<b>91</b>
5.1 Caso Base.	92
5.2 Esquema de simulación.	95
<b>6. WOLFRAM MATHEMATICA: PROGRAMACIÓN DEL CÓDIGO.</b>	<b>96</b>
6.1 Programación en Wolfram Mathematica.	97
6.2 Condiciones de operación.	98
6.3 Geometría del reactor.	98
6.4 Propiedades del catalizador.	98
6.5 Constantes.	99
6.6 Densidad.	100
6.8 Viscosidad.	101
6.8 Difusividad.	102
6.9 Hidrodinámica del lecho.	104
6.10 Cinética de reacción.	106
6.11 Balance de materia.	109
6.12 Solución numérica.	110

<b>7. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.</b>	<b>112</b>
7.1 Caso Base.	113
7.1.1 Resultados del Caso Base.	114
7.1.2 Análisis de resultados del Caso Base	116
7.2 Efecto de la variación del flujo volumétrico (Efecto 1)	119
7.2.1 Resultados del Efecto 1	119
7.2.2 Análisis de resultados del Efecto 1	132
7.3 Efecto de la variación de la cantidad de catalizador en el reactor (Efecto 2)	137
7.3.1 Resultados del Efecto 2	137
7.3.2 Análisis de resultados del Efecto 2	145
7.4 Efecto de la variación de la temperatura en la alimentación (Efecto 3)	148
7.4.1 Resultados del Efecto 3	148
7.4.2 Análisis de resultados del Efecto 3	156
7.5 Efecto de la variación de la relación de alimentación CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (Efecto 4)	158
7.5.1 Resultados del Efecto 4	158
7.5.2 Análisis de resultados del Efecto 4	169
7.6 Efecto combinado flujo volumétrico / cantidad de catalizador (Efecto 4)	172
7.6.1 Resultados del Efecto 5	172
7.6.2 Análisis de resultados del Efecto 5	179
7.7 Efecto combinado de la temperatura / relación de alimentación CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (Efecto 6)	182
7.7.1 Resultados del Efecto 6	182
7.7.2 Análisis de resultados del Efecto 6	187
7.8 Resultados finales.	188

<b>8. CONCLUSIONES</b>	<b>193</b>
8.1 Conclusiones.	194
8.2 Comentarios adicionales.	195
<b>9. APENDICES</b>	<b>197</b>
9.1 Apéndice A: DIFUSIVIDAD,	198
9.2 Apéndice B: VISCOCIDAD	201
9.3 Apéndice C: DENSIDAD	202
<b>10. GLOSARIO</b>	<b>204</b>
<b>11. REFERENCIAS</b>	<b>208</b>

---

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

---

---

---

---

---

# 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1 El gas natural un recurso energético.

El mercado energético hoy día se encuentra económicamente inestable debido a distintos factores, entre los que destacan los políticos, industriales, tecnológicos e incluso sociales. Esto nos ha llevado a una fluctuación e inestabilidad económica considerable sobre nuestro mayor recurso: el petróleo. Debido a las limitadas reservas a las cuales se puede tener acceso hoy día y a limitaciones tecnológicas para la obtención de crudo de reservas más profundas, es necesario buscar nuevas formas de obtener productos químicos y también nuevos recursos energéticos y aunque el petróleo cubre hasta el 80% de nuestra demanda energética global <sup>[1]</sup> existen consecuencias más graves de las cuales preocuparnos; el mal uso de estos combustibles; por ejemplo, nos ha llevado a poner en peligro el equilibrio climático que ha permitido nuestro desarrollo desde hace 12,000 años <sup>[1]</sup>.

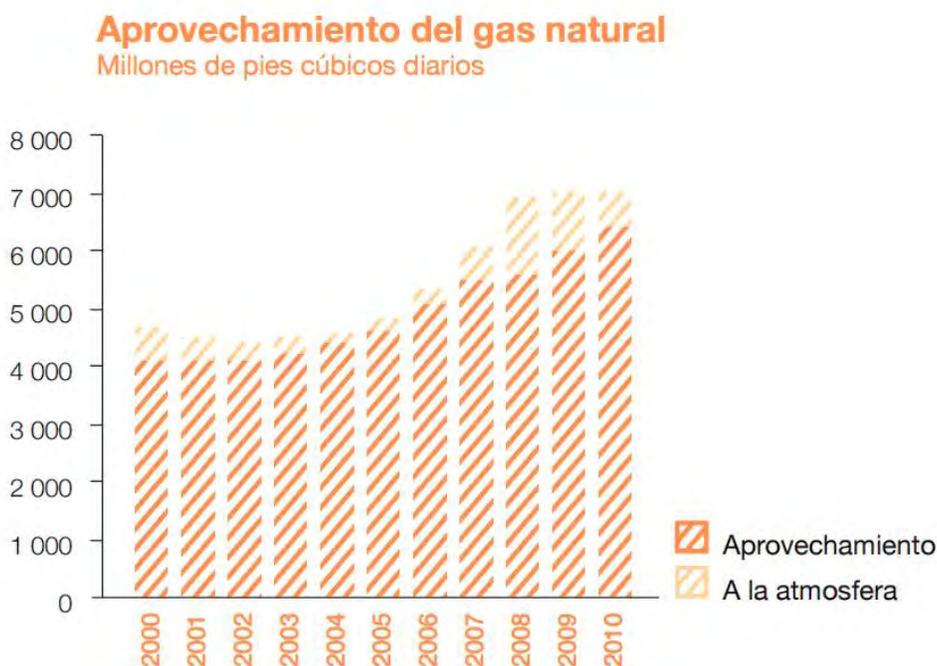
Un recurso potencialmente útil es el gas natural, desafortunadamente el uso de gas natural como precursor en la síntesis de productos químicos es muy limitado. Dado que la extracción de petróleo viene acompañada en la mayoría de los casos de gas natural una fuente de energía de importancia geopolítica con reservas estimadas similares a las del petróleo <sup>[2]</sup> es importante considerarlo como materia prima para la industria de la transformación química.

Las reservas probadas de gas natural al nivel mundial alcanzaron alrededor de 187 billones de metros cúbicos en 2015 <sup>[3]</sup> de los cuales el 36% está lejos del mercado final <sup>[4]</sup>. La Agencia Internacional de la Energía (International Energy Agency) está a la espera de que el gas natural se convierta en la segunda fuente de energía, por delante del carbón, gracias a sus propiedades como recurso energético. Los factores clave que sustentan esta expectativa son el aumento de las reservas conocidas de gas natural, la necesidad de monetizar la posibilidad de comercializar las reservas de gas varados aun no extraídas, y la presión social que exige

minimizar los daños ambientales suscitados a la quema de gas que acompaña a la extracción de crudo y a su liberación a la atmósfera por este tipo de actividad. Todos estos factores juegan un papel importante y estratégico para las tecnologías de conversión (catalíticas) de gas natural a productos químicos que implican: extraerlo, transportar el gas desde el área de producción, inducirlo a un proceso de transformación donde se obtengan productos de mayor valor y por último al mercado final. En los últimos 20 años, gracias a la evolución tecnológica en este campo, el mercado para el gas natural ha cambiado su carácter de regional a internacional, por lo que hoy en día es posible prever una globalización del gas y los mercados de derivados de la transformación de éste <sup>[4]</sup>.

En México y específicamente en Pemex el gas natural sólo se procesa para separarlo y acondicionarlo como producto energético (gas natural y gas licuado); sin embargo, a escala industrial no se utiliza en procesos de transformación y aunque las actividades que la paraestatal realiza como producción, transporte y comercialización de este intenten ser rentables <sup>[5]</sup> hace que el hecho de ser un país que cuenta ampliamente con este recurso apoye la idea de nuevas tecnologías para la transformación del gas natural en productos de mayor valor en el mercado sin mencionar que el aprovechamiento de este recurso podría ser mayor disminuyendo los efectos negativos de su no utilización y desperdicio. El gas natural liberado a la atmósfera supone un riesgo muy alto, pues en su composición la mayor parte es metano y este gas es un gas de efecto invernadero veinte veces más potente que el dióxido de carbono <sup>[6]</sup>. En otras palabras, es nuestro deber contribuir a que se reduzca el impacto ambiental que causa la liberación de gas natural a la atmósfera.

La Gráfica 1.1 muestra información emitida por Pemex en relación con el aprovechamiento del gas natural que hace esta compañía en México [m].



Gráfica 1.1 Aprovechamiento del gas natural en PEMEX [m]

La gráfica anterior (Gráfica 1.1) emitida por Pemex muestra el aprovechamiento del gas natural de esta compañía en sus actividades en México, como ejemplo y para el año 2008, en promedio, se liberaron a la atmosfera 1,500 millones de pies cúbicos diarios de este gas. Bien es sabido que el gas natural acompaña a la extracción de crudo, y que también el procesamiento de éste implica la producción de gases que no se aprovechan, los cuales se estima que el 5 por ciento de la producción mundial de gas natural no es aprovechada, y que se quema como gases residuales de antorcha [4]. Anualmente en el mundo se emiten 400 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> contribuyendo al cambio climático. México no es la excepción y cierta fracción de gas natural es desperdiciada de esta forma.

Es muy importante señalar que la magnitud de este problema es inaceptable, y que existen las tecnologías necesarias para una solución hoy día que pueden utilizar el

gas natural como materia prima para la producción de satisfactores útiles. Por ejemplo, dependiendo de la región y del país, estos pueden incluir la generación de energía, reinyección de gas (para la recuperación mejorada de petróleo, la recolección y procesamiento), desarrollo de la infraestructura para su distribución etc. El valor de gas natural desperdiciado podría utilizarse para generar electricidad asequible, confiable, producir miles de millones de dólares e inducir un aumento de la producción económica mundial [5].

Otra solución y no menos importante es la transformación química del gas natural; en este caso, el objetivo principal es encontrar un proceso eficiente, efectivo y económicamente viable que lo aproveche y transforme en precursores químicos de mayor valor y utilidad en la industria química como son metanol y amoniaco. Como ya se mencionó, las principales tecnologías que emplean el gas natural son aquellas para la generación de calor, electricidad y sólo una fracción es utilizada como materia prima para los procesos de conversión química como aquellos utilizados para producir metanol y amoniaco.

## **1.2 El metano y la industria de la transformación química.**

Existen sólo unos cuantos procesos industriales para la utilización o transformación de metano, como se muestra en la Figura 1.1; algunos de ellos son los procesos en fase Gas-Líquido (GTL por sus siglas en inglés) como el proceso Fischer-Tropsch, del cual a partir de gas de síntesis (a través de la reacción de reformado de gas natural con vapor de agua) se produce gasolina, keroseno, gasoil y lubricantes. No obstante, este tipo de plantas no son muy atractivas debido a los altos costos de capital, así como el tiempo de amortización largo requerido para que este tipo de plantas puedan redituarse económicamente.

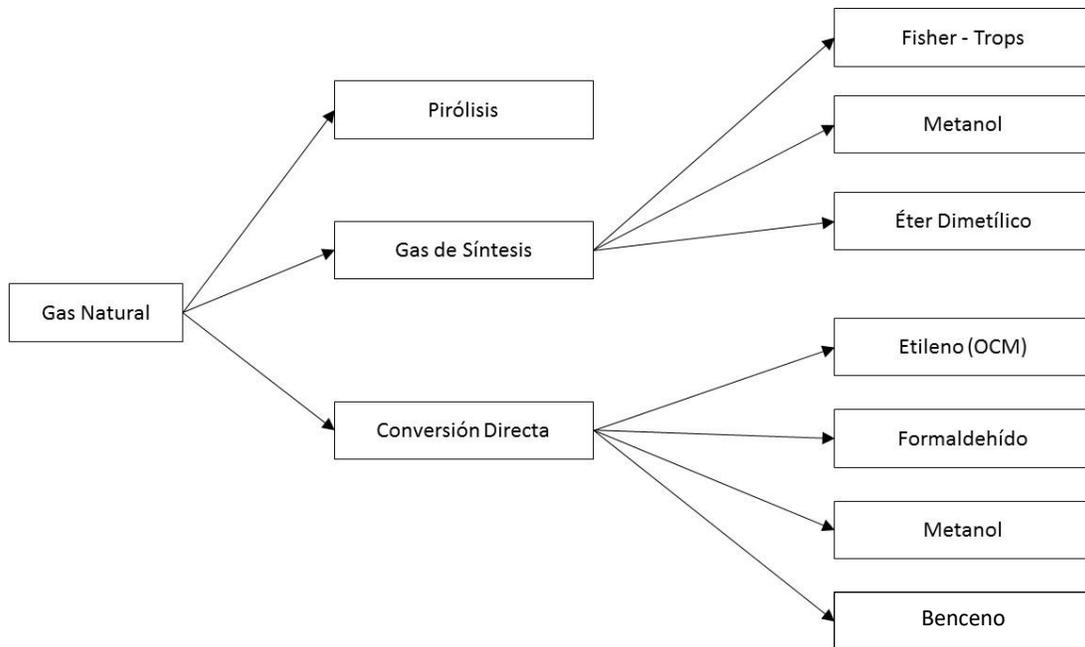


Figura 1.1 Procesos de Convección para el Gas Natural

Existen también otras rutas para la conversión de gas natural como se muestra en la Figura 1.1, como por ejemplo, las rutas de conversión a gas de síntesis requieren la conversión de gas natural en una mezcla de CO y H<sub>2</sub> por mediante los procesos de reformado con vapor u oxidación parcial. Dependiendo de la presión de reacción, la temperatura y el catalizador, una amplia variedad de productos puede ser generada a partir del gas de síntesis vía el proceso de Fischer-Tropsch por ejemplo. El proceso para la producción de metanol es una alternativa que se emplea ampliamente como proceso industrial, la mayoría de las plantas de metanol hoy día operan usando la ruta de gas de síntesis. De las rutas directas, se debe considerar la producción directa de metanol, acoplamiento oxidativo a etileno, la aromatización de metano y la producción de formaldehído <sup>[7]</sup> <sup>[8]</sup>. Todas estas rutas se han investigado intensamente en los últimos 20 años. La síntesis directa de metanol a partir del gas natural se lleva a cabo a temperaturas de entre los 450 y 550 grados Celsius y presiones de operación de 5 bar (la presión favorece la producción de metanol). Esta reacción demostró alcanzar una selectividad del 70%, sin embargo, menor selectividad se ha observado para para conversiones aceptables de metano

[7]. El formaldehído es un subproducto del proceso para la obtención del metanol y del acoplamiento oxidativo de metano, y puede ser producido también por la elección adecuada de condiciones de operación y del tipo de catalizador. Sin embargo, solamente se pueden alcanzar 70% de selectividad hacia formaldehído y cuando mucho 10% de conversión de metano [9]. Otra posibilidad para una conversión directa del gas natural es la aromatización de metano [13]. El rendimiento de benceno y naftaleno hasta ahora obtenidos se ha visto limitado por debajo de 15%, sin embargo, resultados prometedores en torno a selectividad de más del 90% se han alcanzado [11]. El mayor problema que surge con este proceso es la formación de coque, que desactiva el catalizador en unas horas de funcionamiento. El acoplamiento oxidativo de metano u “OCM” (proceso que se analiza en esta tesis), permite alcanzar rendimientos de etileno de entre 20% y 50% por corrida en diferentes sistemas de reactores y para diferentes catalizadores. Por lo tanto, se trata de una de las rutas de conversión directa más prometedoras de gas natural en el momento, siendo su producto más importante el etileno, el cual es uno de los productos químicos más importantes de la industria química y uno de los compuestos orgánicos más utilizados en todo el mundo.

### **1.3 Reacción de acoplamiento oxidativo de metano (OCM).**

El acoplamiento oxidativo de metano es una reacción entre el metano (componente principal del gas natural) y oxígeno a fin de producir productos químicos intermedios altamente valiosos tales como etileno. Esta reacción ha sido investigada a detalle desde el primer documento publicado por Keller y Bhasin [12], donde estos científicos investigaron diversos óxidos metálicos por su actividad catalítica y su selectividad hacia etileno.

La reacción de acoplamiento oxidativo de metano se enfrenta a varios inconvenientes, de los cuales la selectividad hacia etileno es la crítica. Hasta ahora, sólo una selectividad de hasta el 70% ha sido alcanzada con la conversión de

metano de más de 30%, y por lo tanto, el rendimiento de etano y etileno se ha limitado hasta ahora a menos del 25% en los reactores convencionales a escala pequeñas en laboratorio <sup>[13]</sup> <sup>[14]</sup>. Se ha demostrado previamente que a bajos niveles de oxígeno se limita la conversión de metano, pero proporciona una alta selectividad mediante el control de la combustión posterior del producto. Por otra parte, si un alto rendimiento y conversión son requeridos hay una necesidad de introducir más oxígeno en la alimentación y por lo tanto la selectividad se reduce significativamente debido a mayores niveles de oxígeno los cuales promueven la combustión tanto de reactivos como productos. Otra dificultad para la aplicación práctica es el enorme calor liberado durante la reacción, que es una consecuencia de la reacción que es muy rápida y los efectos térmicos asociados al sistema de reacción <sup>[13]</sup> <sup>[15]</sup>. De hecho, se ha observado la formación de puntos calientes crucialmente perjudiciales en reactores de lecho empacado, incluso para diámetros pequeños <sup>[16]</sup>. Desde un punto de vista práctico, el primer inconveniente mencionado puede superarse con el uso de un mejor catalizador y por la ingeniería de reacción mejorada. Sin embargo, el segundo inconveniente relacionado con el enorme efecto de calor sólo puede ser resuelto por un diseño de reactor mejorado, ya que también está influenciado por la termodinámica y la dinámica de fluidos, no sólo por la cinética de la reacción. En los últimos 25 años, grandes esfuerzos se han puesto en el desarrollo de catalizadores para el proceso de OCM. Los resultados revisados por <sup>[13]</sup> <sup>[14]</sup> muestran que rendimientos de menos del 25% aún representan el máximo que se puede esperar de un reactor convencional para la reacción de OCM. A partir de estos comentarios, parece que el desarrollo del catalizador no permite aumentar más el rendimiento debido a la interacción entre las reacciones en fase heterogénea y gas. Por lo tanto, la oxidación de metano como de los productos de reacción parece ser inevitable en el caso de un mayor contenido de oxígeno en la alimentación. Por lo tanto una alimentación de oxígeno controlado ha demostrado inicialmente ser exitosa <sup>[17]</sup> tal es el caso del uso de un reactor de membrana (MR). Varias investigaciones sobre reactores de membrana se han realizado para la reacción de OCM, tanto en la teoría como en la práctica <sup>[18]</sup> <sup>[19]</sup> <sup>[27]</sup>.

El uso de reactores de membrana está todavía en desarrollo limitando aún más su uso. La idea detrás de un reactor de membrana es permitir que una cantidad muy pequeña de oxígeno pase de forma continua en la zona de reacción con el fin de activar el metano y permitir una reacción en cadena desencadenada por el catalizador, al tiempo que se limitan las reacciones de combustión no deseados. Esto se puede hacer de diferentes maneras mediante el uso de diferentes tipos de membrana informadas en la literatura. Teóricamente se ha demostrado que pueden proporcionar más de 30% de rendimiento <sup>[21]</sup>. Sin embargo, el mayor rendimiento informado hasta ahora para un reactor de OCM es apenas mayor del 50% <sup>[22]</sup>. No obstante, estos tipos de reactores han de ser desarrollado todavía a detalle antes de cualquier aplicación a gran escala. El reactor de lecho fluidizado ha sido designado por diferentes autores como el mejor concepto de reactor para la reacción de OCM <sup>[13]</sup> <sup>[15]</sup>. Esto es principalmente debido al enorme calor de reacción, que no puede ser manejado por cualquier reactor de lecho empacado. Por otra parte, la capacidad de operar isotérmicamente y tener control sobre la temperatura al mismo tiempo que se puede circular de forma continua o incluso refrescar el catalizador desactivado, hace que el lecho fluidizado un concepto de reactor muy atractivo para la reacción de OCM. Se han realizado una serie de investigaciones en los años 90 en torno al concepto del reactor de lecho fluidizado, todos estos estudios mostraron que sólo un rendimiento del 30% era alcanzable en un reactor de lecho fluidizado y por lo tanto limitando su rendimiento teniendo un desempeño similar como en el caso de un reactor de lecho empacado sin sus restricciones y carencias como el manejo de la temperatura y la reactivación del catalizador, por ejemplo. Por lo tanto, el reactor de lecho fluidizado proporciona una ventaja en relación con sus capacidades de control en la transferencia de calor, es así que el diseño y estudio de reactores innovadores podría proporcionar un mejor funcionamiento con rendimientos más altos.

Sin embargo, existen varias desventajas en la aplicación de los reactores de lecho fluidizado, si bien es una tecnología prometedora y de alta aplicación industrial el hecho de incorporar una agitación y mezclado adecuados implica que para una

reacción o mejor dicho una red de reacciones en paralelo donde el producto es una especie intermediaria, el amplio intervalo de tiempos de residencia podría no ser lo más adecuado. Otra desventaja es la abrasión de las partículas catalíticas en el lecho fluidizado, las cuales pueden pulverizarse entre ellas a causa de la fricción o peor aún, erosionar o dañar componentes internos como intercambiadores de calor situados en el reactor. Por otra parte, la operación prolongada a altas temperaturas hace que se deterioren las partículas de catalizador cambiando sus propiedades físicas. A pesar de estas desventajas los ingenieros han adoptado las medidas y consideraciones necesarias para abatir este tipo de problemas como el uso de materiales con mayor resistencia mecánica hasta la implementación de soportes catalíticos que soporten un mayor estrés de operación, encontrando así distintas aplicaciones industriales para este tipo de sistemas de reacción. Hoy día se puede decir que la fluidización se ha convertido en una tecnología popular y de gran uso en la industria química. A continuación, presentamos algunas de las aplicaciones más populares a nivel industrial <sup>[29]</sup>.

Tabla1. Ejemplos de Procesos que Utilizan Reactor de Lecho Fluidizado.

Año	Producto	Proceso patentado por
1945	Anhídrido ftálico	Sherwin Williams / Badger
1956	Acetato de Vinilo	Nihon Gosei
1960	Acrilonitrilo	Sohio
1961	Dicloroetano	Monsanto
1965	Clorometano	Ashai Chemical
1970	Anhídrido maleico	Mitsubishi Chemical
1977	Polietileno	Union Carbide
1984	Polipropileno	Mitsui Chemicali
1984	o-Cresol / 2,6-Xilenol	Ashai Chemicali
1989	Fisher-Tropsch HT	Sasol

A pesar de la gran cantidad de experimentación y de la experiencia que se tiene a nivel industrial, los modelos desarrollados en el ámbito académico, son en su mayoría teóricos y con excepción de algunos de ellos (como el modelo de Kunii-Levenspiel y el modelo de Werther <sup>[30]</sup> <sup>[31]</sup>) no han sido probados en reactores a escala industrial. Por otra parte, como la tecnología de reactores de lecho fluidizado necesita una integración en rigor de los complejos fenómenos hidrodinámicos, y por razón estratégica, las industrias no suelen compartir sus conocimientos con el ámbito académico <sup>[32]</sup>. Por ello, el diseño de los reactores de lecho fluidizado a escala industrial todavía se basa en el conocimiento empírico y consiste en pruebas múltiples a escala las cuales comienzan a partir de la escala piloto y posteriormente

a la unidad de demostración o prueba. Por lo tanto, el diseño de un lecho fluidizado industrial sigue siendo un proceso lento y arriesgado.

Por parte de las investigaciones realizadas para el diseño del catalizador para la reacción de OCM, varios intentos y experimentos han precedido a los resultados hasta ahora obtenidos. Es conveniente señalar que el primero de ellos fue realizado por Tyler y Edwards, con un catalizador de Li/MgO <sup>[33]</sup>; ellos investigaron la reacción de OCM en un reactor de lecho fluidizado de dimensiones pequeñas a concentraciones relativamente bajas de oxígeno. A continuación, en la Tabla 1.2 se resumen datos de algunas de las investigaciones más importantes en la catálisis para la reacción de OCM.

Tabla 1.2. Acoplamiento oxidativo de metano (OCM). Algunos datos del catalizador, condiciones de operación, rendimiento y selectividad.

Catalizador	Condiciones	Rendimiento / Conversión
Sr-Bentonita <sup>[a]</sup>	850°C	Y=19.4% X=28.0%
(Sr <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.8</sub> )CO <sub>3</sub> Zr <sub>0.01</sub> Cl <sub>0.04</sub> <sup>[a]</sup>	850°C	Y=18.1% X=33.0%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CaO <sup>[b]</sup>	840°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2.5	Y=16.0% X=34.0%
Zr / Sr / La <sup>[c]</sup>	880°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2.45	Y=18.0% X=36.5%
NaOH / CaO <sup>[d]</sup>	800°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4	Y=13.5% X=21.0%
Pb / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[e]</sup>	800°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =3	Y=11.3% X=24.0%
Li / MgO <sup>[f]</sup>	800°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =3	Y=16.8% X=34%
Li / Sn / MgO <sup>[g]</sup>	800°C, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2	Y=21.8% X=45.5%
X=Conversión de metano [CH <sub>4</sub> ] Y=Rendimiento (moles de hidrocarburos [C <sub>2+</sub> ] por moles de metano alimentado)		

Si bien existen resultados sobresalientes hacemos notar que existen diversas investigaciones que se llevaron a cabo para varios tipos de catalizadores, principalmente en catalizadores básicos soportados en CaO (óxido de calcio), catalizadores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO y para CaO dopado con Li (litio). Sin embargo, sólo el catalizador de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CaO ha sido probado a fondo y se concluyó que se puede utilizar a escala industrial debido a su buena estabilidad. Han surgido varios

catalizadores nuevos o mejorados recientemente, se ha reportado que muchos de ellos son estables y selectivos hacia la reacción de OCM como: Sr/CaO y Mn/NaWO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> sin embargo estos no cuentan con estudios e investigaciones tan amplias como para el catalizador de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO de forma concreta es de este catalizador del que se cuenta con mayor número de estudios cinéticos <sup>[34]</sup>.

#### **1.4 Objetivos de este trabajo.**

De forma breve hemos introducido las premisas de esta tesis y de forma rápida explicaremos que los objetivos de ésta son: simular un reactor de lecho fluidizado para la reacción de OCM haciendo uso del software Wolfram Mathematica para su solución, también que se desarrollará y aplicará un modelo adecuado para el tratamiento de este tipo de reactores a saber: el modelo de Kunni-Levenspiel, para la reacción de OCM utilizando un catalizador de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO.

Teniendo como base la información dada hasta ahora de la cual se puede concluir que: la reacción de OCM es una reacción exotérmica y muy rápida y que con el fin de hacer la reacción de OCM industrialmente atractiva, la ingeniería de reacción tiene que resolver y mejorar los problemas de transporte de calor, así como proporcionar una mejora en las selectividades, esto es y de forma intuitiva: a través de un reactor de lecho fluidizado. Tal como se conoce a partir de las experiencias pasadas de los reactores de lecho fluidizado, se sabe que estos pueden operar isotérmicamente de forma intrínseca, incluso con reacciones muy exotérmicas. De la misma forma, teniendo en cuenta la simulación reactor, varios estudios basados en diferentes modelos de reactor de lecho fluidizado se han publicado en la literatura. A pesar del éxito de los modelos anteriores, especialmente el modelo de Mleczko <sup>[35]</sup> no existe un fundamento al entendimiento de la interacción entre la hidrodinámica del lecho fluidizado y la cinética de la reacción de OCM. Sin embargo, ningún estudio ha sido realizado a escalas mayores y con implicaciones de aplicación industrial, si bien el modelo a elegir debe modelar de forma adecuada los fenómenos físicos y químicos básicos, la complejidad del problema es en demasía

grande, llevándonos a elegir el modelo Kunni-Levespiel como una alternativa viable para los fines y recursos disponibles para este trabajo. Como veremos más adelante este modelo explica de forma muy adecuada la fenomenología abordada en este problema. Por otra parte, y considerando que la mejor información cinética obtenida fue para el catalizador  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  y su rendimiento sobresaliente sobre catalizadores destinados al mismo proceso, es de éste del cual se empleará la información cinética para este trabajo.

Resumiendo, una vez establecidas las premisas de esta tesis, a continuación se indica brevemente el Objetivo Principal (General): analizar algunos de los factores que determinan el comportamiento del proceso de acoplamiento oxidativo de metano (OCM) con un catalizador de  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , en un reactor de lecho fluidizado que opera a condiciones isotérmicas y en estado estacionario. Para ello, se utilizó el modelo matemático de Kunni-Levespiel, que toma en consideración los aspectos principales de dicho proceso, en particular aquellos relacionados con la cinética química de dicho proceso y con los procesos de transporte de masa y cantidad de movimiento. Por su complejidad, dicho modelo se resolvió numéricamente haciendo uso del software Wolfram Mathematica<sup>®</sup>, de tal manera que se pudiera determinar el comportamiento del sistema cuando el reactor fue operado bajo diferentes condiciones.

A manera de hipótesis plantearemos que la selección y estudio de las variables de las cuales depende el sistema de reacción permitirá simular el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones de operación del reactor. Dicho lo anterior, los objetivos particulares y el esquema a desarrollar en las secciones que constituyen esta tesis son los siguientes:

- Explicar a detalle el Modelo de Kunni-Levenspiel para sistemas de fluidización.
- Aplicar la cinética de reacción de la reacción de OCM para el catalizador de  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  al modelo de fluidización elegido.
- Acoplar y desarrollar los modelos de fluidización y cinéticos respectivos que nos permitan caracterizar el sistema de reacción.
- Elegir las variables clave del sistema de reacción que permitirán simular el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones de operación del reactor.
- Desarrollar el planteamiento y procedimiento de la simulación del sistema de reacción.
- Obtener la Programación y desarrollar el código empleado en Mathematica.
- Obtención resultados referentes al comportamiento del sistema, tomando como variable dependiente la composición de la corriente la conversión de metano obtenida y selectividad hacia etileno, y como independiente el flujo volumétrico o la composición de la corriente de entrada, la cantidad de catalizador dispuesta, la temperatura y la relación molar de alimentación metano-oxígeno en la corriente de alimentación

Con el fin de facilitar la comprensión del trabajo realizado, así como de hacer sus resultados más comprensibles, esta tesis se ha estructurado de manera que contiene capítulos separados enlistados a continuación:

1. *Reactor de Lecho Fluidizado: Modelo de Kunni-Levenspiel.*
2. *Reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano: Cinética de Reacción y Catalizador.*
3. *Procedimiento de Simulación: Caso Base, Alcances.*
4. *Wolfram Mathematica: Programación del Código.*
5. *Resultados y Análisis de Resultados.*
6. *Conclusiones.*
7. *Apéndices (A=Difusividad, B=Viscosidad, C=Densidad).*

En estos capítulos se abordarán los respectivos objetivos, así como el análisis de resultados y conclusiones correspondientes a cada caso.

---

# **CAPÍTULO 2**

**REACTOR DE  
LECHO FLUIDIZADO:  
MODELO DE KUNNI-  
LEVENSPIEL.**

---

---

---

---

---

## **2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO: MODELO DE KUNNI-LEVENSPIEL. [36]**

### **2.1 Reactores de lecho fluidizado.**

La fluidización es un fenómeno físico en el que el material catalítico y el gas de alimentación forman una “mezcla” que se comporta de manera similar a un líquido y se produce cuando un fluido como puede ser un gas, se hace pasar a través del lecho de sólidos mezclándose con este e induciendo un comportamiento y propiedades las cuales se asemejan a las de un fluido. Tal comportamiento se establece cuando la fuerza de arrastre del fluido en movimiento hacia arriba se hace igual a la fuerza de gravedad ejercida sobre las partículas. En tal estado de inicio en la que las partículas se encuentran levitando y en movimiento relativo entre sí, a menudo chocan de manera similar a las moléculas individuales en un fluido. Por lo tanto, el lecho de sólidos fluidizados tiene algunas propiedades de los fluidos, como la presión, que es proporcional a su altura y la superficie horizontal. Aparte de estas características interesantes, los lechos fluidizados tienen también algunas otras capacidades muy prácticas. La mayor ventaja del lecho fluidizado en comparación con lecho fijo de partículas es su capacidad para el transporte de calor dentro y fuera del reactor. Debido a la mezcla rápida de partículas sólidas entre zonas calientes y frías del lecho, permite una distribución más uniforme de la temperatura. Por otra parte, debido al aumento de contacto entre el gas, las partículas y la pared del recipiente, el coeficiente de transferencia de calor entre la cama y la pared es de aproximadamente un orden de magnitud mayor que en los lechos fijos. Esto permite el funcionamiento “isotérmico” incluso con procesos muy exotérmicos. Además, los cambios de temperatura en los lechos fluidizados son mucho más lentos y dan mucho más margen de tiempo para una operación segura, evitando fluctuaciones en la temperatura. El comportamiento del lecho fluidizado permite la adición y la eliminación del material de la cama de manera continua. Esto es

particularmente interesante para los reactores industriales donde el catalizador desactivado tiene que ser retirado y el catalizador reactivado debe ser devuelto al reactor de forma secuencial.

Los reactores de lecho fluidizado se utilizan ampliamente en las industrias de procesos químicos. La característica distintiva de un reactor de lecho fluidizado es que el lecho de sólidos o partículas catalíticas está soportado por un flujo de gas. Este reactor facilita la carga y la extracción del catalizador como ya se expresó, lo cual es una ventaja cuando el lecho de sólidos debe ser eliminado y remplazado con frecuencia en un proceso industrial. Una alta conversión con un gran flujo es posible con este sistema de reacción. Estos reactores tienen una excelente transferencia de calor y características de mezclado. Los lechos fluidizados han sido muy usados en los procesos químicos, en los que los parámetros como la difusión o transferencia de calor son los principales parámetros de diseño. En comparación con el lecho empacado, un lecho fluidizado tiene ventajas notables, como un mejor control de la temperatura, sin punto caliente en el lecho, distribución uniforme del catalizador y una mayor duración del catalizador. La conveniencia de usar lechos fluidizados depende del logro de una buena mezcla entre los sólidos y el fluido. Casi todas las aplicaciones comerciales importantes de tecnología de lecho fluidizado son de sistemas gas-sólidos. Las aplicaciones de reactores de lecho fluidizado incluyen y no se limitan a síntesis Fisher-Tropsch, el craqueo catalítico de hidrocarburos y relacionados con fracciones de petróleo de peso molecular alto. La gasificación en lecho fluidizado puede usarse para convertir el carbón, la biomasa y otros materiales de desecho en gas de síntesis. El reactor de lecho fluidizado también tiene la capacidad de procesar grandes volúmenes de fluido, es por ello que es empleado por ejemplo en el craqueo catalítico para la refinación del petróleo a macro escalas, entre otras aplicaciones. Es entonces que la fluidización se produce cuando pequeñas partículas sólidas son suspendidas por una corriente ascendente de gas, como se muestra en la Figura 2.1.

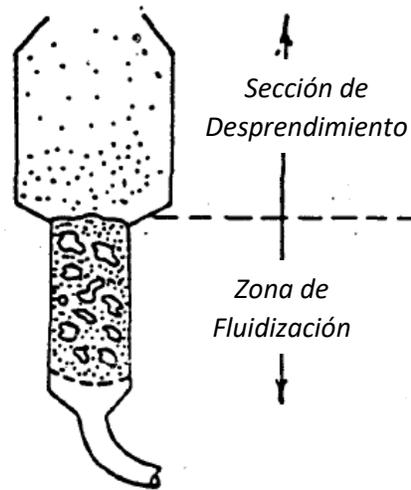


Figura 2.1 Representación de la zona de fluidización y de desprendimiento de un reactor de lecho fluidizado

Así pues, la velocidad del gas es la suficiente para suspender a las partículas, pero no lo suficiente como para arrastrarlas fuera del reactor. Las partículas sólidas giran, se arremolinan y fluyen entorno al lecho rápidamente, creando una excelente mezcla entre ellos. El material "fluidizado" es casi siempre un sólido y el "medio de fluidización" es un líquido o un gas. Las características y el comportamiento de un lecho fluidizado dependen en gran medida tanto de las propiedades de los sólidos y del fluido. Casi todas las aplicaciones comerciales más importantes de los reactores de lecho fluidizado se refieren a tecnologías gas-sólido, por este motivo este tipo de sistemas serán tratados en esta sección. El material que sigue se basa en lo que es aparentemente el mejor modelo del reactor de lecho fluidizado desarrollado hasta ahora, el modelo de lecho burbujeante de Kunii y Levenspiel.

En este modelo, el gas contiene al material reactivo y entra en la parte inferior del lecho y fluye por reactor en forma de burbujas. Mientras las burbujas suben, la transferencia de masa de los gases reactantes se lleva a cabo a medida que estos fluyen, se difunden dentro y fuera de la burbuja para ponerse en contacto con las partículas sólidas donde se forma el producto de reacción. El producto fluye

entonces de regreso a la burbuja y finalmente sale del lecho cuando la burbuja alcanza la parte superior de esta. La rapidez con la que los reactivos y productos se transfieren dentro y fuera de la burbuja afecta y determina la conversión de reactivos en productos, al igual que el tiempo que tarda la burbuja en pasar a través del lecho. **Esto implica que necesitamos describir la velocidad a la que las burbujas se mueven a través de la columna y la velocidad de transporte de los gases dentro y fuera de las burbujas.** Para calcular estas cantidades es necesario determinar una serie de parámetros “fluido-mecánicos” asociados con el proceso de fluidización. En concreto, para determinar la velocidad de la burbuja a través del lecho necesitamos primero calcular:

1. Porosidad del lecho a fluidización mínima,  $\varepsilon_{mf}$
2. Velocidad de fluidización mínima,  $u_{mf}$
3. Diámetro de la burbuja,  $d_b$

Para calcular los coeficientes de transferencia de masa se debe calcular primero:

1. Porosidad del lecho a fluidización mínima,  $\varepsilon_{mf}$
2. Velocidad de fluidización mínima,  $u_{mf}$
3. Velocidad de ascenso de la burbuja,  $u_b$
4. Diámetro de la burbuja,  $d_b$

Para determinar los parámetros de velocidad de reacción en el lecho, tenemos que calcular primero:

1. Fracción del lecho ocupado por las burbujas,  $\delta$
2. Fracción del lecho que consiste en estelas,  $\alpha\delta$
3. Volumen de catalizador en las burbujas, nubes y emulsión,  $\gamma_b, \gamma_c, \gamma_e$

Si bien tenemos que explicar el funcionamiento del reactor de lecho fluidizado empezaremos primero por entender la hidrodinámica de la “fluidización”, en la siguiente sección se presentan las ecuaciones necesarias para el cálculo de los parámetros antes mencionados.

## 2.2 Hidrodinámica del lecho fluidizado.

Para describir el proceso de fluidización, consideremos un lecho de partículas dispuesto de forma vertical soportados sobre un plato distribuidor poroso, como se muestra en la figura Figura 2.2. La dirección de flujo del gas con una velocidad inicial asociada a través de la cama es entonces en dirección ascendente.

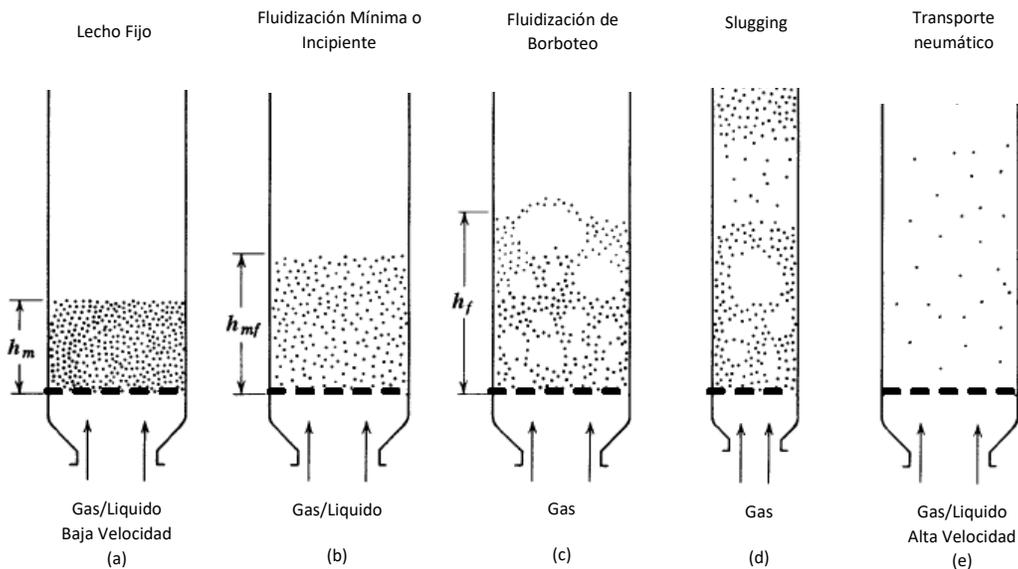


Figura 2.2 Tipos de contacto de comportamiento por tipo de fluidización. Adaptado de Kunii y Levenspiel, Ingeniería de Fluidización, (Huntington, Nueva York: Robert E. Krieger, 1977).

Sin embargo, cuando la velocidad del gas se incrementa a un cierto valor, la resistencia total de las partículas será igual al peso del lecho, y las partículas comenzarán a elevarse y apenas fluidizar. Entonces si  $\rho_c$  es la densidad de las partículas sólidas de catalizador,  $A_c$  es la sección de área transversal del lecho,  $h_s$  es la altura del lecho fijo antes de que las partículas empiecen a elevarse,  $h$  es la altura del lecho en cualquier instante de tiempo y  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon$  son las porosidades correspondientes al lecho fijo y al lecho expandido respectivamente, entonces la masa de las partículas sólidas de catalizador en el lecho  $W_s$  es:

$$W_s = \rho_c A_c h_s (1 - \varepsilon_s) = \rho_c A_c h (1 - \varepsilon) \quad \text{ec. 2.1}$$

Esta relación es una consecuencia natural ya que la masa de la cama ocupada exclusivamente por las partículas sólidas es la misma independientemente de la porosidad del lecho. Cuando la fuerza de arrastre es superior a la fuerza de la gravedad, las partículas comienzan a elevarse y se expande la cama (es decir, que aumenta la altura) es entonces cuando aumenta la porosidad del lecho, como se muestra en la ecuación anterior (necesariamente para que el valor de ambas expresiones sea igual). Este aumento de la porosidad del lecho disminuye la fuerza de arrastre en general, hasta que de nuevo es balanceada por la fuerza de la gravedad total ejercida sobre las partículas sólidas (Figura 2.2 (b)).

Si la velocidad del gas se incrementa aún más, la expansión de la cama continuará ocurriendo; las partículas sólidas se encontrarán un poco más separadas entre sí, comenzarán a empujarse unas a otras y a moverse de una manera agitada. Entonces si se aumenta la velocidad en sólo una pequeña cantidad provocará inestabilidades y parte del gas empezará a atravesar el resto de la cama en la forma de burbujas [Figura 2.2 (c)]. Estas burbujas aumentan de tamaño a medida que suben por la columna. Coincidentemente con esto, los sólidos en el lecho comenzarán a moverse hacia arriba, hacia abajo y arremolinándose de una forma muy agitada de forma que el lecho parece una mezcla hirviendo. Con una parte del gas que burbujea a través del lecho y los sólidos que se mueve alrededor como si fueran parte del fluido, se dice entonces que el lecho de partículas esta "fluidizado." Está en un estado de agregación, de no partículas, o fluidización burbujeante. Un nuevo aumento de la velocidad del gas tendrá como resultado un flujo de "lodo" o "slugging" [Figura 2.2 (d)] un comportamiento caótico muy inestable del lecho donde las burbujas alcanzan diámetros parecidos a las dimensiones de la sección transversal del lecho, formándose bolsas de gas. Es así que el contacto entre el gas y las partículas de catalizador es muy pobre. Finalmente, a velocidades extremadamente altas, las partículas son arrastradas o transportados fuera de la

cama [Figura 2.2 (e)]. El intervalo de velocidades sobre el que se aplica la ecuación de Ergun puede ser bastante grande. Por otro lado, la diferencia entre la velocidad a la que la cama empieza a expandirse y la velocidad a la que las burbujas empiezan a aparecer puede ser extremadamente pequeña y a veces inexistente. Esta observación significa que, si uno de manera constante aumenta la velocidad de flujo de gas, la primera evidencia de la expansión del lecho puede ser la aparición de burbujas de gas en el lecho y el movimiento de los sólidos. A velocidades de gas bajas en el intervalo de fluidización, las burbujas que suben contienen muy pocas partículas sólidas. El resto de la cama tiene una concentración mucho mayor de sólidos en ella y es conocida como la fase de emulsión del lecho fluidizado. Las burbujas se muestran como la fase de burbuja. Entonces la fase de nube es una fase intermedia entre las fases de burbuja y de emulsión.

Después de que la fuerza de arrastre ejercida sobre las partículas es igual a la fuerza de la gravedad neta ejercidas sobre estas, es decir:

$$\Delta P = g(\rho_c - \rho_g)(1 - \varepsilon)h \quad \text{ec.2.2}$$

La caída de presión no aumentará con un aumento en la velocidad más allá de este punto. (Véase la Figura 2.3) Desde el punto en el que las burbujas comienzan a aparecer en la cama, la velocidad del gas se puede aumentar de forma constante durante un intervalo bastante apreciable sin cambiar la caída de presión a través del lecho o arrastrar las partículas fuera de él. Las burbujas se hacen más frecuentes, y el lecho, más altamente agitado a medida que aumenta la velocidad del gas [Figura 2.2 (c)]; sin embargo, las partículas permanecerán en la cama. Esta región está entonces a fluidización burbujeante o régimen de borboteo.

Dependiendo de las características físicas del gas, las partículas sólidas, y la placa de distribución; y las partes internas (por ejemplo: intercambiador de calor de tubos) dentro del lecho, las regiones de fluidización burbujeante pueden extenderse sobre más de un orden de magnitud de las velocidades del gas (por ejemplo, 4 a 50 cm/s

en la Figura 2.3). En otras situaciones, la velocidad del gas en la región de burbujeo de fluidización puede ser limitada; el punto en el que los sólidos comienzan a ser arrastrados fuera del lecho por el gas ascendente puede ser en un factor de sólo tres o cuatro veces la velocidad a la fluidización incipiente.

Eventualmente, si la velocidad del gas se incrementa continuamente, llegará a ser lo suficientemente rápida para llevar a las partículas sólidas hacia arriba, fuera del lecho. Cuando esto comienza a suceder, el burbujeo y la agitación de los sólidos están todavía presentes, y esto se conoce como la región de fluidificación rápida, y el lecho se conoce como lecho de fluidización rápida. A velocidades más allá de esta región, las partículas están bien separadas, y las partículas simplemente se transportan junto con la corriente de gas. En estas condiciones, el reactor se refiere generalmente como un reactor de transporte directo o STTR por sus siglas en inglés (straight through transport reactor) [Figura 2.2 (e)].

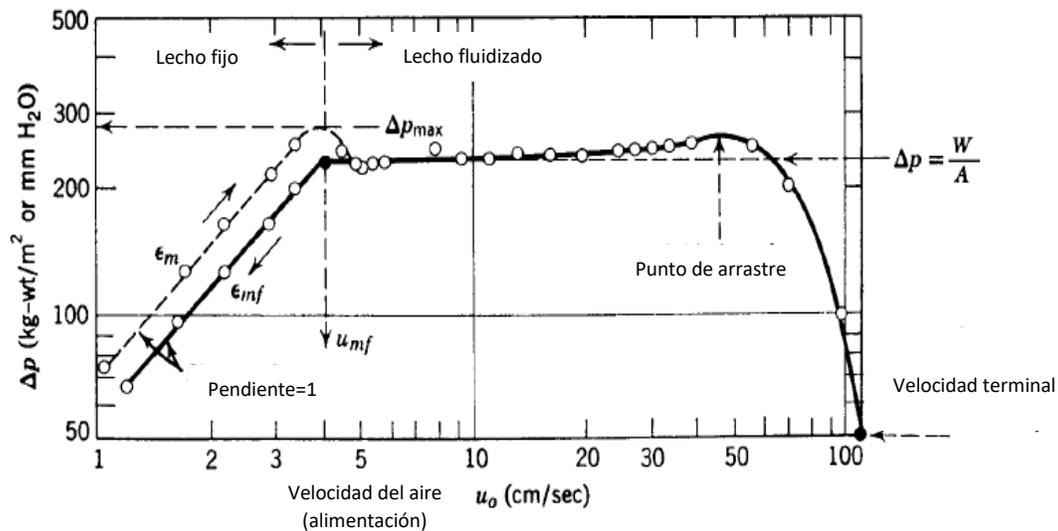


Figura 2.3 Velocidad superficial vs Caída de Presión (Lecho Fijo / Fluidizado) Kunii - Levenspiel, Ingeniería de Fluidización (Melbourne, FL, Robert E. Krieger 1977)

### 2.3 Velocidad mínima de fluidización.

La fluidización se presenta cuando a la velocidad del gas en la que el peso de los sólidos, resultado de la fuerza de gravedad ejercida sobre estos, es igual a la fuerza de arrastre generada por la corriente de gas ascendente. La fuerza gravitacional está dada por la ecuación 2.2 y la fuerza de arrastre por la ecuación de Ergun (ec. 2.4). Todos los parámetros en el punto en el que estas dos fuerzas son iguales serán caracterizados por el subíndice "mf" (fluidización mínima), para indicar que este es el valor de un término en particular cuando el lecho o la cama están empezando a fluidizar.

El término " $g(\rho_c - \rho_g)$ " aparecerá frecuentemente, como en la ecuación (2.2), entonces lo agruparemos y definiremos como " $\eta$ ".

Entonces:

$$\frac{\Delta P}{h} = \eta(1 - \varepsilon) \quad \text{ec.2.3}$$

Por otra parte, la ecuación de Ergun puede escribirse como:

$$\frac{\Delta P}{h} = \rho_g U^2 \left[ \frac{150(1 - \varepsilon)}{Re_d \psi} + \frac{7}{4} \right] \frac{(1 - \varepsilon)}{\psi d_p \varepsilon^3} \quad \text{ec.2.4}$$

Donde  $\psi$  es la esfericidad de la partícula de catalizador, en el punto de fluidización mínima el peso del lecho es igual a la caída de presión a través de este, entonces:

$$W_s = \Delta P A_c \quad \text{ec.2.5}$$

$$g(\rho_c - \rho_g)(1 - \varepsilon)hA_c = \rho_g U^2 \left[ \frac{150(1 - \varepsilon)}{Re_d \psi} + \frac{7}{4} \right] \frac{(1 - \varepsilon)}{\psi d_p \varepsilon^3} A_c h \quad \text{ec.2.6}$$

Para  $Re_p < 10$ , ( $Re_p = \frac{\rho_g d_p U}{\mu}$ ) podemos resolver la ecuación anterior para la velocidad mínima de fluidización " $u_{mf}$ ", esto resulta:

$$u_{mf} = \frac{(\psi d_p)^2}{150\mu} [g(\rho_c - \rho_g)] \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad \text{ec.2.7}$$

Valores del número de Reynolds menores a 10 representan la situación usual, en la cual finas partículas son fluidizadas por un gas

Pongamos ahora atención a dos parámetros adimensionales en la ecuación anterior, el primero es la esfericidad  $\psi$  la cual es una medida de la no idealidad de la partícula en forma y rugosidad. Se calcula mediante la visualización de una esfera cuyo volumen es igual al de la partícula y dividiendo el área de la superficie de esta esfera por el área de la superficie real de la partícula. Dado que el volumen de una partícula esférica es:

$$V_p = \frac{\pi d_p^3}{6} \quad \text{ec.2.8}$$

Y el área superficial es:

$$A_s = \pi d_p^2 = \pi \left[ \left( \frac{6V_p}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2 \quad \text{ec.2.9}$$

$$\psi = \frac{A_s}{A_p} = \frac{\pi \left( \frac{6V_p}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}}{A_p} \quad \text{ec.2.10}$$

Los valores medidos del parámetro “ $\psi$ ” van desde 0,5 a 1, siendo 0,6 el valor promedio de un sólido granular típico.

El segundo parámetro de interés especial es la fracción de huecos en el punto de fluidización mínima,  $\varepsilon_{mf}$ . Este parámetro aparece en muchas de las ecuaciones que describen las características del lecho fluidizado y existe una correlación que aparentemente da predicciones bastante precisas de los valores medidos de  $\varepsilon_{mf}$  (con un marco del 10%) cuando las partículas en el lecho fluidizado son bastante pequeñas [h]:

$$\varepsilon_{mf} = 0.586\psi^{-0.72} \left( \frac{\mu^2}{\rho_g \eta d_p^3} \right)^{0.029} \left( \frac{\rho_g}{\rho_c} \right)^{0.021} \quad \text{ec.2.11}$$

Otra correlación para  $\varepsilon_{mf}$  que es utilizada comúnmente es la de Wen y Yu:

$$\varepsilon_{mf} = \left( \frac{0.71}{\psi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{ec.2.12}$$

y/o

$$\varepsilon_{mf} = \frac{0.091(1 - \varepsilon_{mf})}{\psi^2} \quad \text{ec.2.13}$$

Cuando las partículas son grandes, el  $\varepsilon_{mf}$  predicho puede ser demasiado pequeño. Si se predice un valor de  $\varepsilon_{mf}$  debajo de 0.40, se debe considerar anómalo. Kunii – Levenspiel [i] reportan que es un valor fácilmente medible. Sin embargo, si no es conveniente hacerlo, la ecuación (2.11) debería ser suficiente. Los valores de  $\varepsilon_{mf}$  alrededor de 0,5 son típicos. Si la distribución de tamaños de las partículas cubre un rango demasiado grande, la ecuación no se aplicará ya que las partículas más pequeñas pueden rellenar los intersticios entre las partículas más grandes. Cuando

existe una distribución de tamaños de partículas, una ecuación para calcular el diámetro promedio de la partícula catalítica es:

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{f_i}{d_{p_i}}} \quad \text{ec.2.14}$$

Donde  $f_i$  es la fracción de partículas con diámetro  $d_{p_i}$

## 2.4 Velocidad de fluidización máxima.

Si la velocidad del gas se incrementa a un valor suficientemente alto, no obstante, la fuerza de arrastre ejercida en una partícula individual superará a la fuerza de la gravedad sobre ella y la partícula será arrastrada por el gas y transportada fuera del lecho. Al punto en el que la fuerza de arrastre en una partícula individual está a punto de superar la fuerza de gravedad ejercida sobre esta se llama la velocidad máxima de fluidización.

Cuando la velocidad ascendente del gas es superior a la velocidad terminal de caída libre de la partícula  $u_t$ , la partícula se elevará con la corriente de gas. Para las partículas finas, los números de Reynolds serán pequeños, y dos relaciones presentadas por Kunii y Levenspiel [1] son:

$$u_t = \frac{\eta d_p^2}{18\mu} ; Re < 0.4 \quad \text{ec.2.15}$$

$$u_t = \left( \frac{1.78 \times 10^{-2} \eta^2}{\rho_g \mu} \right)^{\frac{1}{3}} (d_p) ; 0.4 < Re < 500 \quad \text{ec.2.16}$$

Ahora tenemos las velocidades superficiales máximas y mínimas en las cuales podemos operar el lecho. La velocidad superficial que entra  $u_0$ , debe estar por encima de la velocidad mínima de fluidización, pero por debajo las velocidades  $u_{ms}$  (slugging) y terminales  $u_t$ .

Entonces se debe cumplir que:

$$u_{mf} < u_0 < u_t \quad \text{ec.2.17}$$

Y

$$u_{mf} < u_0 < u_{ms} \quad \text{ec.2.18}$$

## 2.5 El modelo de Kunni-Levenspiel.

A velocidades de flujo de gas por encima del punto de fluidización mínima, un lecho fluidizado se parece mucho a un líquido en ebullición vigorosa; las burbujas de gas se elevan rápidamente y estallan en la superficie, y la fase de emulsión es agitada en vigor. Las burbujas se forman muy cerca de la parte inferior de la cama, muy cerca de la placa distribuidora y como resultado el diseño de la placa de distribución tiene un efecto significativo en las características de lecho fluidizado.

Literalmente, cientos de investigadores han contribuido a lo que ahora se considera como una descripción bastante práctica del comportamiento de un lecho fluidizado; La principal de estas contribuciones es la obra de Davidson y Harrison [1]. Fueron de los primeros investigadores en proponer que el lecho fluidizado tenía que ser tratado como un sistema de dos fases; una fase de emulsión y una fase de burbuja (a menudo llamado las fases densa y delgada). Las burbujas contienen muy pequeñas cantidades de sólidos y estas no son esféricas; más bien tienen una parte superior aproximadamente semiesférica y la parte inferior hundida hacia el centro. Cada

burbuja de gas tiene una estela que contiene una cantidad significativa de sólidos. Estas características se ilustran en la Figura 2.4, que se obtuvieron de los rayos X de la estela y la emulsión, la parte oscura siendo la fase de burbuja. A medida que la burbuja sube, esta arrastra la estela junto con sus sólidos detrás de ella. El flujo neto de los sólidos en la fase de emulsión por lo tanto debe ser hacia abajo.

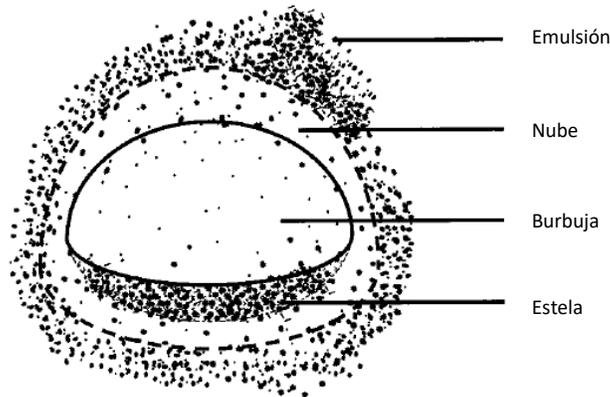


Figura 2.4 Representación Local de las Fases presentes en un Lecho Fluidizado (Fases Ulteriores a la Burbuja formada en el Lecho)

El gas dentro de una burbuja en particular permanece en gran parte dentro de la burbuja, solamente penetra una corta distancia en la fase de emulsión circundante. La región penetrada por el gas de una burbuja ascendente se llama "nube".

Davidson descubrió que podía relacionar la velocidad de ascenso de las burbujas y el espesor de la nube al tamaño de la burbuja. Kunii y Levenspiel [1] combinaron estas observaciones con algunos supuestos para simplificar y proporcionar un modelo práctico, utilizable del comportamiento de lecho fluidizado. Estas consideraciones se presentan a continuación.

### Suposiciones del modelo Kunni-Levenspiel:

- A) Las burbujas son todas del mismo tamaño.
- B) Los sólidos en la fase de emulsión fluyen suavemente hacia abajo, esencialmente con un perfil de flujo pistón.
- C) La fase de emulsión existe en condiciones de fluidización mínima. El gas ocupa la misma fracción de huecos en esta fase, como si lo hiciera en todo el lecho en el punto de fluidización mínima. Además, debido a que los sólidos están fluyendo hacia abajo, la velocidad mínima de fluidización se refiere a la velocidad del gas con respecto a los sólidos en movimiento, es decir:

---

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s$$

(El término  $\varepsilon_{mf}$  está presente en esta ecuación porque  $u_{mf}$  es la velocidad superficial, es decir, basado en una sección transversal del tubo vacío.) La velocidad de los sólidos en movimiento,  $u_s$ , es positiva en la dirección hacia abajo, como en la mayor parte de la literatura de fluidización. La velocidad del gas en la emulsión,  $u_e$ , se toma como positivo en la dirección hacia arriba, pero en cuenta que puede ser negativo en algunas condiciones.

*En la estela la concentración de sólidos es igual a la concentración de sólidos en la fase de emulsión, y por lo tanto la fracción de huecos en gas de la estela es también el mismo que en la fase de emulsión. Debido a que la fase de emulsión está en la condición mínima de fluidización, la fracción de huecos en la estela es igual a  $\varepsilon_{mf}$ . La estela, sin embargo, experimenta bastante turbulencia y la velocidad media de sólidos y de gas respectivamente en la estela se supone que es la misma e igual a la velocidad ascendente de las burbujas*

Varias de estas suposiciones habían sido hechas por investigadores anteriores, en particular Davidson y Harrison [k]. Con la posible excepción de (c), todos estos supuestos son de validez cuestionable, y evidentes desviaciones de estos se observan habitualmente. Sin embargo, las desviaciones aparentemente no afectan el comportamiento mecánico o de reacción de lechos fluidizados lo suficiente como para disminuir su utilidad.

## 2.6 Velocidad de burbuja y tamaño de la nube.

A partir de experimentos con burbujas individuales, Davidson y Harrison [k] encontraron que la velocidad de ascenso de una sola burbuja podría estar relacionado con el tamaño de la burbuja por:

$$u_{br} = (0.71)(gd_b)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ec.2.19}$$

Cuando muchas burbujas están presentes, esta velocidad se ve afectada por otros factores. Cuantas más burbujas estén presentes, menor es el arrastre que como en una burbuja individual; las burbujas se arrastrarían la una a la otra a través del lecho. Un número grande de burbujas sería el resultado de grandes cantidades de gas que pasa a través del lecho (es decir, un valor mayor de  $u_0$ ). Por lo tanto, cuanto mayor sea el valor de  $u_0$ , más grande debe ser la velocidad de una burbuja de gas que se eleva a través del lecho.

Otros factores que deben afectar a este término son la viscosidad del gas, el tamaño y la densidad de las partículas sólidas que conforman el lecho. Estos términos también afectan a la velocidad mínima de fluidización y por ello este último puede también aparecer en cualquier relación de la velocidad de subida de burbujas; cuanto mayor sea la velocidad de fluidización mínima, menor es la velocidad de la burbuja de ascenso.

La adopción de una expresión utilizada en los sistemas de gas-líquido, nos lleva a Davidson y Harrison <sup>[k]</sup>, quienes propusieron que la velocidad de ascenso de la burbuja en un lecho fluidizado podría representarse simplemente añadiendo y restando estos términos como sigue:

$$u_b = u_{br} + (u_0 - u_{mf}) \quad \text{ec.2.20}$$

$$u_{br} = u_0 - u_{mf} + (0.71)(gd_b)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ec.2.21}$$

## 2.7 Diámetro de la burbuja.

Las ecuaciones para la velocidad de ascenso de burbujas, ecuaciones (2.19) y (2.21) son funciones del diámetro de la burbuja, un valor un tanto difícil de obtener.

Como era de esperarse, se ha encontrado que el diámetro de la burbuja depende de factores tales como el diámetro del lecho, la altura del lecho (por encima del plato distribuidor), la velocidad del gas, y los componentes que afectan a las características de fluidización de las partículas. Desafortunadamente, para poder predecir este valor y considerando un sistema más general, el diámetro de la burbuja también depende en gran medida del tipo y número de deflectores, intercambiadores de calor dispuestos en el interior, y así sucesivamente, dentro del lecho fluidizado (a veces llamado "internos"). El diseño de la placa distribuidora, que dispersa el gas de entrada a través de la parte inferior de la cama, puede también tener un efecto pronunciado sobre el diámetro de la burbuja. Estudios de diámetro de la burbuja llevados a cabo hasta el momento se han concentrado en lechos fluidizados sin elementos internos y en lechos mayoritariamente pequeños. En estas condiciones las burbujas crecen a medida que suben a través del lecho. La mejor correlación entre el diámetro de la burbuja y la altura de la columna parece ser la de Mori y Wen, <sup>[l]</sup> que correlaciona los datos de estudios que cubren diámetros de lecho

de 7 a 130 cm, velocidades de fluidización mínima de 0,5 a 20 cm / s, y tamaños de partículas sólidas de 0,006 a 0,045 cm. Su principal ecuación fue:

$$\frac{d_{bm} - d_b}{d_{bm} - d_{b0}} = e^{-\frac{0.3h}{D_t}} \quad \text{ec.2.22}$$

En esta ecuación,  $d_b$  es el diámetro de la burbuja en un lecho de diámetro  $D_t$ , observado a una altura  $h$  por encima del plato distribuidor;  $d_{b0}$  es el diámetro de la burbuja formada inicialmente justo por encima del plato distribuidor, y  $d_{bm}$  es el diámetro máximo de la burbuja alcanzado como si todas las burbujas en cualquier plano horizontal formaran una sola burbuja (como lo harían si el lecho fuese lo suficientemente alto).

El diámetro máximo de la burbuja  $d_{bm}$ , se ha observado que sigue la siguiente relación:

$$d_{bm} = 0.652[A_c(u_0 - u_{mf})]^{0.4} \quad \text{ec.2.23}$$

Esto para cualquier lecho, mientras que el diámetro inicial de la burbuja depende del tipo de plato distribuidor. Para platos porosos, es utilizada la siguiente ecuación:

$$d_{b0} = 0.00376(u_0 - u_{mf})^2 \quad \text{ec.2.24}$$

También tenemos que para distribuidores perforados se ha de emplear la siguiente ecuación:

$$d_{b0} = 0.347 \left[ \frac{A_c(u_0 - u_{mf})}{n_d} \right]^{0.4} \quad \text{ec.2.25}$$

En la que  $n_d$  es el número de perforaciones. Para las camas con diámetros entre 30 y 130 cm, estas relaciones parecen predecir diámetros de burbuja con una precisión de aproximadamente  $\pm 50\%$ ; en camas con diámetros entre 7 y 30 cm, la precisión de la predicción parece ser aproximadamente  $+ 100\%$ ,  $- 60\%$  de los valores observados.

## **2.8 Fracción del lecho en la fase de burbuja.**

Usando el modelo de Kunii-Levenspiel, la fracción del lecho ocupada por las burbujas y estela puede estimarse por balances de materia sobre las partículas sólidas y los flujos de gas. El parámetro  $\delta$  es la fracción del lecho total ocupada por la parte de las burbujas que no incluye la estela, y  $\alpha$  es el volumen de la estela por volumen de burbuja. Por lo tanto, la fracción de la cama en las estelas es  $(\alpha\delta)$ . (Véase la figura 2.5).

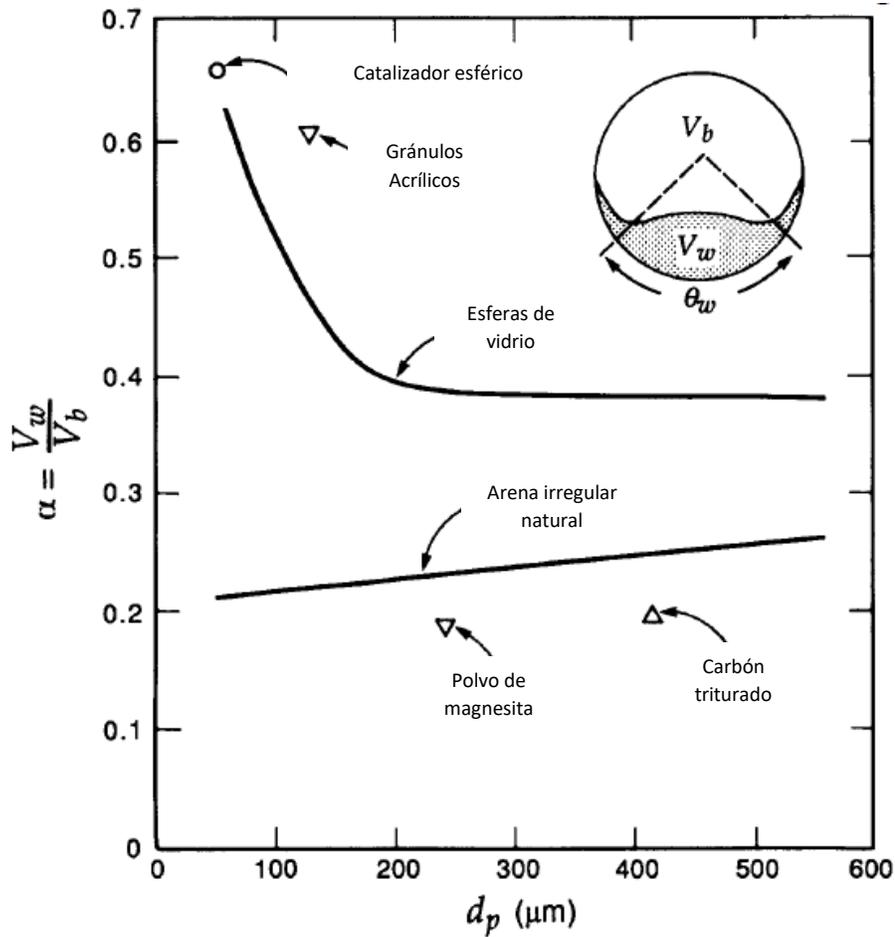


Figura 2.5 El ángulo de la estela  $\theta_w$  y la fracción de estelas de burbujas a condición ambiente; evaluados a partir de fotografías de Rayos X por Rowe y Partridge. Adaptado de Kunii y Levenspiel, *Ingeniería de Fluidización*, 2ª ed. (Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 1991).

La fracción del lecho en fase de emulsión (que incluye las nubes) es:  $(1 - \delta - \alpha\delta)$ . Dejando que  $A_c$  y  $\rho_c$  sean el área de la sección transversal del lecho y la densidad de las partículas sólidas, respectivamente, el balance de materia en los sólidos (Figura 2.4) da:

*Sólidos en descenso en la emulsión = Sólidos en ascenso en las estela*

$$A_c \rho_c (1 - \delta - \alpha\delta) u_s = \alpha \delta u_b \rho_c A_c \quad \text{ec.2.26}$$

$$u_s = \frac{\alpha \delta u_b}{1 - \delta - \alpha \delta} \quad \text{ec.2.27}$$

Del balance de materia para la corriente de gas tenemos que:

$$A_c u_0 = A_c \delta u_b + A_c \varepsilon_{mf} \alpha \delta u_b + A_c \varepsilon_{mf} (1 - \delta - \alpha \delta) u_e \quad \text{ec.2.28}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Flujo volumétrico} & = & \text{Flujo vol. de gas} & + & \text{Flujo vol. de} & + & \text{Flujo vol. de gas} \\ \text{de gas total} & & \text{en las burbujas} & & \text{gas en la} & & \text{en la emulsión} \\ & & & & \text{estela} & & \end{array}$$

La velocidad de ascenso del gas en la fase de emulsión es:

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} - u_s \quad \text{ec.2.29}$$

(En la literatura relacionada a la fluidificación,  $u_s$  casi siempre es tomada como positiva en la dirección hacia abajo.) Factorizando el área de la sección transversal de la ecuación (2.28) y luego combinando las ecuaciones (2.28) y (2.29), obtenemos una expresión para la fracción  $\delta$  del lecho ocupada por las burbujas.

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}(1 + \alpha)} \quad \text{ec.2.30}$$

El parámetro de la estela,  $\alpha$ , es una función del tamaño de partícula en la Figura 2.5. El valor de  $\alpha$  se ha observado experimentalmente que varían entre 0,25 y 1,0,

con valores típicos cerca de 0,4. Kunii y Levenspiel asumen que la última ecuación se puede simplificar a:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \quad \text{ec.2.31}$$

Que es válida para  $u_b \gg u_{mf}$ .

## 2.9 Transferencia de materia en lechos fluidizados.

Hay dos tipos de transporte importantes en las operaciones de un lecho fluidizado. El primero es el transporte entre el gas y sólido (catalizador). En algunos casos esto puede afectar el análisis del comportamiento de lecho fluidizado de manera significativa, y que en otros podría no entrar en los cálculos en absoluto. En el tratamiento de este tipo de transferencia, se verá que este tipo de transporte es bastante similar a la transferencia de masa gas-sólido en otros tipos de operaciones. El segundo tipo de transferencia de masa es única para las operaciones de lecho fluidizado. Se refiere a la transferencia de materia entre las burbujas y las nubes, y entre las nubes y la emulsión (Figuras 2.3, 2.5, y 2.6). En casi todos los tipos de operación en lecho fluidizado, existen importantes diferencias de concentración en fase gas entre los distintos elementos del lecho fluidizado. En consecuencia, los cálculos que implican este tipo de transferencia de masa se producen en casi todos los análisis de lecho fluidizado.

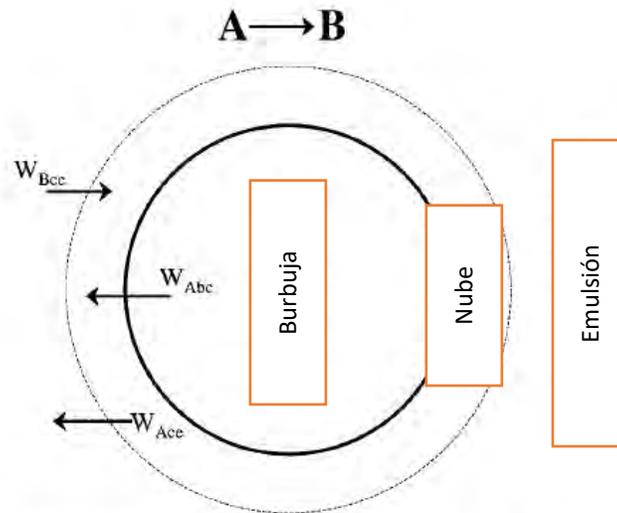


Figura 2.6 Transporte de materia burbuja-nube-emulsión para componentes A y B

## 2.10 Transferencia de materia Gas-Sólido.

En la fase de burbuja de un lecho fluidizado, las partículas sólidas se separan lo suficiente para que, en efecto, exista transferencia de masa entre el gas y partículas individuales. La correlación más ampliamente utilizada para este propósito es la ecuación de Frössling (1938) para la transferencia de masa a las partículas individuales.

$$Sh = 2.0 + (0.6)(Re)^{\frac{1}{2}}(Sc)^{\frac{1}{3}} \quad \text{ec.2.32}$$

La velocidad relativa entre la partícula sólida y el gas utilizado para calcular el número de Reynolds se tomará como  $u_0$ . En la fase de emulsión, la ecuación a utilizar sería una que aplica a la operación de lecho fijo con una porosidad en el lecho igual a  $\varepsilon_{mf}$  y una velocidad igual a  $u_{mf}$ . La ecuación recomendada por Kunii y Levenspiel es la siguiente:

$$Sh = 2.0 + (1.5)(Sc)^{\frac{1}{3}} \left[ (1 - \varepsilon)(Re)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{ec.2.33}$$

para  $5 < Re < 120$ , y  $\varepsilon < 0.84$

Coeficientes de transferencia de masa obtenidos a partir de estas relaciones pueden entonces combinarse con la transferencia de masa entre las diversas fases en el lecho fluidizado para proporcionar el comportamiento general con respecto al transporte. Debido a los pequeños tamaños de partícula y a la gran área superficial por volumen de los sólidos utilizados en lechos fluidizados, la transferencia de masa del gas a la superficie sólida es generalmente bastante rápida y, en consecuencia, rara vez limita la reacción.

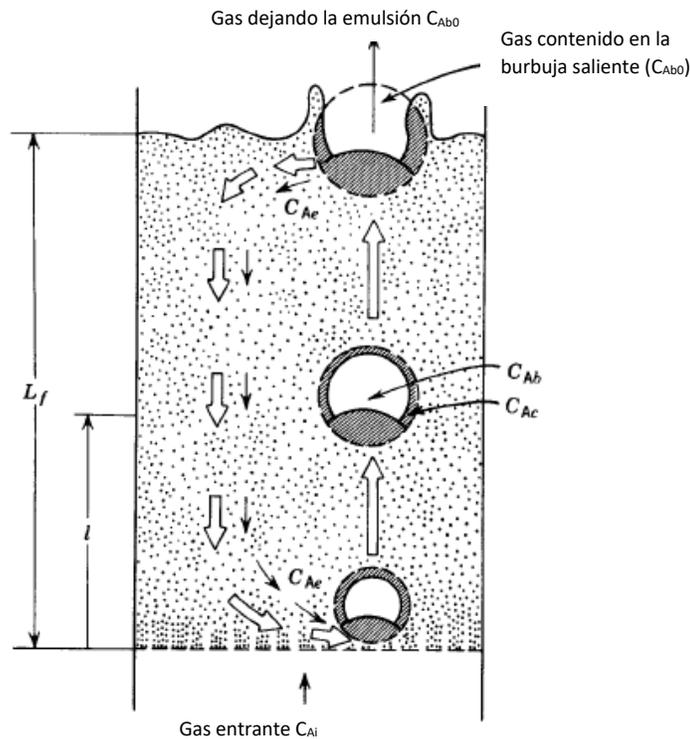


Figura 2.6 Representación del patrón de flujo en un lecho fluidizado para flujo descendente del gas en emulsión,  $u_e/u_0 < 0$  o  $u_0/u_{mf} > (6-11)$ . Adaptado de Kunii y Levenspiel, Ingeniería de fluidización, Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, Nueva York, 1977.

## 2.11 Transferencia de materia entre las fases del lecho.

Para el intercambio de gase entre la burbuja y la nube, Kunii y Levenspiel [p] define el coeficiente de transferencia de masa  $K_{bc}$  ( $s^{-1}$ ) de la siguiente manera:

$$W_{Abc} = K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) \quad \text{ec.2.34}$$

Dónde la concentración  $C_{Ab}$  y  $C_{Ac}$  son la concentración de A en la burbuja y en la nube respectivamente, (moles /  $m^3$ ) y  $W_{Abc}$  representa el número de moles de A transferidos de la burbuja a la nube por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja ( $\text{mol} / m^3 / s$ ). El concepto de basar toda la transferencia de masa (y más tarde, toda reacción) en el volumen de la burbuja resulta en simplificar los cálculos notablemente. Para los productos, (por ejemplo, B en  $A \rightarrow B$ ) la tasa de transferencia hacia la burbuja desde la nube está dada por una ecuación similar:

$$W_{Bbc} = K_{bc}(C_{Bc} - C_{Bb}) \quad \text{ec.2.35}$$

El coeficiente de transferencia de masa  $K_{bc}$  también puede ser pensado como un volumen “ $q$ ” intercambiado entre la burbuja y la nube.

$$W_{Bcb} = q_b C_{Ab} - q_c C_{Ac} = q_0(C_{Bc} - C_{Bb}) \quad \text{ec.2.36}$$

Donde:

$q_b$ =Volumen de gas que fluye de la burbuja a la nube por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja.

$q_c$ =Volumen de gas que fluye desde la nube a la burbuja por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja.

$q_0$ =volumen de intercambio entre la burbuja y la nube por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja (por ejemplo,  $K_{bc}$ )

$$q_0 = q_c = q_b \quad \text{ec.2.37}$$

Usando la expresión de Davidson para la transferencia de gas entre la burbuja y la nube, y luego lo basándolo en el volumen de la burbuja, Kunii y Levenspiel [1] obtuvieron esta ecuación para evaluar  $K_{bc}$ :

$$K_{bc} = 4.5 \left( \frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left( \frac{\mathcal{D}_{AB}^{0.5} g^{0.25}}{d_b^{1.25}} \right) \quad \text{ec.2.38}$$

Donde  $u_{mf}$  está en [cm/s],  $d_b$  es en [cm],  $\mathcal{D}_{AB}$  es la difusividad [cm<sup>2</sup>/s] y  $g$  es la constante gravitacional [980 cm/s<sup>2</sup>]. Donde aproximamos que:

$$K_{bc} = K_{cb} \quad \text{ec.2.39}$$

y un valor típico de  $K_{bc}$  es  $2s^{-1}$ .

Del mismo modo, estos autores definen un coeficiente de transferencia de materia para el intercambio de gas entre la nube y la emulsión:

$$W_{Ace} = K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \quad \text{ec.2.40}$$

$$W_{Bce} = K_{ce}(C_{Be} - C_{Bc}) \quad \text{ec.2.41}$$

Donde  $W_{Ace}$  son los moles de A transferidos de la nube a la emulsión por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja. Se tiene en cuenta que a pesar de que esta transferencia de masa no implica directamente a la burbuja, todavía se basa en el volumen de ésta.

Usando la teoría de la penetración de Higbie y su analogía para la transferencia de masa desde una burbuja en un líquido, Kunii y Levenspiel [1] desarrollaron una ecuación para evaluar  $K_{ce}$ :

$$K_{ce} = 6.78 \sqrt{\frac{\varepsilon_{mf} \mathcal{D} u_b}{d_b^3}} \quad \text{ec.2.42}$$

Donde  $u_b$  es la velocidad de ascenso de las burbujas en  $cm/s$  y los otros parámetros son los mismos definidos en la ecuación (2.38). Un valor típico de  $K_{ce}$  es de  $1s^{-1}$ .  $K_{ce}$  también puede ser pensado como el volumen de intercambio entre la nube y la emulsión.

Con el conocimiento de los coeficientes de transferencia de masa, la cantidad de gas intercambiada entre las fases de un lecho fluidizado se puede calcular y combinar para predecir el comportamiento general de transferencia de masa o comportamiento de reacción de un proceso de lecho fluidizado.

## 2.12 Comportamiento de reacción en un lecho fluidizado.

Para utilizar el modelo Kunii-Levenspiel y predecir las velocidades de reacción en un reactor de lecho fluidizado, se debe conocer las ecuaciones de rapidez para la reacción heterogénea por gramo (u otra unidad fija) de un sólido. Entonces, la velocidad de reacción en la fase de burbuja, la nube y la fase de emulsión, todo por unidad de volumen de la burbuja, se pueden calcular. Suponiendo que se conocen

estas velocidades de reacción, la velocidad de reacción global puede evaluarse usando las relaciones de transferencia de masa presentadas en la sección anterior. Todo esto se realiza de la siguiente manera:

Consideramos una reacción catalítica a volumen constante de orden “n”. Entonces en la fase de burbuja:

$$r_{Ab} = -k_b C_{Ab}^n \quad \text{ec.2.42}$$

En la relación anterior se define la velocidad de reacción por unidad de volumen de la burbuja. En las nubes:

$$r_{Ac} = -k_c C_{Ac}^n \quad \text{ec.2.43}$$

Y similarmente para la emulsión:

$$r_{Ae} = -k_e C_{Ae}^n \quad \text{ec.2.44}$$

Donde  $k_e$ ,  $k_c$  y  $k_b$  son las “constantes” de reacción en la nube, la emulsión y la burbuja, respectivamente. En las dos últimas ecuaciones, la velocidad de reacción también se define por unidad de volumen de la burbuja.

### **2.13 Balance de materia en la burbuja, la nube, y la emulsión.**

Los balances de materia serán escritos a continuación sobre una altura a intervalos  $\Delta z$  para la sustancia A en cada una de las tres fases (burbuja, nube, y emulsión).

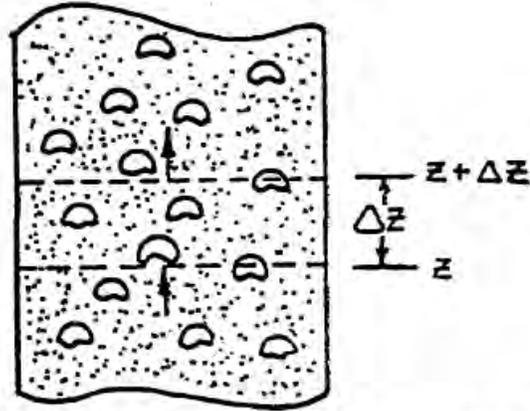


Figura 2.7 Sección de un lecho fluidizado a régimen de borboteo.

### 2.14 Balance de materia en la fase de burbuja.

La cantidad de A que entra a una distancia "z" del lecho en la fase de la burbuja por convección es:

$$(u_b A_c C_{Ac})(\delta)|_z ; \quad \begin{array}{l} u_b A_c C_{Ac} \\ \text{(rapidez del flujo molar de A} \\ \text{asumiendo que el lecho entero} \\ \text{está lleno de burbujas)} \end{array} \quad \begin{array}{l} \delta \\ \text{(fracción del lecho ocupado} \\ \text{por las burbujas)} \end{array}$$

Una expresión similar se puede escribir para una cantidad de A dejando la fase de burbujas por convección a una distancia  $z + \Delta z$  del lecho.

Entrante por flujo	Saliente por flujo	Transporte por difusión	Generación
--------------------	--------------------	----------------------------	------------

$$(u_b A_c C_{Ac})(\delta)|_z - (u_b A_c C_{Ab})(\delta)|_{z+\Delta z} - K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac})A_c \Delta z \delta - k_b C_{Ab}^n A_c \Delta z \delta = 0$$

Dividiendo por “ $A_c \Delta z \delta$ ” y tomando el límite cuando  $\Delta z \rightarrow 0$ , el balance de A en la fase de burbuja en estado estacionario a una distancia  $\Delta z$  da:

$$u_b \frac{d}{dz} (C_{Ab}) = -k_b C_{Ab}^n - K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) \quad \text{ec.2.45}$$

### 2.15 Balance de materia en la fase de nube.

Para el balance de materia en las nubes y la estela en una sección en un  $\Delta z$ , es más fácil de basar todos los términos en el volumen de la burbuja. El balance de materia para la nube y la estela es.

$$u_b \delta \left[ \frac{3 \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}{u_{br} - \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)} + \alpha \right] \frac{d}{dz} (C_{Ac}) \quad \text{ec.2.46}$$

$$= K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) - K_{be} (C_{Ac} - C_{Ae}) - k_c C_{Ac}^n$$

### 2.16 Balance de materia en la fase de emulsión.

La fracción del lecho en la fase de emulsión es  $(1 - \delta - \alpha\delta)$ . El balance de materia para A en la emulsión resulta:

$$u_e \left[ \frac{1 - \delta - \alpha\delta}{\delta} \right] \frac{d}{dz} (C_{Ae}) = K_{be} (C_{Ac} - C_{Ae}) - k_e C_{Ae}^n \quad \text{ec.2.47}$$

Así, los tres balances de materia resultan en tres ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, con una variable independiente “z” y tres variables dependientes ( $C_{Ab}$ ,  $C_{Ac}$ ,  $C_{Ae}$ ). Estas ecuaciones se pueden resolver numéricamente. El modelo Kunii-

Levenspiel simplifica aún más éstas ecuaciones, al asumir que los términos derivados en el lado izquierdo de los balances de materia en la nube y la emulsión son insignificantes en comparación con los términos del lado derecho. Utilizando esta suposición, y dejando que  $t = \frac{z}{u_b}$  (es decir, el tiempo que la burbuja ha pasado en la cama), las tres ecuaciones toman la forma:

$$u_b \frac{d}{dz}(C_{Ab}) = -k_b C_{Ab}^n - K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) \quad \text{ec.2.48}$$

$$K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) = k_c C_{Ac}^n + K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \quad \text{ec.2.49}$$

$$K_{be}(C_{Ac} - C_{Ae}) = k_e C_{Ae}^n \quad \text{ec.2.50}$$

O sólo a una ecuación diferencial y dos ecuaciones algebraicas. En todas las ecuaciones,  $kC_A^n$  representa los moles por segundo que reacción en la fase respectiva por volumen de burbujas.

## 2.17 Partición del catalizador en las fases.

Para resolver estas ecuaciones, es necesario tener valores de  $k_b$ ,  $k_c$ , y  $k_e$ . Se definen tres nuevos parámetros:

$\gamma_b$ : Volumen del catalizador (sólidos) dispersado en las burbujas / volumen de las burbujas

$\gamma_c$ : Volumen del catalizador (sólidos) en nubes y estela / volumen de las burbujas

$\gamma_e$ : Volumen del catalizador (sólidos) en la emulsión / volumen de las burbujas

En primer lugar, la constante de velocidad de reacción específica para el catalizador sólido,  $k_{cat}$  debe ser conocida. Se determina normalmente a partir de experimentos de laboratorio. El término  $k_{cat}C_A^n$  representa los moles que reaccionaron por volumen de catalizador sólido. Entonces:

$$k_b = \gamma_b k_{cat}; \quad k_c = \gamma_c k_{cat}; \quad k_e = \gamma_e k_{cat}$$

$$k_{cat} = \rho_c \times k' = \frac{g_{cat}}{cm^3_{cat}} \times \frac{cm^3}{g_{cat} \cdot s} \left( \frac{cm^3}{mol} \right)^{n-1} = \frac{cm^3}{cm_{cat} \cdot s} \left( \frac{cm^3}{mol} \right)^{n-1}$$

\*El término  $k'$  es la velocidad de reacción específica por peso de catalizador.

El valor de  $\gamma_b$  oscila entre 0,001 y 0,01, siendo 0.005 el valor más típico. La fracción de volumen de catalizador en las nubes y estelas es  $(1 - \varepsilon_{mf})$ . El volumen de la nube y estela por volumen de la burbuja es:

$$\frac{V_c}{V_b} = \frac{3 \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}{u_b - \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)} \quad \text{ec.2.50}$$

Así que la expresión para  $\gamma_c$  es:

$$\gamma_c = (1 - \varepsilon_{mf}) \left[ \frac{3 \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}{u_b - \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)} + \alpha \right] \quad \text{ec.2.51}$$

Resulta que el valor de  $\alpha$  es normalmente lejos de ser insignificante en esta expresión para  $\gamma_c$  y representa un punto débil en el modelo debido a que aún no existe un método fiable para determinar  $\alpha$ . Los valores típicos de  $\gamma_c$  van desde 0,3 a 0,4. El valor  $\gamma_c$  puede ser impreciso en ocasiones, en particular para un valor de  $\alpha = 1$ .

La fracción de volumen de los sólidos en la fase de emulsión es de nuevo  $(1 - \varepsilon_{mf})$ .

El volumen de emulsión por unidad de volumen de la burbuja es:

$$\frac{V_e}{V_b} = \frac{1 - \delta}{\delta} - \left( \frac{\text{Volumen de la nube y estela}}{\text{Volumen de las burbujas}} \right)$$

y así la expresión para  $\gamma_e$  es

$$\gamma_e = (1 - \varepsilon_{mf}) \left( \frac{1 - \delta}{\delta} \right) - \gamma_c - \gamma_c \quad \text{ec.2.52}$$

Los valores típicos de  $\gamma_b$ ,  $\gamma_c$ , y  $\gamma_e$  son 0,005, 0,2, y 1,5, respectivamente.

## 2.18 Ecuaciones finales del modelo Kunni-Levenspiel.

Usando las expresiones dadas anteriormente, las tres ecuaciones del balance de materia se convierten en:

$$\text{Balance en la burbuja} \quad u_b \frac{d}{dz}(C_{Ab}) = -\gamma_b k_{cat} C_{Ab}^n - K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) \quad \text{ec. 2.53}$$

$$\text{Balance en la nube} \quad K_{bc}(C_{Ab} - C_{Ac}) = \gamma_c k_{cat} C_{Ac}^n + K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) \quad \text{ec. 2.54}$$

$$\text{Balance en la emulsión} \quad K_{ce}(C_{Ac} - C_{Ae}) = \gamma_e k_{cat} C_{Ae}^n \quad \text{ec. 2.55}$$

Las tres últimas ecuaciones representan el modelo final a resolver para un lecho fluidizado, estas fueron derivadas como ya expreso para un modelo cinético de reacción del tipo potencias. Según sea el caso de la forma de la cinética de reacción, ligeras modificaciones habrá que hacerse a las ecuaciones anteriores, es decir: se modificará solo el término de generación por reacción y se adaptará a la cinética deseada. Añadiremos también que éste modelo no incorpora efectos térmicos es decir no incorpora un balance por transferencia de energía, pues el reactor permite una operación casi isotérmica. Nos permitimos entonces explicar que dada la naturaleza del lecho fluidizado este goza de la agitación y mezclado adecuados lo cual nos permite prescindir de este aspecto, en otras palabras: al existir una agitación y mezclado casi perfecto los efectos térmicos por difusión, convección, y los propios de la reacción exotérmica, permiten que, sumados al número de las reacciones presentes podamos como una buena aproximación considerar sólo el transporte de materia y el balance de momento como la física fundamental del sistema. Este modelo tampoco incorpora la red de reacción homogénea de combustión en fase gas, sin embargo, como primera aproximación es adecuado,

apoyado en factores de escala como tamaño piloto del reactor que impliquen tiempos de residencia relativamente pequeños los cuales nos permiten en primera instancia prescindir esta reacción en fase gas.

Este es el modelo elegido y el que se adaptará en secciones posteriores a la reacción de acoplamiento oxidativo, no obstante, se necesitará desarrollar la parte referida al catalizador y la cinética de reacción.

---

# **CAPÍTULO 3**

**REACCIÓN DE  
OXIDACIÓN  
ACOPLADA DE  
METANO: CINÉTICA  
DE REACCIÓN Y  
CATALIZADOR**

---

---

---

---

---

### **3. REACCIÓN DE OXIDACIÓN ACOPLADA DE METANO: CINÉTICA DE REACCION Y CATALIZADOR [34].**

#### **3.1 La cinética de reacción para OCM.**

El acoplamiento oxidativo catalítico de metano (OCM) para la obtención de hidrocarburos se considera como una ruta potencial para el empleo de gas natural como materia prima en la industria química y petroquímica. Desde 1982, una investigación intensiva se ha llevado a cabo con el objetivo de desarrollar nuevos catalizadores que sean activos y selectivos para este proceso. Durante este tiempo y para varios tipos de catalizadores, rendimientos de más del 30% fueron alcanzados. Sin embargo, se necesita la mejora del rendimiento catalítico, mediante el desarrollo de catalizadores más selectivos y por medio de la ingeniería de reacción, esto es necesario con el fin de que el proceso sea comercialmente viable [37]. El enfoque más prometedor parece ser la mejora de la selectividad y el rendimiento mediante el desarrollo, diseño de reactores alternativos y el estudio minucioso de los ya existentes. Esta conclusión está apoyada por los resultados obtenidos con el reactor de cromatografía en contracorriente [38] y con el reactor reactor-separador electro catalítico [39]. El desarrollo y verificación de diseños de reactores nuevos como también para los que ya están en el mercado para el estudio del acoplamiento oxidativo de metano se prosiguió hasta ahora principalmente de forma experimental [40]. Sin embargo, debido a la complejidad de la reacción OCM, este método de enfoque consume tiempo y es costoso. El desarrollo de reactores basados en modelos hasta ahora eficaces ha sido limitado por la inexactitud y la insuficiencia de una cinética de reacción versátil que describa el comportamiento de la reacción bajo diversas condiciones de operación. La mayoría de los estudios cinéticos reportados para los catalizadores para OCM están relacionadas con las investigaciones de las etapas de reacción primarias básicas para este sistema de reacción propuestas por Lehmann y Baerns [41]. En otros estudios realizados para varios catalizadores

indican que las reacciones consecutivas y hasta este punto despreciadas pueden determinar el rendimiento global del reactor <sup>[42]</sup>. Aunque varios modelos que tienen en cuenta la importancia de las reacciones consecutivas ya fueron propuestos en la literatura su uso para la simulación del reactor y aplicación es limitada debido al estrecho rango de validez. En este contexto, el trabajo presentado por Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns <sup>[34]</sup> está dirigido al desarrollo de una cinética integral para el acoplamiento oxidativo de metano que puede ser utilizada para la predicción del comportamiento del reactor en una amplia gama de condiciones de reacción y para diversos tipos de sistemas solido-gas. Las investigaciones cinéticas se realizaron en un reactor de lecho fijo sobre un catalizador de  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  y se encontró que este catalizador puede ser muy activo y selectivo hacia hidrocarburos <sup>[43]</sup>. Sobre la base de los datos experimentales de la red de reacción obtenida por Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns, las ecuaciones de velocidad, y los parámetros cinéticos se inspeccionarán a continuación.

De acuerdo con lo anteriormente dicho, se considera que el modelo cinético formal más completo para la reacción de OCM disponible en la literatura es el desarrollado por Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns <sup>[34]</sup> que fue desarrollado para catalizador de  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ . Hacemos notar también que hasta este punto es imposible simular un reactor de lecho fluidizado utilizando un mecanismo de reacción elemental, la presencia de pasos elementales y especies radicales en el procedimiento de cálculo se traduce en una rigidez y dificultad significativa del problema. Por lo tanto, en este trabajo se utiliza este modelo cinético que tiene en cuenta sólo las especies observables y a priori las más importantes. El esquema de reacción, las reacciones consideradas y las ecuaciones de rapidez utilizadas para modelar la reacción de OCM utilizados en este trabajo se presentan en las Tablas siguientes:

Figura 3.1 Esquema de reacción para OCM

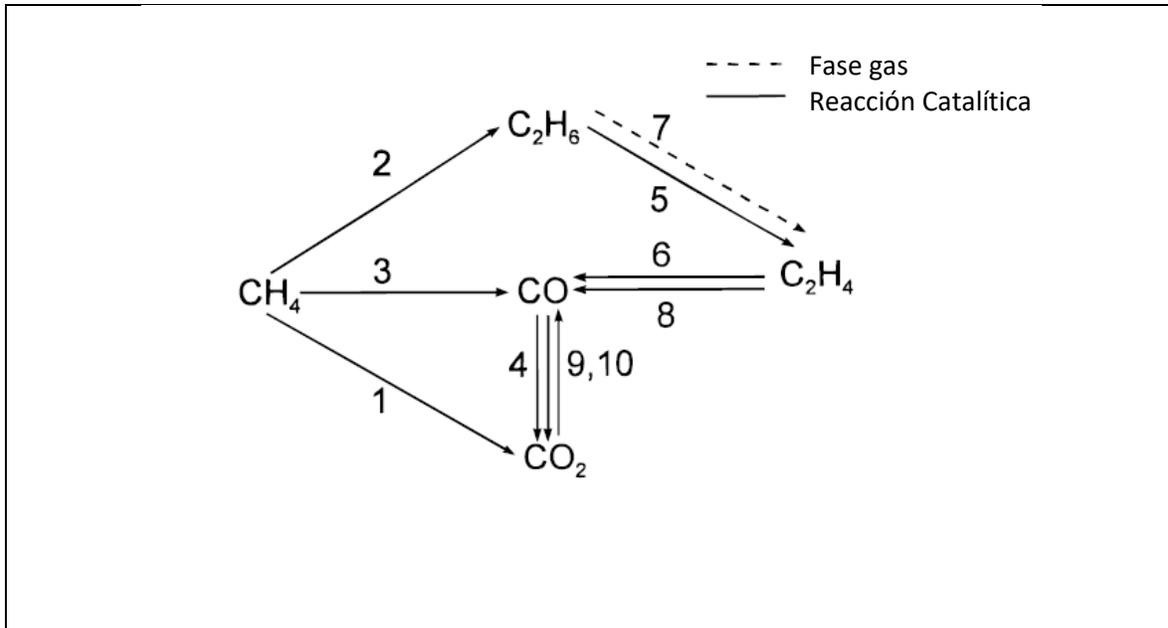


Tabla 3.1 Reacciones estequiométricas del esquema de reacción del acoplamiento oxidativo catalítico de metano (OCM).

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	<i>Reacción 1</i>
$2CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$	<i>Reacción 2</i>
$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$	<i>Reacción 3</i>
$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	<i>Reacción 4</i>
$C_2H_6 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	<i>Reacción 5</i>
$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	<i>Reacción 6</i>
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	<i>Reacción 7</i>
$C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	<i>Reacción 8</i>
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	<i>Reacción 9</i>
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	<i>Reacción 10</i>

### 3.2 Esquema de Reacción.

Varios esquemas de reacción se analizaron para la descripción de la red de reacciones primarias, así como para las reacciones consecutivas de etano, etileno y óxidos de carbono. De estos estudios se elucidó el esquema de reacción presentado en la Figura 3.1 anterior. El modelo final consiste en 10 etapas de reacción. El metano se convierte en tres reacciones paralelas. En el paso selectivo primario el metano es formado por acoplamiento oxidativo (OCM) (paso 2). Dos pasos principales adicionales son la oxidación no selectiva de metano a dióxido de carbono (paso 1) y monóxido de carbono (paso 3). En la oxidación directa de metano en monóxido de carbono por ejemplo, se engloban dos pasos rápidos, es decir, la formación y la descomposición consecutiva de formaldehído. En los pasos posteriores, la conversión de etano puede proceder por dos vías paralelas, es decir, por la deshidrogenación oxidativa catalítica heterogénea de etano (etapa 5) o por deshidrogenación térmica en fase gaseosa de etano (paso 7). Se desprecia la oxidación directa de etano a óxidos de carbono. Además de que el etileno se puede convertir adicionalmente en dos vías paralelas. El etileno puede reaccionar adicionalmente con el oxígeno (paso 6) o con agua por medio de reformado con vapor de etileno (paso 8) a monóxido de carbono. En el esquema de reacción desarrollado, el monóxido de carbono es un producto intermedio; que reacciona con el oxígeno para formar dióxido de carbono (paso 4). Por otra parte, la relación de monóxido de carbono a dióxido de carbono está influenciada por la reacción de desplazamiento agua-gas. Esta reacción puede tener lugar en ambas direcciones (pasos 9 y 10). Entonces el modelo cinético se caracteriza por el conjunto de ecuaciones químicas presentadas en la Tabla 3.1.

Por otra parte, para las ecuaciones de rapidez y según el artículo de Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns <sup>[34]</sup> con el fin de describir el efecto de inhibición de oxígeno y dióxido de carbono en la formación de etano una ecuación de velocidad de tipo Hougen-Watson se aplicó (ec. 3.1).

$$r_2 = \frac{k_{0,2} e^{-\frac{E_{0,2}}{RT}} \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,2}}{RT}} p_{O_2} \right)^{n_2} p_{CH_4}}{\left[ 1 + \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,2}}{RT}} p_{O_2} \right)^{n_2} + K_{CO_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,2}}{RT}} p_{CO_2} \right]^2} \quad \text{ec. 3.1}$$

Para esta reacción, se asumió adsorción competitiva de oxígeno y dióxido de carbono en el mismo sitio activo. Con respecto a la oxidación de metano, se demostró que la rapidez de reacción es una función lineal de su presión parcial. Dado que, para otras reacciones de oxidación, es decir, la oxidación de etano, etileno y monóxido de carbono, no se detectó el efecto inhibitor del oxígeno, se usó la ecuación de rapidez de tipo Hougen-Watson (ec. 3.2), que considera únicamente el efecto inhibitor de dióxido de carbono.

$$r_j = \frac{k_{0,j} e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} p_{CH_4}^{m_j} p_{O_2}^{n_j}}{\left[ 1 + K_{CO_2,j} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,j}}{RT}} p_{CO_2} \right]^{n_j}} ; j = 1,3 - 6 \quad \text{ec. 3.2}$$

Con el fin de determinar las tasas de deshidrogenación térmica, reformado con vapor de etileno, y la reacción de desplazamiento del gas-agua, ecuaciones de rapidez del tipo de ley de potencia se aplicaron (ec. 3.3 – 3.6).

$$r_7 = k_{0,7} e^{-\frac{E_{0,7}}{RT}} p_{C_2H_6}^{m_7} \quad \text{ec. 3.3}$$

$$r_8 = k_{0,8} e^{-\frac{E_{0,8}}{RT}} p_{C_2H_4}^{m_8} p_{H_2O}^{n_8} \quad \text{ec. 3.4}$$

$$r_9 = k_{0,9} e^{-\frac{E_{0,9}}{RT}} p_{CO}^{m_9} p_{H_2O}^{n_9} \quad \text{ec. 3.5}$$

$$r_{10} = k_{0,10} e^{-\frac{E_{0,10}}{RT}} p_{CO_2}^{m_{10}} p_{H_2}^{n_{10}} \quad \text{ec. 3.6}$$

Las respectivas ecuaciones de rapidez se resumen en la Tabla 3.2. Con el fin de obtener la alta precisión en una amplia gama de condiciones de reacción, en la que se puede producir un cambio del mecanismo de las reacciones de la superficie no hay restricciones establecidas en los exponentes en las ecuaciones de velocidad hiperbólica. Además, la entalpía de adsorción de dióxido de carbono se calculó por separado para cada etapa de la reacción ya que las investigaciones IR <sup>[34]</sup> mostraron que las diferentes especies de CO<sub>2</sub> (carbonatos de lantano y calcio, y oxicarbonatos) se formaron en la superficie del catalizador.

Tabla 3.2 Ecuaciones de rapidez de reacción para OCM

$r_2 = \frac{k_{0,2} e^{-\frac{E_{0,2}}{RT}} \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,2}}{RT}} p_{O_2} \right)^{n_2} p_{CH_4}}{\left[ 1 + \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,j}}{RT}} p_{O_2} \right)^{n_2} + K_{CO_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,2}}{RT}} p_{CO_2} \right]^2}$	ec. 3.1
$r_j = \frac{k_{0,j} e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} p_{CH_4}^{m_j} p_{O_2}^{n_j}}{\left[ 1 + K_{CO_2,j} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,j}}{RT}} p_{CO_2} \right]^{n_j}} ; j = 1,3 - 6$	ec. 3.2
$r_7 = k_{0,7} e^{-\frac{E_{0,7}}{RT}} p_{C_2H_6}^{m_7}$	ec. 3.3
$r_8 = k_{0,8} e^{-\frac{E_{0,8}}{RT}} p_{C_2H_4}^{m_8} p_{H_2O}^{n_8}$	ec. 3.4
$r_9 = k_{0,9} e^{-\frac{E_{0,9}}{RT}} p_{CO}^{m_9} p_{H_2O}^{n_9}$	ec. 3.5
$r_{10} = k_{0,10} e^{-\frac{E_{0,10}}{RT}} p_{CO_2}^{m_{10}} p_{H_2}^{n_{10}}$	ec. 3.6

### 3.3 Parámetros Cinéticos.

Los parámetros cinéticos se encuentran también reportados en el artículo de Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns <sup>[34]</sup>. Los anteriores se encuentran condensados en la siguiente tabla.

Tabla 3.3 Parámetros cinéticos para ecuaciones de rapidez de OCM

reacción	$k_{0,j}$ mol · g <sup>-1</sup> · Pa <sup>-(m+n)</sup>	$E_{a,j}$ kJ/mol	$K_{CO_2,j}$ Pa <sup>-1</sup>	$\Delta H_{adCO_2,j}$ kJ/mol	$K_{O_2,j}$ Pa <sup>-1</sup>	$\Delta H_{adO_2,j}$ kJ/mol	$m_j$	$n_j$
1	0.20x10 <sup>-5</sup>	48	0.23x10 <sup>-12</sup>	-175			0.24	0.76
2	23.2	152	0.83x10 <sup>-13</sup>	-186	0.23x10 <sup>-11</sup>	-124	1.0	0.40
3	0.52x10 <sup>-6</sup>	28	0.36x10 <sup>-13</sup>	-187			0.57	0.85
4	0.11x10 <sup>-3</sup>	94	0.40x10 <sup>-12</sup>	-168			1.0	0.55
5	0.17	157	0.45x10 <sup>-12</sup>	-166			0.95	0.37
6	0.06	166	0.16x10 <sup>-12</sup>	-211			1.0	0.96
7	1.2x10 <sup>7</sup>	226						
8	9.3x10 <sup>3</sup>	300					0.97	0
9	0.19x10 <sup>-3</sup>	173					1.0	1.0
10	0.26x10 <sup>-1</sup>	220					1.0	1.0

### 3.4 Propiedades del catalizador (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO).

De forma breve y hablando del catalizador, explicaremos que éste tiene una composición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27%)/CaO, fue preparado por impregnación húmeda de CaCO<sub>3</sub> (Rheinische Kalksteinwerke, Wulfrath, Alemania) [34] con una solución acuosa de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Janssen Chimica, Gen Bru, Alemania) [34]. Después de 12 horas de secado a 120 °C, el precursor se calcinó a 800 °C durante 24 horas. Finalmente, el catalizador se tritura y se tamiza con el fin de recuperar las fracciones de tamaño deseadas. En las mediciones cinéticas, las partículas con diámetros ( $d_p$ ) entre 0.250-0.355 mm fueron dispuestas. La superficie de las partículas y la densidad asciende a 2.2 m<sup>2</sup>/g y 3600 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente [34].

---

# **CAPÍTULO 4**

**ACOPLAMIENTO  
DEL SISTEMA DE  
REACCIÓN:  
MODELO DE K-L Y  
LA REACCION DE  
OCM**

---

---

---

---

---

## **4. ACOPLAMIENTO DEL SISTEMA DE REACCIÓN: MODELO DE K-L Y LA REACCION DE OCM.**

### **4.1 Procedimiento de Acoplamiento.**

A continuación, se presentarán los detalles del caso base a resolver sobre el que se trabajará, el cual se hará operar a diferentes condiciones una vez ya programado para su posterior análisis. Tomado a cuenta que en las secciones anteriores se explicaron las implicaciones teóricas, el contexto de este trabajo y el enfoque que se tomará, nos limitaremos entonces de hacer expreso sólo lo elemental para concretar con claridad las ecuaciones y modelo a resolver para este sistema, así como los alcances de este trabajo.

Para poder acoplar el modelo de Kunni-Levenspiel y la reacción de OCM, empezaremos por definir las ecuaciones totales que se resolverán y que simularán el sistema de reacción. De forma breve diremos que esta es la selección hecha por Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns <sup>[34]</sup> discutida en el capítulo anterior para la reacción de OCM, y que condensa de forma general bajo este esquema los pasos principales de este tipo de sistema reactivo presentado.

Tabla 4.1 Esquema de reacción para OCM

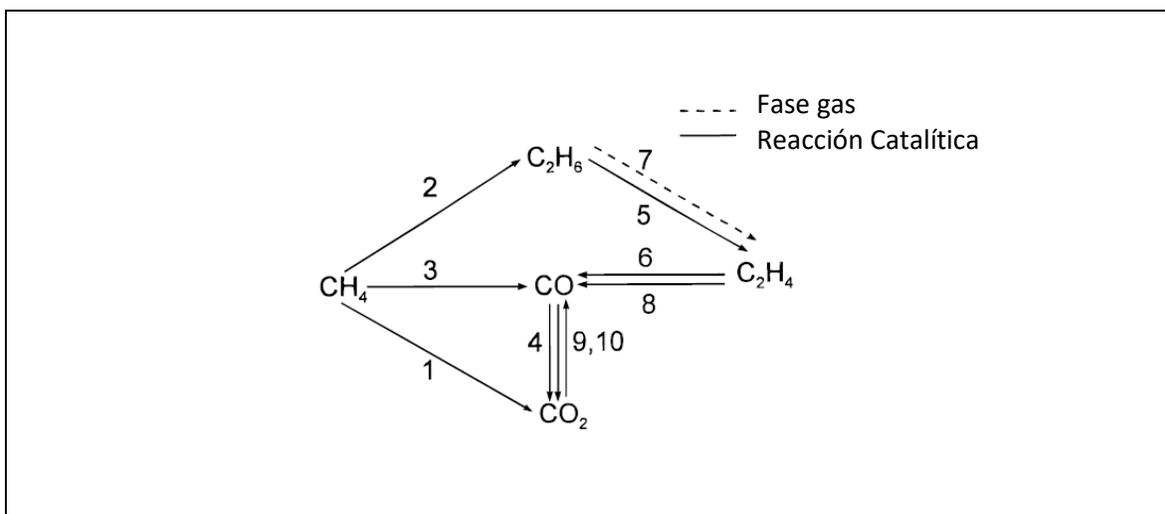


Tabla 4.1 Reacciones estequiométricas del esquema de reacción del acoplamiento oxidativo catalítico de metano (OCM).

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	Reacción 1
$2CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$	Reacción 2
$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$	Reacción 3
$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	Reacción 4
$C_2H_6 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	Reacción 5
$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	Reacción 6
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	Reacción 7
$C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	Reacción 8
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Reacción 9
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	Reacción 10

Ahora hemos de necesitar las ecuaciones de rapidez de reacción. Las mismas fueron expresadas en el capítulo anterior y es la selección de Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns<sup>[34]</sup>; nos limitaremos sólo a citarlas a continuación.

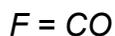
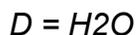
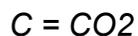
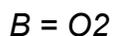
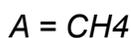
Tabla 4.2 Ecuaciones de rapidez de reacción para OCM

#Reacción	
1	$r_1 = \frac{k_{0,1} e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} p_{CH_4}^{m_1} p_{O_2}^{n_1}}{\left[ 1 + K_{CO_2,1} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,1}}{RT}} p_{CO_2} \right]^{n_1}}$
2	$r_2 = \frac{k_{0,2} e^{-\frac{E_{0,2}}{RT}} \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,2}}{RT}} P_{O_2} \right)^{n_2} p_{CH_4}}{\left[ 1 + \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,j}}{RT}} p_{O_2} \right)^{n_2} + K_{CO_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,2}}{RT}} p_{CO_2} \right]^2}$
3	$r_3 = \frac{k_{0,3} e^{-\frac{E_{a,3}}{RT}} p_{CH_4}^{m_3} p_{O_2}^{n_3}}{\left[ 1 + K_{CO_2,3} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,3}}{RT}} p_{CO_2} \right]^{n_3}}$
4	$r_4 = \frac{k_{0,4} e^{-\frac{E_{a,4}}{RT}} p_{CH_4}^{m_4} p_{O_2}^{n_4}}{\left[ 1 + K_{CO_2,4} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,4}}{RT}} p_{CO_2} \right]^{n_4}}$
5	$r_5 = \frac{k_{0,5} e^{-\frac{E_{a,5}}{RT}} p_{CH_4}^{m_5} p_{O_2}^{n_5}}{\left[ 1 + K_{CO_2,5} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,5}}{RT}} p_{CO_2} \right]^{n_5}}$
6	$r_6 = \frac{k_{0,6} e^{-\frac{E_{a,6}}{RT}} p_{CH_4}^{m_6} p_{O_2}^{n_6}}{\left[ 1 + K_{CO_2,6} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,6}}{RT}} p_{CO_2} \right]^{n_6}}$
7	$r_7 = k_{0,7} e^{-\frac{E_{0,7}}{RT}} p_{C_2H_6}^{m_7}$
8	$r_8 = k_{0,8} e^{-\frac{E_{0,8}}{RT}} p_{C_2H_4}^{m_8} p_{H_2O}^{n_8}$
9	$r_9 = k_{0,9} e^{-\frac{E_{0,9}}{RT}} p_{CO}^{m_9} p_{H_2O}^{n_9}$
10	$r_{10} = k_{0,10} e^{-\frac{E_{0,10}}{RT}} p_{CO_2}^{m_{10}} p_{H_2}^{n_{10}}$

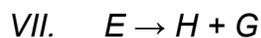
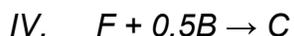
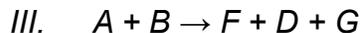
Tabla 4.3 Parámetros cinéticos para ecuaciones de rapidez de OCM

#reacción	$k_{0,j}$ $mol \cdot g^{-1} \cdot Pa^{-(m+n)}$	$E_{a,j}$ $kJ/mol$	$K_{CO_2,j}$ $Pa^{-1}$	$\Delta H_{adCO_2,j}$ $kJ/mol$	$K_{O_2,j}$ $Pa^{-1}$	$\Delta H_{adO_2,j}$ $kJ/mol$	$m_j$	$n_j$
1	$0.20 \times 10^{-5}$	48	$0.23 \times 10^{-12}$	-175			0.24	0.76
2	23.2	152	$0.83 \times 10^{-13}$	-186	$0.23 \times 10^{-11}$	-124	1.0	0.40
3	$0.52 \times 10^{-6}$	28	$0.36 \times 10^{-13}$	-187			0.57	0.85
4	$0.11 \times 10^{-3}$	94	$0.40 \times 10^{-12}$	-168			1.0	0.55
5	0.17	157	$0.45 \times 10^{-12}$	-166			0.95	0.37
6	0.06	166	$0.16 \times 10^{-12}$	-211			1.0	0.96
7	$1.2 \times 10^7$ a	226						
8	$9.3 \times 10^3$	300					0.97	0
9	$0.19 \times 10^{-3}$	173					1.0	1.0
10	$0.26 \times 10^{-1}$	220					1.0	1.0

Como ya se explicó anteriormente este problema se resolverá con utilizando el software Wolfram Mathematica, no obstante, y para poder adaptar este planteamiento y apegarnos más al código que se programará en dicho software emplearemos algunas modificaciones en cuanto a nomenclatura y escritura se refiere. Dicho lo anterior tenemos que de ahora en adelante las especies químicas involucradas quedarán designadas según la siguiente lista.



De manera análoga y respetando el código de la lista anterior ya asentado reescribimos las 10 reacciones involucradas en la tabla siguiente.



---

El procedimiento siguiente es escribir las reacciones en forma de matriz esto es: escribirlas de forma apropiada para la posterior programación en Mathematica. La ventaja de escribirla de esta forma es que podemos condensar la información como cuáles son las especies que reaccionan, que especies se producen y sus coeficientes estequiométricos necesarios para saber la relación molar que guarda

cada una de las especies entre sí para cada reacción. Este coeficiente estequiométrico está acompañado de un signo, negativo para reactivos y con un signo positivo para aquellas que se forman que por convención y simplicidad aquí adoptamos esta forma. Entonces las diez reacciones químicas quedaran de la siguiente forma.

- I.  $- A - 2B + C + 2D$
- II.  $- 2A - 0.5B + E + D$
- III.  $- A - B + F + D + G$
- IV.  $- F - 0.5B + C$
- V.  $- E - 0.5B + H + D$
- VI.  $- H - 2B + 2F + 2D$
- VII.  $- E + H + G$
- VIII.  $- H - 2D + 2F + 4G$
- IX.  $- F - D + C + G$
- X.  $- C - G + F + D$

Contando con esta forma de las reacciones podemos expresarlas en una matriz como sigue:

		Especie Química							
		A(1)	B(2)	C(3)	D(4)	E(5)	F(6)	G(7)	H(8)
No. de Reacción	R1	-1	-2	1	2	0	0	0	0
	R2	-2	-0.5	0	1	1	0	0	0
	R3	-1	-1	0	1	0	1	1	0
	R4	0	-0.5	1	0	0	-1	0	0
	R5	0	-0.5	0	1	-1	0	0	1
	R6	0	-2	0	2	0	2	0	-1
	R7	0	0	0	0	-1	0	1	1
	R8	0	0	0	-2	0	2	4	-1
	R9	0	0	1	-1	0	-1	1	0
	R10	0	0	-1	1	0	1	-1	0

Cada una de las filas de esta matriz representan una reacción así tenemos 10 filas por las 10 reacciones de nuestro sistema, cada columna representa una de las 8 especies químicas presentes en nuestra reacción así el numero situado en la intersección entre fila y columna representa el coeficiente estequiométrico de dicha especie presente en dicha reacción, con signo negativo para reactivos (especies que desaparecen) y positivo para productos (especies que se generan). De manera formal tenemos:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & -0.5 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -0.5 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 4 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

A la matriz de coeficientes estequiométricos la designaremos con la letra griega lambda ( $\Lambda$ ). Por otra parte y retomando la cinética de reacción, esta tendrá entonces que ser reescrita en términos de la designación alfabética de las especies y de esta forma tenemos la siguiente Tabla:

Tabla 4.1 Ecuaciones de rapidez de reacción reescritas en la designación alfabética de cada una de las especies

#Reacción	
1	$r_1 = \frac{k_{0,1} e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} p_A^{m_1} p_B^{n_1}}{\left[1 + K_{CO_2,1} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,1}}{RT}} p_C\right]^{n_1}}$
2	$r_2 = \frac{k_{0,2} e^{-\frac{E_{0,2}}{RT}} \left(K_{B,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,2}}{RT}} p_B\right)^{n_2} p_C}{\left[1 + \left(K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,j}}{RT}} p_B\right)^{n_2} + K_{CO_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,2}}{RT}} p_C\right]^2}$
3	$r_3 = \frac{k_{0,3} e^{-\frac{E_{a,3}}{RT}} p_A^{m_3} p_B^{n_3}}{\left[1 + K_{CO_2,3} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,3}}{RT}} p_C\right]^{n_3}}$
4	$r_4 = \frac{k_{0,4} e^{-\frac{E_{a,4}}{RT}} p_A^{m_4} p_B^{n_4}}{\left[1 + K_{CO_2,4} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,4}}{RT}} p_C\right]^{n_4}}$
5	$r_5 = \frac{k_{0,5} e^{-\frac{E_{a,5}}{RT}} p_A^{m_5} p_B^{n_5}}{\left[1 + K_{CO_2,5} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,5}}{RT}} p_C\right]^{n_5}}$
6	$r_6 = \frac{k_{0,6} e^{-\frac{E_{a,6}}{RT}} p_A^{m_6} p_B^{n_6}}{\left[1 + K_{CO_2,6} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,6}}{RT}} p_C\right]^{n_6}}$
7	$r_7 = k_{0,7} e^{-\frac{E_{0,7}}{RT}} p_E^{m_7}$
8	$r_8 = k_{0,8} e^{-\frac{E_{0,8}}{RT}} p_H^{m_8} p_D^{n_8}$
9	$r_9 = k_{0,9} e^{-\frac{E_{0,9}}{RT}} p_F^{m_9} p_D^{n_9}$
10	$r_{10} = k_{0,10} e^{-\frac{E_{0,10}}{RT}} p_C^{m_{10}} p_G^{n_{10}}$

No obstante, lo que nos interesa es saber la concentración de cada una de las especies en cualquier punto del reactor, originalmente las ecuaciones de rapidez fueron expresadas en términos de presión parcial, nos permitiremos escribirlas en términos de concentración usando el modelo de gas ideal. Este modelo aplica de forma razonable para presiones bajas y temperaturas altas que de hecho se ajusta al rango de operación estándar para este proceso, mismo que se explorará posteriormente. De tal forma que las ecuaciones definitivas de rapidez de reacción son las siguientes:

Tabla 4.2 Ecuaciones de rapidez de reacción en términos de la concentración

#Reacción	
	$p_i V = nRT$ $p_i = C_i RT$
1	$r_1 = \frac{k_{0,1} e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} (C_A RT)^{m_1} (C_B RT)^{n_1}}{\left[ 1 + K_{CO_2,1} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,1}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_1}}$
2	$r_2 = \frac{k_{0,2} e^{-\frac{E_{0,2}}{RT}} \left( K_{B,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,2}}{RT}} C_B RT \right)^{n_2} C_C RT}{\left[ 1 + \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,j}}{RT}} C_B RT \right)^{n_2} + K_{CO_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,2}}{RT}} C_C RT \right]^2}$
3	$r_3 = \frac{k_{0,3} e^{-\frac{E_{a,3}}{RT}} (C_A RT)^{m_3} (C_B RT)^{n_3}}{\left[ 1 + K_{CO_2,3} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,3}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_3}}$
4	$r_4 = \frac{k_{0,4} e^{-\frac{E_{a,4}}{RT}} (C_A RT)^{m_4} (C_B RT)^{n_4}}{\left[ 1 + K_{CO_2,4} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,4}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_4}}$

5	$r_5 = \frac{k_{0,5} e^{-\frac{E_{a,5}}{RT}} (C_A RT)^{m_5} (C_B RT)^{n_5}}{\left[ 1 + K_{CO_2,5} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,5}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_5}}$
6	$r_6 = \frac{k_{0,6} e^{-\frac{E_{a,6}}{RT}} (C_A RT)^{m_6} (C_B RT)^{n_6}}{\left[ 1 + K_{CO_2,6} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,6}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_6}}$
7	$r_7 = k_{0,7} e^{-\frac{E_{0,7}}{RT}} (C_E RT)^{m_7}$
8	$r_8 = k_{0,8} e^{-\frac{E_{0,8}}{RT}} (C_H RT)^{m_8} (C_D RT)^{n_8}$
9	$r_9 = k_{0,9} e^{-\frac{E_{0,9}}{RT}} (C_F RT)^{m_9} (C_D RT)^{n_9}$
10	$r_{10} = k_{0,10} e^{-\frac{E_{0,10}}{RT}} (C_C RT)^{m_{10}} (C_G RT)^{n_{10}}$

En capítulos anteriores desarrollamos y explicamos el modelo de Kunni-Levenspiel para un reactor de lecho fluidizado y obtuvimos las siguientes ecuaciones para cada una de las fases:

• <i>Balance en la burbuja:</i>	$u_b \frac{d}{dz} (C_{Ab}) = -\gamma_b k_{cat} C_{Ab}^n - K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac})$
• <i>Balance en la nube:</i>	$K_{bc} (C_{Ab} - C_{Ac}) = \gamma_c k_{cat} C_{Ac}^n + K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae})$
• <i>Balance en la emulsión:</i>	$K_{ce} (C_{Ac} - C_{Ae}) = \gamma_e k_{cat} C_{Ae}^n$

Tenemos ahora que adaptar las ecuaciones de rapidez de reacción de nuestras 10 reacciones a las ecuaciones de balance de materia anterior, entonces las ecuaciones siguientes son los balances de masa que describen el cambio que sufre cada una de las especies que hay cada una de las fases que tiene en el reactor, de acuerdo con el modelo de Kunni-Levenspiel.

Balance en la fase de burbuja.

$u_b \frac{d}{dz} (C_A^b) = \gamma_b \rho_{cat} (-R_1 - 2R_2 - R_3) - K_1^{bc} (C_A^b - C_A^c)$
$u_b \frac{d}{dz} (C_B^b) = \gamma_b \rho_{cat} (-2R_1 - 0.5R_2 - R_3 - 0.5R_4 - 0.5R_5 - 2R_6) - K_2^{bc} (C_B^b - C_B^c)$
$u_b \frac{d}{dz} (C_C^b) = \gamma_b \rho_{cat} (R_1 + R_4 + R_9 - R_{10}) - K_3^{bc} (C_C^b - C_C^c)$
$u_b \frac{d}{dz} (C_D^b) = \gamma_b \rho_{cat} (2R_1 + R_2 + R_3 + R_5 + 2R_6 - 2R_8 - R_9 + R_{10}) - K_4^{bc} (C_D^b - C_D^c)$
$u_b \frac{d}{dz} (C_E^b) = \gamma_b \rho_{cat} (R_2 - R_5 - R_7) - K_5^{bc} (C_E^b - C_E^c)$
$u_b \frac{d}{dz} (C_F^b) = \gamma_b \rho_{cat} (R_3 - R_4 + 2R_6 + 2R_8 - R_9 + R_{10}) - K_6^{bc} (C_F^b - C_F^c)$
$u_b \frac{d}{dz} (C_G^b) = \gamma_b \rho_{cat} (R_3 - R_7 + 4R_8 + R_9 - R_{10}) - K_7^{bc} (C_G^b - C_G^c)$
$u_b \frac{d}{dz} (C_H^b) = \gamma_b \rho_{cat} (R_5 - R_6 + R_7 - R_8) - K_8^{bc} (C_H^b - C_H^c)$

De forma resumida y con ayuda de la matriz de coeficientes estequiométricos podemos reescribir de forma más compacta estas ecuaciones de la siguiente forma:

$$u_b \frac{d\mathbf{C}_i^b}{dz} = \gamma_b \rho_s [\Lambda_{ij}]^T \mathbf{R}_j - K_i^{bc} (\mathbf{C}_i^b - \mathbf{C}_i^c) \quad \text{ec. 4.1}$$

\*Por convención se suma sobre índice repetido.

Para el balance de materia de cada uno de los componentes en la fase de nube tenemos de forma análoga:

Balance en la fase de nube.

$\gamma_b \rho_{cat}(-R_1 - 2R_2 - R_3) - K_1^{ce}(C_A^c - C_A^e) + K_1^{bc}(C_A^b - C_A^c) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(-2R_1 - 0.5R_2 - R_3 - 0.5R_4 - 0.5R_5 - 2R_6) - K_2^{ce}(C_B^c - C_B^e) + K_2^{bc}(C_B^b - C_B^c) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_1 + R_4 + R_9 - R_{10}) - K_3^{ce}(C_C^c - C_C^e) + K_3^{bc}(C_C^b - C_C^c) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(2R_1 + R_2 + R_3 + R_5 + 2R_6 - 2R_8 - R_9 + R_{10}) - K_4^{ce}(C_D^c - C_D^e) + K_4^{bc}(C_D^b - C_D^c) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_2 - R_5 - R_7) - K_5^{ce}(C_E^c - C_E^e) + K_5^{bc}(C_E^b - C_E^c) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_3 - R_4 + 2R_6 + 2R_8 - R_9 + R_{10}) - K_6^{ce}(C_F^c - C_F^e) + K_6^{bc}(C_F^b - C_F^c)$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_3 - R_7 + 4R_8 + R_9 - R_{10}) - K_7^{ce}(C_G^c - C_G^e) + K_7^{bc}(C_G^b - C_G^c) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_5 - R_6 + R_7 - R_8) - K_8^{ce}(C_H^c - C_H^e) + K_8^{bc}(C_H^b - C_H^c) = 0$

En notación de índices tenemos que

$$\gamma_c \rho_s [A_{ij}]^T R_j - K_i^{ce}(C_i^c - C_i^e) + K_i^{bc}(C_i^b - C_i^c) = 0 \quad \text{ec.4.2}$$

\*Por convención se suma sobre índice repetido.

Análogamente para cada uno de los componentes en la fase de emulsión:

Balance de materia en la fase de emulsión.

$\gamma_b \rho_{cat}(-R_1 - 2R_2 - R_3) + K_1^{ce}(C_A^c - C_A^e) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(-2R_1 - 0.5R_2 - R_3 - 0.5R_4 - 0.5R_5 - 2R_6) + K_2^{ce}(C_B^c - C_B^e) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_1 + R_4 + R_9 - R_{10}) + K_3^{ce}(C_C^c - C_C^e) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(2R_1 + R_2 + R_3 + R_5 + 2R_6 - 2R_8 - R_9 + R_{10}) + K_4^{ce}(C_D^c - C_D^e) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_2 - R_5 - R_7) + K_5^{ce}(C_E^c - C_E^e) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_3 - R_4 + 2R_6 + 2R_8 - R_9 + R_{10}) + K_6^{ce}(C_F^c - C_F^e) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_3 - R_7 + 4R_8 + R_9 - R_{10}) + K_7^{ce}(C_G^c - C_G^e) = 0$
$\gamma_b \rho_{cat}(R_5 - R_6 + R_7 - R_8) + K_8^{ce}(C_H^c - C_H^e) = 0$

En notación de índices:

$$\gamma_e \rho_s [A_{ij}]^T \mathbf{R}_j + \mathbf{K}_i^{ce} (C_i^c - C_i^e) = \mathbf{0} \quad \text{ec. 4.3}$$

\*Por convención se suma sobre índice repetido.

## 4.2 Ecuaciones finales del modelo K-L para OCM.

De forma resumida tenemos en la Tabla 4.3 las ecuaciones para el balance de materia en cada una de las fases y el respectivo modelo cinético.

Tabla 4.3 Compendio de ecuaciones del balance de materia del modelo K-L y de la cinética de reacción para OCM

#ec.		
1	$u_b \frac{dC_i^b}{dz} = \gamma_b \rho_s [A_{ij}]^T R_j - K_i^{bc} C_i^b + K_i^{bc} C_i^c$	Balance de materia en la fase de burbuja
2	$\gamma_c \rho_s [A_{ij}]^T R_j - K_i^{ce} (C_i^c - C_i^e) + K_i^{bc} (C_i^b - C_i^c) = 0$	Balance de materia en la fase de nube
3	$\gamma_e \rho_s [A_{ij}]^T R_j + K_i^{ce} (C_i^c - C_i^e) = 0$	Balance de materia en la fase de emulsión
4	$r_1 = \frac{k_{0,1} e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} (C_A RT)^{m_1} (C_B RT)^{n_1}}{\left[ 1 + K_{CO_2,1} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,1}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_1}}$	
5	$r_2 = \frac{k_{0,2} e^{-\frac{E_{0,2}}{RT}} \left( K_{B,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,2}}{RT}} C_B RT \right)^{n_2} C_C RT}{\left[ 1 + \left( K_{O_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adO_2,j}}{RT}} C_B RT \right)^{n_2} + K_{CO_2,2} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,2}}{RT}} C_C RT \right]^2}$	
6	$r_3 = \frac{k_{0,3} e^{-\frac{E_{a,3}}{RT}} (C_A RT)^{m_3} (C_B RT)^{n_3}}{\left[ 1 + K_{CO_2,3} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,3}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_3}}$	
7	$r_4 = \frac{k_{0,4} e^{-\frac{E_{a,4}}{RT}} (C_A RT)^{m_4} (C_B RT)^{n_4}}{\left[ 1 + K_{CO_2,4} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,4}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_4}}$	

8	$r_5 = \frac{k_{0,5} e^{-\frac{E_{a,5}}{RT}} (C_A RT)^{m_5} (C_B RT)^{n_5}}{\left[ 1 + K_{CO_2,5} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,5}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_5}}$
9	$r_6 = \frac{k_{0,6} e^{-\frac{E_{a,6}}{RT}} (C_A RT)^{m_6} (C_B RT)^{n_6}}{\left[ 1 + K_{CO_2,6} e^{-\frac{\Delta H_{adCO_2,6}}{RT}} (C_C RT) \right]^{n_6}}$
10	$r_7 = k_{0,7} e^{-\frac{E_{0,7}}{RT}} (C_E RT)^{m_7}$
11	$r_8 = k_{0,8} e^{-\frac{E_{0,8}}{RT}} (C_H RT)^{m_8} (C_D RT)^{n_8}$
12	$r_9 = k_{0,9} e^{-\frac{E_{0,9}}{RT}} (C_F RT)^{m_9} (C_D RT)^{n_9}$
13	$r_{10} = k_{0,10} e^{-\frac{E_{0,10}}{RT}} (C_C RT)^{m_{10}} (C_G RT)^{n_{10}}$

Con sus respectivos parámetros cinéticos (Tabla 4.3):

reacción	$k_{0,j}$ $mol \cdot g^{-1} \cdot Pa^{-(m+n)}$	$E_{a,j}$ $kJ/mol$	$K_{CO_2,j}$ $Pa^{-1}$	$\Delta H_{adCO_2,j}$ $kJ/mol$	$K_{O_2,j}$ $Pa^{-1}$	$\Delta H_{adO_2,j}$ $kJ/mol$	$m_j$	$n_j$
1	$0.20 \times 10^{-5}$	48	$0.23 \times 10^{-12}$	-175			0.24	0.76
2	23.2	152	$0.83 \times 10^{-13}$	-186	$0.23 \times 10^{-11}$	-124	1.0	0.40
3	$0.52 \times 10^{-6}$	28	$0.36 \times 10^{-13}$	-187			0.57	0.85
4	$0.11 \times 10^{-3}$	94	$0.40 \times 10^{-12}$	-168			1.0	0.55
5	0.17	157	$0.45 \times 10^{-12}$	-166			0.95	0.37
6	0.06	166	$0.16 \times 10^{-12}$	-211			1.0	0.96
7	$1.2 \times 10^7$	226						
8	$9.3 \times 10^3$	300					0.97	0
9	$0.19 \times 10^{-3}$	173					1.0	1.0
10	$0.26 \times 10^{-1}$	220					1.0	1.0

A estas ecuaciones (ec. 1 a ec. 13) incluiremos las restantes del modelo Kunni-Levenspiel correspondientes a la hidrodinámica del lecho y los respectivos modelos para densidad del gas, viscosidad y difusividad:

Tabla 4.4 Compendio de ecuaciones de la hidrodinámica del modelo K-L

#ec.		
14	$\eta = g(\rho_c - \rho_g)$	Término gravitacional
15	$\varepsilon_{mf} = 0.586\psi^{-0.72} \left( \frac{\mu^2}{\rho_g \eta d_p^3} \right)^{0.029} \left( \frac{\rho_g}{\rho_c} \right)^{0.021}$	Porosidad del lecho a fluidización mínima
16	$u_{mf} = \frac{(\psi d_p)^2}{150\mu} [g(\rho_c - \rho_g)] \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}}$	Velocidad mínima de fluidización
17	$u_0 = \frac{v_0}{A_c} = \frac{v_0}{\left( \frac{\pi D_t^2}{4} \right)}$	Velocidad superficial del gas
18	$d_{b0} = 0.00376(u_0 - u_{mf})^2$	Diámetro inicial de la burbuja
19	$d_{bm} = 0.652[A_c(u_0 - u_{mf})]^{0.4}$	Diámetro máximo de burbuja
20	$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0})e^{-\frac{0.3h}{D_t}}$	Diámetro promedio de la burbuja
21	$u_{br} = (0.71)(gd_b)^{\frac{1}{2}}$	Velocidad de ascenso de una burbuja
22	$u_b = u_0 - u_{mf} + (0.71)(gd_b)^{\frac{1}{2}}$	Velocidad de ascenso de las burbujas
23	$\alpha = 0.4$	Volumen de la estela por unidad de volumen de la burbuja
24	$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}(1 + \alpha)}$	Fracción del lecho en fase de burbuja
25	$h = \frac{W}{A_c(1 - \delta)(1 - \varepsilon_{mf})\rho_c}$	Altura del lecho a las condiciones de fluidización

26	$K_i^{bc} = 4.5 \left( \frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left( \frac{D^{0.5} g^{0.25}}{d_b^{1.25}} \right)$	Coeficiente global de transferencia de masa "Burbuja-Nube" de la i-ésima especie
27	$K_i^{ce} = 6.78 \sqrt{\frac{\varepsilon_{mf} \mathcal{D} u_b}{d_b^3}}$	Coeficiente global de transferencia de masa "Nube-Emulsión" de la i-ésima especie
28	$\gamma_b = 0.001 - 0.01$	Volumen de sólido en las burbujas por unidad de volumen de burbuja
29	$\gamma_c = (1 - \varepsilon_{mf}) \left[ \frac{3 \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)}{u_b - \left( \frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right)} + \alpha \right]$	Volumen de sólido en las nubes por unidad de volumen de burbuja
30	$\gamma_e = (1 - \varepsilon_{mf}) \left( \frac{1 - \delta}{\delta} \right) - \gamma_c - \gamma_c$	Volumen de sólido en la emulsión por unidad de volumen de burbuja
31	$\mu_i = \mu_{ref_i} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{T_{ref} + S}{T + S} \right)$	Modelo de Suhterland para viscosidad del i-ésimo componente
32	$\mu = \sum x_i \mu_i$	Viscosidad del gas
33	$D_{AB} = \frac{0.002662 T^{1.5}}{P M_{AB}^{0.5} \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$	Modelo de Chapman-Eskong para difusividad.

Dónde:

$C_i^b$  Concentración de la i-ésima especie en la fase de burbuja.

$C_i^c$  Concentración de la i-ésima especie en la fase de nube.

$C_i^e$  Concentración de la i-ésima especie en la fase de emulsión.

$[A_{ij}]^T$  Matriz transpuesta de coeficientes estequiométricos.

### 4.3 Consideraciones adicionales.

Las ecuaciones anteriores (ec. 1 a ec. 33) caracterizan en su totalidad nuestro sistema reactivo (“modelo de un reactor de lecho fluidizado para modelar la reacción de acoplamiento oxidativo”) y es obvio que este sistema comprende ocho ecuaciones diferenciales y un número extra de ecuaciones algebraicas, de forma natural podemos ver que este sistema de ecuaciones no tiene solución analítica y es necesario recurrir a un método numérico el cual permita encontrar una solución a este sistema, la manera de proceder es entonces proponer resolver primeramente las ecuaciones de la hidrodinámica del reactor (ecuaciones 14 a 33), de manera que serán resueltas de forma secuencial, notamos entonces que las ecuaciones 20 y 25 ambas implican a la variable “altura del lecho”, la ecuación número 20 entonces habrá de calcularse suponiendo una altura (“ $h_{sup}$ ”) y con el valor obtenido seguir el cálculo con las ecuaciones restantes hasta obtener la altura calculada con la ecuación número 25 (“ $h$ ”), valor que se utilizará para reintroducirlo en el cálculo (regresando a la ecuación 20), este proceso es un proceso iterativo y hasta no obtener convergencia entre el valor supuesto y el valor final de la altura se podrá proseguir a resolver el balance de materia. (Véase el siguiente esquema).

20		$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0})e^{-\frac{0.3[h_{sup}]}{D_t}}$	←
21		$u_{br} = (0.71)(gd_b)^{\frac{1}{2}}$	
22		$u_b = u_0 - u_{mf} + (0.71)(gd_b)^{\frac{1}{2}}$	
23		$\alpha = 0.06$	
24	→	$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}(1 + \alpha)}$	
25		$h = \frac{W}{A_c(1 - \delta)(1 - \varepsilon_{mf})\rho_c}$	

\*Extracto de tabla 4.4

Una vez obtenida la convergencia se procede a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas del balance de materia con sus respectivas condiciones de frontera las cuales son enlistadas a continuación:

Concentración de CH <sub>4</sub> a la entrada del reactor.	$C_{CH_4}^b _{z=0} = C_{CH_4\text{ inicial}}$
Concentración de O <sub>2</sub> a la entrada del reactor.	$C_{O_2}^b _{z=0} = C_{O_2\text{ inicial}}$
Concentración de CO <sub>2</sub> a la entrada del reactor.	$C_{CO_2}^b _{z=0} = 0$
Concentración de H <sub>2</sub> O a la entrada del reactor.	$C_{H_2O}^b _{z=0} = 0$
Concentración de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> a la entrada del reactor.	$C_{C_2H_6}^b _{z=0} = 0$
Concentración de CO a la entrada del reactor.	$C_{CO}^b _{z=0} = 0$
Concentración de H <sub>2</sub> a la entrada del reactor.	$C_{H_2}^b _{z=0} = 0$
Concentración de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a la entrada del reactor.	$C_{C_2H_4}^b _{z=0} = 0$

Habiendo ya obtenido todas las ecuaciones que caracterizan nuestro sistema de reacción y habiendo hecho expreso brevemente el algoritmo a seguir, de forma intuitiva nos resta traducir y escribir lo anterior en el código pertinente para su solución en el software Wolfram Mathematica, antes se tiene que establecer un caso base del cual se pueda partir para comenzar una simulación de forma adecuada, este último se elegirá y se justificará en el capítulo posterior.

---

# **CAPÍTULO 5**

## **PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN: CASO BASE, ALCANCES**

---

---

---

---

---

## 5. PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN: CASO BASE, ALCANCES.

### 5.1 Caso Base

Por ultimo para que la simulación esté lista delimitaremos en este capítulo el caso base del cual se partirá para hacer el análisis. Las condiciones de operación del caso base serán:

Tabla 5.1 Condiciones de Operación el caso base:

- Temperatura: **1093K (820°C)**
- Presión: **101325 Pa (1 Atm)**
- Flujo Volumétrico: **0.0035 m<sup>3</sup>/s (3.5 l/s)**
- Velocidad Superficial de Alimentación: **0.343 m/s (34.3 cm/s)**
- Relación Molar Metano/Oxígeno: **2.5**
- Diámetro del Tubo: **0.114 m (11.4 cm)**
- Catalizador: **4 kg**
- Diámetro de la Partícula: **130x10<sup>-6</sup> m**  
Densidad del Catalizador: **3600 kg/m<sup>3</sup>**
- Esfericidad: **0.6**

Las condiciones de operación anteriores fueron seleccionadas de acuerdo con el intervalo dentro del cual el catalizador es funcional, esto es, para temperatura y presión (véase sección dedicada a la cinética de reacción y catalizador). Hacemos expreso que la alimentación se eligió de modo que esta será una mezcla de aire (nitrógeno, oxígeno) y metano (gas natural), y como resultado en su mayoría estará compuesta por nitrógeno. También añadimos a esto que la geometría del reactor quedará determinada por el diámetro de la sección transversal del tubo y que para fines prácticos este permanece constante a lo largo de este trabajo. La cantidad de catalizador es un detalle un poco arbitrario y la selección fue 4kg, esto con el fin de que esta cantidad permitiera un reactor de tamaño intermedio que a su vez permitiera su reproducción experimental, de forma análoga se fijó una relación molar metano/oxígeno de 2.5 teniendo en mente tan sólo tener en este estudio mayor cantidad de metano. El flujo volumétrico de alimentación o de forma equivalente: la velocidad superficial de alimentación se seleccionó con la condición y haciendo un pequeño cálculo de acuerdo al modelo Kunni-Levenspiel de que esta velocidad debe de estar por arriba de la velocidad mínima de fluidización, pero por debajo de la velocidad de escape del lecho para la cantidad de catalizador seleccionada. Por último, tenemos las características del catalizador (diámetro, densidad, esfericidad) que, aunque no son condiciones de operación como tal, estas son indispensables para el cálculo de la hidrodinámica del lecho, en este trabajo son las mismas que las del catalizador estudiado por Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns <sup>[34]</sup>.

Si bien el caso base ya está listo para resolverse permitámonos entonces a hablar de forma más expresa de los alcances y asentar el procedimiento a aplicar para la simulación. La razón de este trabajo es aplicar de forma adecuada las técnicas pertinentes para la solución del problema de simulación de un reactor de lecho fluidizado para la reacción de oxidación acoplada de metano (OCM) utilizando como herramienta de computo el software Wolfram Mathematica, como trasfondo permitámonos comentar que: tenemos la necesidad de estar a la altura de las necesidades de la sociedad que día con día requieren métodos y técnicas más ingeniosas y de menor impacto con entorno que permitan de forma eficiente el aprovechamiento de los recursos para beneficio humano, este es el caso del

presente trabajo en el cual se identificó una problemática real como lo es la cada vez más difícil obtención de hidrocarburos así como la transformación de estos en productos de mayor valor como el etileno ( uno de los precursores químico más importantes dentro de la industria) y la propuesta de aprovechar la alta disponibilidad de recursos hasta ahora no empleados como lo es el metano o gas natural mediante la investigación, exploración simulación y análisis de tecnologías de conversión química como es el reactor de lecho fluidizado, que a través de la identificación de las variables de las cuales depende mi sistema poder modificar los valores de cantidades clave como la conversión de metano y selectividad hacia etileno sobre productos indeseados de nuestro sistema así como explorar puntos de operación que nos permita observar dichos cambios, claro está teniendo en cuenta las suposiciones, simplificaciones y alcances de los modelos empleados.

Así pues, como ya se hizo expreso este trabajo pretende simular un reactor de lecho fluidizado para la reacción de OCM y se pretende observar los efectos de la variación de parámetros de operación de nuestro reactor de lecho fluidizado (temperatura, relación de alimentación metano/oxígeno, cantidad de catalizador, flujo volumétrico de alimentación) al margen de las consideraciones y simplificaciones hechos para con el modelo aplicado, mismas que ya se han justificado de forma razonable, y si estos nos permitirán modificar los valores de conversión y selectividad así como explorar puntos de operación que permitan la mayor obtención de etileno. Nos aventuraremos decir que mediante la adaptación del modelo aquí aplicado y mediante la identificación de variables clave de las cuales depende el sistema en conjunto con el empleo de la herramienta de cómputo Wolfram Mathematica encontraremos solución a este y podremos modificar cantidades clave como la conversión y selectividad del sistema, que mediante el análisis de los resultados lograremos explicar el comportamiento obtenido.

## 5.2 Esquema de simulación.

Esquema de trabajo:

1. Solución del caso base programado en el software
2. Obtención y análisis de resultados del caso base.
3. Solución individual de cuatro variaciones aplicadas al caso base (Flujo volumétrico, cantidad de catalizador, temperatura, relación de alimentación metano/oxígeno)
4. Obtención y análisis de las 4 variaciones aplicadas al caso base
5. Ejecución de las 4 variaciones simultáneamente sobre el reactor
6. Análisis de resultados para las 4 variaciones simultáneas y obtención de resultados finales.

\*Para el punto tres se explorarán cuatro variaciones aplicadas individualmente al caso base, los intervalos dentro de los cuales se aplicarán son:

1- Efecto de la variación del flujo volumétrico sobre caso base.	<i>Intervalo de estudio: (0.9 – 11.0) l / s</i>
2- Efecto de la variación de la <i>cantidad de catalizador</i> en el reactor sobre caso base	<i>Intervalo de estudio: (1 – 16) kg.</i>
3- Efecto de la variación de la <i>temperatura</i> en la alimentación. (sobre caso base).	<i>Intervalo de estudio: (700 – 900) °C</i>
4- Efecto de la variación de la <i>relación de alimentación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub></i> en la alimentación. (sobre caso base).	<i>Intervalo de estudio: (0.2 – 5) (Moles de CH<sub>4</sub> / Moles de O<sub>2</sub>)</i>

Las variables anteriores se seleccionaron de acuerdo al estudio del modelo utilizado y la cinética de reacción para OCM integrados, siendo estos los más importantes y de los cuales depende en mayor parte el modelo que se definió.

---

# **CAPÍTULO 6**

**WOLFRAM  
MATHEMATICA:  
PROGRAMACIÓN  
DEL CÓDIGO**

---

---

---

---

---

## **6. WOLFRAM MATHEMATICA: PROGRAMACIÓN DEL CÓDIGO.**

### **6.1 Programación en Wolfram Mathematica.**

En esta sección se incluye el código programado en Mathematica así como una breve explicación de los comandos utilizados. Para fines prácticos dividimos el código en 11 secciones como sigue:

- 1** Condiciones de operación
- 2** Geometría del reactor
- 3** Propiedades del catalizador
- 4** Constantes
- 5** Densidad (ecuaciones)
- 6** Viscosidad (ecuaciones)
- 7** Difusividad (ecuaciones)
- 8** Hidrodinámica del lecho
- 9** Cinética de reacción
- 10** Balance de materia
- 11** Solución numérica

## 6.2 Condiciones de operación.

```
(*RELACIÓN {mol} METANO/OXÍGENO*)  
FR=2.5;  
  
(*CANTIDAD DE CATALIZADOR UTILIZADA*)  
W=4; (*kg*)  
  
(*PRESIÓN DE OPERACIÓN*)  
P=101325 ; (*Pa*)  
  
(*TEMPERATURA DE OPERACIÓN*)  
T=1093; (*K*)  
  
(*FLUJO VOLUMÉTRICO*)  
v0=0.0035; (*m3/s*)
```

## 6.3 Geometría del reactor.

```
(*DIÁMETRO DEL TUBO*)  
Dt=11.4 *10-2 ; (*m*)
```

## 6.4 Propiedades del catalizador.

```
(*DIÁMETRO DE LA PARTÍCULA*)  
dp=130*10-6; (*m*)  
(*DENSIDAD DEL CATALIZADOR*)  
ρc=3600; (*kg/m3*)  
(*ESFERICIDAD*)  
Φ=0.6;
```

## 6.5 Constantes.

```
(*CONSTANTE DE LOS GASES IDEALES*)  
Rg= 8.3144621; (*J/mol K*)  
  
(*CONSTANTE GRAVITACIONAL*)  
g=9.81; (*m/s2*)  
  
(*MASA MOLECULAR CH4*)  
MA=0.016; (*kg/mol*)  
  
(*MASA MOLECULAR O2*)  
MB=0.032; (*kg/mol*)  
  
(*MASA MOLECULAR N2*)  
MC=0.028; (*kg/mol*)
```

Las cuatro secciones de código anteriores sólo contemplan la declaración de las variables (condiciones de operación) y constantes necesarias para la solución de las ecuaciones subsecuentes. Hasta aquí el procedimiento es claro y solo se han asignado las letras y símbolos pertinentes para cada cantidad enunciada, entre paréntesis. Estas se declaran a principio de código para evitar recursiones en la rutina de cálculo de programa.

## 6.6 Densidad.

```
(*T=T; (*K*))
CT= P / (Rg*T); (*mol/m^3*)
xmA= FR / (FR+1+4); (*Fracción Mol*)
xmB= 1 / (FR+1+4); (*Fracción Mol*)
xmN2= 4 / (FR+1+4); (*Fracción Mol*)
CAI=xmA*CT (*mol/m^3*)
CBI=xmB*CT (*mol/m^3*)
CN2I=xmN2*CT (*mol/m^3*)
ρG= (CAI*MA) + (CBI*MB) + (CN2I*MC) (*kg/m^3*)
ρg=ρG; (*kg/m3*)
```

En esta sección se programó la ecuación para el cálculo de la densidad del gas, en este caso el cálculo se efectuó a partir de la ecuación de gas ideal. Se hace notar que en el cálculo de las fracciones molares se integró la fracción aportada por el nitrógeno (N<sub>2</sub>) con la condición de que por cada mol de oxígeno molecular presente en el aire hay cuatro de nitrógeno molecular. (Para mayor referencia véase el apéndice dedicado al cálculo de la densidad)

## 6.7 Viscosidad.

```
T0=803.15; (*K*)
cA=197.80; (*K*)
cB=400.15; (*K*)
cC=384.15; (*K*)
μA0=2.386*10^-5; (*N.s/m^2*)
μB0=4.145*10^-5; (*N.s/m^2*)
μC0=3.503*10^-5; (*N.s/m^2*)
μA=μA0*( (T0+cA)/(T+cA) )*( (T/T0)^(3/2) ) (*N.s/m^2*)
μB=μB0*( (T0+cB)/(T+cB) )*( (T/T0)^(3/2) ) (*N.s/m^2*)
μC=μC0*( (T0+cC)/(T+cC) )*( (T/T0)^(3/2) ) (*N.s/m^2*)
μG=μA*xmA+μB*xmB+μC*xmN2 (*N.s/m^2*)
μg=μG; (*N.s/m^2*)
```

La viscosidad es calculada vía el modelo de Sutherland, nuevamente se consideran solo tres componentes pues en su mayoría el gas está compuesto de nitrógeno gaseoso y las propiedades en general y por su alta proporción pertenecerán a este. (Para mayor referencia véase el apéndice dedicado al cálculo de la viscosidad).

## 6.8 Difusividad.

$$P = P * \left( \frac{1}{0.1 * 10^6} \right);$$

M1=16.04; M2=31.99; M3=44.01; M4=18.06; M5=30.07; M6=28.01; M7=2.01; M8=28.05; MN2=28.01;  
 e1=148.6; e2=106.7; e3=195.2; e4=356; e5=215.7; e6=91.7; e7=59.7; e8=224.7; eN2=71.4;  
 σ1=3.758; σ2=3.467; σ3=3.941; σ4=2.649; σ5=4.443; σ6=3.690; σ7=2.827; σ8=4.163; σN2=3.798;

$$D1N2 = 1 * 10^{-4} * \frac{0.0018583 * T^{1.5}}{P + M1N2^{0.5} * \sigma1N2^2 * \Omega1N2};$$

$$M1N2 = 2 * M1 + MN2 / (M1 + MN2);$$

$$\sigma1N2 = 0.5 * (\sigma1 + \sigmaN2);$$

$$\Omega1N2 = 1.07638 * \tau1N2^{-0.16006};$$

$$\tau1N2 = T / e1N2;$$

$$e1N2 = (e1 + eN2)^{0.5};$$

$$D2N2 = 1 * 10^{-4} * \frac{0.0018583 * T^{1.5}}{P + M2N2^{0.5} * \sigma2N2^2 * \Omega2N2};$$

$$M2N2 = 2 * M2 + MN2 / (M2 + MN2);$$

$$\sigma2N2 = 0.5 * (\sigma2 + \sigmaN2);$$

$$\Omega2N2 = 1.07638 * \tau2N2^{-0.16006};$$

$$\tau2N2 = T / e2N2;$$

$$e2N2 = (e2 + eN2)^{0.5};$$

$$D3N2 = 1 * 10^{-4} * \frac{0.0018583 * T^{1.5}}{P + M3N2^{0.5} * \sigma3N2^2 * \Omega3N2};$$

$$M3N2 = 2 * M3 + MN2 / (M3 + MN2);$$

$$\sigma3N2 = 0.5 * (\sigma3 + \sigmaN2);$$

$$\Omega3N2 = 1.07638 * \tau3N2^{-0.16006};$$

$$\tau3N2 = T / e3N2;$$

$$e3N2 = (e3 + eN2)^{0.5};$$

$$D4N2 = 1 * 10^{-4} * \frac{0.0018583 * T^{1.5}}{P + M4N2^{0.5} * \sigma4N2^2 * \Omega4N2};$$

$$M4N2 = 2 * M4 + MN2 / (M4 + MN2);$$

$$\sigma4N2 = 0.5 * (\sigma4 + \sigmaN2);$$

$$\Omega4N2 = 1.07638 * \tau4N2^{-0.16006};$$

$$\tau4N2 = T / e4N2;$$

$$e4N2 = (e4 + eN2)^{0.5};$$

$$D5N2 = 1 * 10^{-4} * \frac{0.0018583 * T^{1.5}}{P + M5N2^{0.5} * \sigma5N2^2 * \Omega5N2};$$

$$M5N2 = 2 * M5 + MN2 / (M5 + MN2);$$

$$\sigma5N2 = 0.5 * (\sigma5 + \sigmaN2);$$

$$\Omega5N2 = 1.07638 * \tau5N2^{-0.16006};$$

$$\tau5N2 = T / e5N2;$$

$$e5N2 = (e5 + eN2)^{0.5};$$

## 6.9 Difusividad (continuación)

$$D_{6N_2} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0.0018583 \cdot T^{1.5}}{P \cdot M_{6N_2}^{0.5} \cdot \sigma_{6N_2}^2 \cdot \Omega_{6N_2}} ;$$

$$M_{6N_2} = 2 \cdot M_6 \cdot M_{N_2} / (M_6 + M_{N_2}) ;$$

$$\sigma_{6N_2} = 0.5 \cdot (\sigma_6 + \sigma_{N_2}) ;$$

$$\Omega_{6N_2} = 1.07638 \cdot \tau_{6N_2}^{-0.16006} ;$$

$$\tau_{6N_2} = T / \epsilon_{6N_2} ;$$

$$\epsilon_{6N_2} = (\epsilon_6 + \epsilon_{N_2})^{0.5} ;$$

$$D_{7N_2} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0.0018583 \cdot T^{1.5}}{P \cdot M_{7N_2}^{0.5} \cdot \sigma_{7N_2}^2 \cdot \Omega_{7N_2}} ;$$

$$M_{7N_2} = 2 \cdot M_7 \cdot M_{N_2} / (M_7 + M_{N_2}) ;$$

$$\sigma_{7N_2} = 0.5 \cdot (\sigma_7 + \sigma_{N_2}) ;$$

$$\Omega_{7N_2} = 1.07638 \cdot \tau_{7N_2}^{-0.16006} ;$$

$$\tau_{7N_2} = T / \epsilon_{7N_2} ;$$

$$\epsilon_{7N_2} = (\epsilon_7 + \epsilon_{N_2})^{0.5} ;$$

$$D_{8N_2} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0.0018583 \cdot T^{1.5}}{P \cdot M_{8N_2}^{0.5} \cdot \sigma_{8N_2}^2 \cdot \Omega_{8N_2}} ;$$

$$M_{8N_2} = 2 \cdot M_8 \cdot M_{N_2} / (M_8 + M_{N_2}) ;$$

$$\sigma_{8N_2} = 0.5 \cdot (\sigma_8 + \sigma_{N_2}) ;$$

$$\Omega_{8N_2} = 1.07638 \cdot \tau_{8N_2}^{-0.16006} ;$$

$$\tau_{8N_2} = T / \epsilon_{8N_2} ;$$

$$\epsilon_{8N_2} = (\epsilon_8 + \epsilon_{N_2})^{0.5} ;$$
  

$$D_1 = D_{1N_2} ;$$

$$D_2 = D_{2N_2} ;$$

$$D_3 = D_{3N_2} ;$$

$$D_4 = D_{4N_2} ;$$

$$D_5 = D_{5N_2} ;$$

$$D_6 = D_{6N_2} ;$$

$$D_7 = D_{7N_2} ;$$

$$D_8 = D_{8N_2} ;$$

El cálculo de la difusividad se realizó mediante el modelo de Chapman-Eskog para cada una de las especies considerando como medio dispersante al N<sub>2</sub>. (Para mayor referencia véase el apéndice dedicado al cálculo de la viscosidad)

## 6.10 Hidrodinámica del lecho.

$$A_c = \frac{\pi \cdot D^2}{4}; \quad (*m^2*)$$

$$\alpha = 0.4;$$

$$\eta = g \cdot (\rho_c - \rho_g)$$

$$\epsilon m f = 0.585 \cdot \Phi^{-0.72} \cdot \left( \frac{\mu g^2}{\rho g + \eta \cdot d_p^3} \right)^{0.029} \cdot \left( \frac{\rho g}{\rho_c} \right)^{0.021}$$

$$u m f = \frac{(\Phi \cdot d_p)^2}{150 + \mu g} \cdot \eta \cdot \left( \frac{\epsilon m f^3}{1 - \epsilon m f} \right)$$

$$u_0 = v_0 / A_c$$

$$u_t = \left( \frac{1.78 \cdot 10^{-2} \cdot \eta^2}{\rho g + \mu g} \right)^{1/3} \cdot d_p$$

$$u_0 / u m f$$

$$u_t / u_0$$

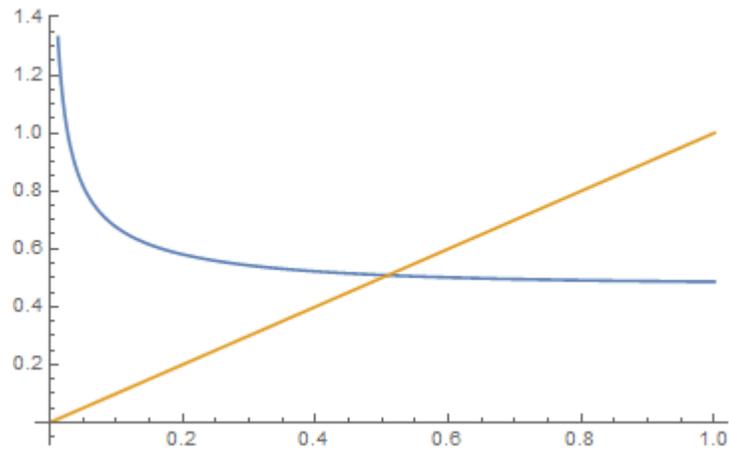
$$NRe_1 = \frac{d_p \cdot \rho g + u m f}{\mu g} \quad (*NRe_1 < 10*)$$

$$NRe_2 = \frac{d_p \cdot \rho g + u_t}{\mu g} \quad (*0.4 < NRe_2 < 500*)$$

$$d b_0 = 0.00376 \cdot (u_0 - u m f)^2$$

$$d b_m = 0.652 \cdot (A_c \cdot (u_0 - u m f))^{0.4}$$

$$f[H_] := \frac{W}{A_c + \rho_c \cdot \left( 1 - \left( 1 - \left( 1 - \left( \frac{u_0 - u m f}{\left( u_0 - u m f + 0.71 \cdot \left( g \cdot \left( d b_m - (d b_m - d b_0) \cdot \frac{-0.3 \cdot (H)}{D t} \right)^{1/2} \right) \right) - u m f \cdot (1 - \alpha) \right) \right) \right) \right) (1 - \epsilon m f) \right)}$$



```
h1=FindRoot[f[H]-H==0,{H,0.1}];
```

```
H=H /. h1;
```

```
Hf=H
```

```
db=dbm-(dbm-db0)*e-0.3*(H)/Di
```

```
ubr=0.71*(g*db)1/2
```

```
ub=u0-umf+ubr
```

$$\delta = \frac{u0 - umf}{ub - umf * (1 - \alpha)}$$

```
εf=1-(1-δ)(1-εmf)
```

```
γb=0.001
```

$$\gamma c = (1 - \epsilon mf) * \left( \frac{3 * (umf / \epsilon mf)}{ubr - umf / \epsilon mf} + \alpha \right)$$

$$\gamma e = \left( (1 - \epsilon mf) * \frac{(1 - \delta)}{\delta} \right) - \gamma b - \gamma c$$

$$Kbc_i := 4.50 \left( \frac{umf}{db} \right) + 5.85 \left( \frac{D_i^{1/2} * g^{1/4}}{db^{5/4}} \right)$$

$$Kce_i := 6.78 \left( \frac{\epsilon mf * D_i + ub}{db^3} \right)^{1/2}$$

La sección dedicada a la hidrodinámica del reactor no representa mayor problema las ecuaciones ya son conocidas y están enlistadas por orden para sus solución sin embargo como ya expuesto en capitulos anteriores hay dos ecuaciones que involucran la altura del lecho, es necesario entonces encontrar la raíz mediante un proceso iterativo vía el comando “FindRoot” el cual es un algoritmo numérico para

encontrar la raíz de la ecuación. Se utilizó este comando aprovechando la versatilidad de programa para evitar programar una rutina para poder hacer la iteración de forma manual. En otras palabras, la raíz que buscamos es el punto de intersección entre las dos funciones representadas en el gráfico. Una vez obtenida la altura del lecho se procede a resolver las ecuaciones restantes. (Para mayor referencia véase el apéndice dedicado al cálculo de la altura del lecho).

## 6.11 Cinética de reacción.

```
MatrizEst[Reacciones_]:=Module[{n,esps,m,EstDir,EstInv,Esteq,AT,A},
n=Length[Reacciones];
esps>DeleteDuplicates[Flatten[Table[Variables[Reacciones[[i,j]]],{i,1,n},{j,1,2}]]];
m=Length[esps];
EstDir=Table[Table[Coefficient[Reacciones[[j,1]],esps[[i]],1],{i,1,m}],{j,1,n}];
EstInv=Table[Table[Coefficient[Reacciones[[j,2]],esps[[i]],1],{i,1,m}],{j,1,n}];
A = Table[EstInv[[i]]-EstDir[[i]],{i,1,n}];
"v = Transpose[vT]";
Return[A];]
```

```
Reacciones={a'+2b'→c'+2d',
2a'+.5b'→e'+d',
a'+b'→f'+d'+g',
f'+.5b'→c',
e'+.5b'→h'+d',
h'+2b'→2f'+2d',
e'→h'+g',
h'+2d'→2f'+4g',
f'+d'→c'+g',
c'+g'→f'+d'};
A=MatrizEst[Reacciones];
AT=Transpose[A];
Print["AT = ", AT//MatrixForm]
Print["A = ", A//MatrixForm]
n=Length[Transpose[A]];
m=Length[A];
rank=MatrixRank[A];
Grid[{"# DE ESPECIES",n},
{"# DE REACCIONES",m},
{"# DE REACCIONES INDEPENDIENTES",rank}],Alignment→Left,Frame→All]
```

$$\Delta = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & -0.5 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -0.5 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 4 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Delta T = \begin{pmatrix} -1 & -2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & -0.5 & -1 & -0.5 & -0.5 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 2 & 0 & -2 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 2 & 0 & 2 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

# DE ESPECIES	8
# DE REACCIONES	10
# DE REACCIONES INDEPENDIENTES	5

```

R[C_]:= {R1[C],R2[C],R3[C],R4[C],R5[C],R6[C],R7[C],R8[C],R9[C],R10[C]}

Print[Style["\(\Delta^T \cdot R = ",Bold,14],\(\Delta^T \cdot \{R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10\} //MatrixForm]

R1[C_]:=1000*\frac{k01*e^{(-Ea1/(R*T))}*(C[[1]])^{0.24}*(R*T)^{0.24}*C[[2]]^{0.76}*(R*T)^{0.76}}{(1+K31*e^{(-\Delta Hads31/(R*T))}*C[[3]]*(R*T))^{0.76}};

R2[C_]:=1000*\frac{k02*e^{(-Ea2/(R*T))}*(K22*e^{(-\Delta Hads22/(R*T))}*C[[2]]*(R*T))^{0.4}*(C[[1]]+C[[5]]+C[[8]])^1*(R*T)^1}{(1+(K22*e^{(-\Delta Hads22/(R*T))}*C[[2]]*(R*T))^{0.4}+K32*e^{(-\Delta Hads22/(R*T))}*C[[2]]*(R*T))^2}};

R3[C_]:=1000*\frac{k03*e^{(-Ea3/R/T)}*(C[[1]])^{0.57}*(R*T)^{0.57}*C[[2]]^{0.85}*(R*T)^{0.85}}{(1+K33*e^{(-\Delta Hads33/(R*T))}*C[[3]]*(R*T))^{0.85}};

R4[C_]:=1000*\frac{k04*e^{(-Ea4/(R*T))}*(C[[1]])^1*(R*T)^1*C[[2]]^{0.55}*(R*T)^{0.55}}{(1+K34*e^{(-\Delta Hads34/(R*T))}*C[[3]]*(R*T))^{0.55}};

R5[C_]:=1000*\frac{k05*e^{(-Ea5/(R*T))}*(C[[1]])^{0.95}*(R*T)^{0.95}*C[[2]]^{0.37}*(R*T)^{0.37}}{(1+K35*e^{(-\Delta Hads35/(R*T))}*C[[3]]*(R*T))^{0.37}};

R6[C_]:=1000*\frac{k06*e^{(-Ea6/R*T)}*(C[[1]])^1*(R*T)^1*C[[2]]^{0.96}*(R*T)^{0.96}}{(1+K36*e^{(-\Delta Hads36/(R*T))}*C[[3]]*(R*T))^{0.96}};

R7[C_]:= \frac{1}{\rho C} * k07 * e^{(-Ea7/(R*T))} * C[[5]] * (R*T);

R8[C_]:=1000*k08*e^{(-Ea8/(R*T))} * C[[8]]^{0.97} * (R*T)^{0.97} * C[[4]]^0 * (R*T)^0;
R9[C_]:=1000*k09*e^{(-Ea9/(R*T))} * C[[6]] * (R*T) * C[[4]] * (R*T);
R10[C_]:=1000*k010*e^{(-Ea10/(R*T))} * C[[3]] * (R*T) * C[[7]] * (R*T);

k01=0.2*10^{-5};k02=23.2;k03=0.52*10^{-6};k04=0.11*10^{-3};k05=0.17;k06=0.06;k07= 1.2*10^7;
k08=9.3*10^3;k09=0.19*10^{-3};k010=0.26*10^{-1};
Ea1=48;Ea2=152;Ea3=28;Ea4=94;Ea5=157;Ea6=166;Ea7=226;Ea8=300;Ea9=173;Ea10=220;
K31=0.25*10^{-12};K32=0.83*10^{-13};K33=0.36*10^{-13};K34=0.40*10^{-12};K35=0.45*10^{-12};K36=0.16*10^{-12};
\Delta Hads31=-175;\Delta Hads32=-186;\Delta Hads33=-187;\Delta Hads34=-168;\Delta Hads35=-166;\Delta Hads36=-211;
\Delta Hads22=-124;
K22=0.23*10^{-11};

R=8.314472*10^{-3};

Cbv[z_]:=Table[Ch_i[z],{i,1,n}];
Ccv[z_]:=Table[Cc_i[z],{i,1,n}];
Cev[z_]:=Table[Ce_i[z],{i,1,n}];

```

$$\Lambda^T \cdot R = \begin{pmatrix} -R_1 - 2 R_2 - R_3 \\ -2 R_1 - 0.5 R_2 - R_3 - 0.5 R_4 - 0.5 R_5 - 2 R_6 \\ R_1 - R_{10} + R_4 + R_9 \\ 2 R_1 + R_{10} + R_2 + R_3 + R_5 + 2 R_6 - 2 R_8 - R_9 \\ R_2 - R_5 - R_7 \\ R_{10} + R_3 - R_4 + 2 R_6 + 2 R_8 - R_9 \\ -R_{10} + R_3 + R_7 + 4 R_8 + R_9 \\ R_5 - R_6 + R_7 - R_8 \end{pmatrix}$$

La cinética de reacción se programó con la única particularidad de que en la adaptación al código se desarrolló una pequeña rutina para la obtención de la matriz de coeficientes estequiométricos de forma tal que sólo basta con ingresar las reacciones químicas. También se definieron tres variables vectoriales (concentración de cada una de las especies en cada una de las fases en función de la altura [z]) que nos permitirán reescribir el balance de materia en forma matricial.

## 6.12 Balance de Materia.

```

Kbcm=DiagonalMatrix[Table[Kbci, {i,1,n}]];

BalMB=Table[ub*Cbi' [z] = (γb*ρc*ΔT.R [Cbv [z]] -Kbcm. (Cbv [z] -Ccv [z])) [[i]], {i,1,n}];

%%/TableForm

Kcem=DiagonalMatrix[Table[Kcei, {i,1,n}]];

BalMC=Table[(Kbcm. (Cbv [z] -Ccv [z])) [[i]] = (-γc*ρc*ΔT.R [Ccv [z]] +
Kcem. (Ccv [z] -Cev [z])) [[i]], {i,1,n}];

%%/TableForm

BalME=Table[(Kcem. (Ccv [z] -Cev [z])) [[i]] = (-γe*ρc*ΔT.R [Cev [z]]) [[i]], {i,1,n}];

%%/TableForm

```

El balance de materia se puede programar entonces con solo tres ecuaciones BalMB, BalMC, BalME (balance de materia en la burbuja, balance de materia en la

nube, balance de materia en la emulsión respectivamente) en forma de ecuación matricial esto ahorrará al programa recursiones en el cálculo al no tener ecuaciones individuales y la secuencia de solución será de forma directa.

### 6.13 Solución numérica.

```
(*CONDICIONES INICIALES*)
CA0=CAI;
CB0=CBI;
CC0=0;
CD0=0;
CE0=0;
CF0=0;
CG0=0;
CH0=0;

EcsAll=Join[BalMB,BalMC,BalME];

EcsAll//TableForm;

SOL1=NDSolve[Join[EcsAll,
{Cb1[0]=CA0},{Cb2[0]=CB0},{Cb3[0]=CC0},{Cb4[0]=CD0},{Cb5[0]=CE0},{Cb6[0]=CF0},
{Cb7[0]=CG0},{Cb8[0]=CH0}],{Cb1[z],Cc1[z],Ce1[z],Cb2[z],Cc2[z],Ce2[z],Cb3[z],
Cc3[z],Ce3[z],Cb4[z],Cc4[z],Ce4[z],Cb5[z],Cc5[z],Ce5[z],Cb6[z],Cc6[z],Ce6[z],Cb7[z],
Cc7[z],Ce7[z],Cb8[z],Cc8[z],Ce8[z]},{z,0,Hf}];
```

En esta última sección se declaran las condiciones de frontera pertinentes para resolver el modelo de Kunni - Levenspiel una vez declaradas las condiciones de frontera se procedió a conjuntar cada uno de los balances mediante el comando “Join” de esta forma se evitarán las soluciones aisladas y se podrá resolver los balances de forma ordenada. Para este cometido se implementó el comando “NDSolve” el cual es un comando que permite encontrar una solución numérica a ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales, este comando integra distintos métodos numéricos y según sea el tipo de sistema de ecuaciones, elige el método que mejor se adapte al conjunto de ecuaciones programadas en el software.

El paso final es correr el programa y analizar los resultados obtenidos siguiendo el esquema ya hecho para la simulación.

---

# **CAPÍTULO 7**

## **RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

---

---

---

---

## 7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

### 7.1 Caso base.

A continuación, se analiza el comportamiento que tuvo el reactor en la simulación hecha en Mathematica, operado a las condiciones establecidas en el caso base [Tabla 5.1] en esta sección se presentan los resultados más importantes de la simulación, estos comprenden: los resultados referentes a la geometría del reactor así como las concentraciones finales de cada una de las especies participantes en la reacción de OCM, seguido de los parámetros a derivados de estos como: conversión  $[X_{CH_4}]$ , selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  y rendimiento  $[R_{C_2H_4}]$ . Los anteriores indican la fracción mol convertida de metano, los moles obtenidos de etileno por unidad molar de producto indeseado obtenido (CO) y los moles obtenidos de etileno por unidad molar de metano alimentado respectivamente. Los parámetros anteriores son clave en el estudio de un sistema de reacción y se definieron como sigue con respecto a la fase de burbuja:

- $[X_{CH_4}] = (C_{CH_4}^0 - C_{CH_4}^f) / C_{CH_4}^0$  ; conversión
- $[S_{C_2H_4}] = C_{C_2H_4}^f / C_{CO}^f$  ; selectividad
- $[R_{C_2H_4}] = C_{C_2H_4}^f / C_{CH_4}^0$  ; rendimiento

Dónde:

$C_{CH_4}^0$  = Concentración inicial de metano [mol/m<sup>3</sup>]

$C_{CH_4}^f$  = Concentración final de metano [mol/m<sup>3</sup>]

$C_{C_2H_4}^f$  = Concentración final de etileno [mol/m<sup>3</sup>]

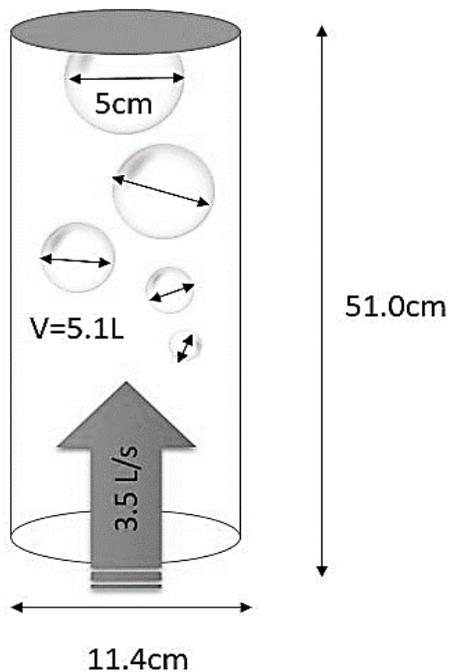
$C_{CO}^f$  = Concentración final de monóxido de carbono [mol/m<sup>3</sup>]

\*Las concentraciones anteriores están medidas en la fase de burbuja.

### 7.1.1 Resultados del Caso Base.

**Tabla 7.1 Condiciones de operación:**

- Temperatura: **1093K (820°C)**
- Presión: **101325 Pa (1 atm)**
- Flujo Volumétrico: **0.0035 m<sup>3</sup>/s (3.5 L/s)**
- Velocidad Superficial de Alimentación: **0.343 m/s (34.3 cm/s)**
- Relación Molar Metano/Oxígeno: **2.5**
- Diámetro del Tubo: **0.114 m (11.4 cm)**
- Catalizador: **4 kg**
- Diámetro de la Partícula: **130x10<sup>-6</sup> m**
- Densidad del Catalizador: **3600 kg/m<sup>3</sup>**
- Esfericidad: **0.6**



**Figura 7.1.1 Geometría del reactor final (a partir de resultados obtenidos):**

### Concentraciones de las especies a la entrada y salida del reactor:

Entrada		Salida	
$CH_4$	3.71656	$CH_4$	2.341
$O_2$	1.48662	$O_2$	0.346246
		$CO_2$	0.294768
		$H_2O$	1.31472
		$C_2H_6$	0.138205
		$CO$	0.376499
		$H_2$	0.594165
		$C_2H_4$	0.214074
$N_2$	5.94649	$N_2$	5.94649
Total	11.14967	Total	11.566167

\*mol/m<sup>3</sup>

### Conversión, selectividad, rendimiento alcanzado.

Conversión de metano alcanzada [ $X_{CH_4}$ ]	<b>37.01%</b>
Selectividad de etileno sobre monóxido de carbono [ $S_{C_2H_4}$ ]	<b>0.57 mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>/mol<sub>CO</sub></b>
Rendimiento (moles de etileno por mol de metano alimentado) [ $R_{C_2H_4}$ ]	<b>0.06 mol<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>/mol<sub>CH<sub>4</sub></sub></b>

### 7.1.2 Análisis de resultados del caso base.

La presentación de los resultados de la simulación del caso base demuestran principalmente que el modelo desarrollado es soluble, es decir la rutina programada en Mathematica es funcional. A simple vista los resultados obtenidos son coherentes, no obstante, habrán de discutirse a continuación. Haremos notar antes un par de puntos de vital importancia para el entendimiento de los resultados. Como primer comentario es preciso expresar que las dimensiones obtenidas de la geometría del reactor solo corresponden al lecho y no al diseño del reactor final, no obstante, estas dimensiones son fundamentales y básicas para un proceso de diseño posterior. Se puede observar en la figura relativa a la geometría del reactor (Figura 7.1) las dimensiones son a escala con respecto a las dimensiones típicas de un reactor industrial, esto se consideró principalmente para abatir las limitaciones con respecto a los estudios del catalizador hasta hora hechos los cuales sólo fueron posibles a escalas de laboratorio y se consideró la necesidad de hacerlos reproducibles en este trabajo, también incluiremos el hecho que el modelo de Kunni-Levenspiel no considera la reacción en fase homogénea, si bien esto se abatió a nivel experimental con tiempos de residencia pequeños, el elegir una geometría a escala permitirá entonces tener tiempos de residencia más pequeños así como la elección de un diluyente en la corriente de alimentación en este caso el nitrógeno molecular inerte presente en el aire. Como comentario adicional las ecuaciones del balance de materia planteado no incorporan una corrección por expansión volumétrica si bien es importante considerar este aspecto de forma integral, el hecho de haber dispuesto de aire atmosférico como fuente de oxígeno implica que en su mayoría la corriente de alimentación contendrá nitrógeno molecular y en vista de las conversiones no tan altas alcanzadas experimentalmente esto deja relativamente invariante el volumen de reacción, hecho que comprobamos al comparar los valores de las concentraciones totales presentadas en la tabla de concentraciones para el caso base (tabla 7.1).

Como primer punto discutamos la geometría del reactor, en la figura 7.1 podemos ver de manera gráfica que las dimensiones del lecho fluidizado son las adecuadas para operarlo, esto es, el diámetro de la burbuja es de menor dimensión que el diámetro de la sección transversal del lecho, factor crucial para evitar el fenómeno ya discutido “sluggin” detrás de este resultado está el flujo volumétrico o de forma equivalente la velocidad superficial del gas alimentado valor del cual depende directamente el diámetro de la burbuja, fue el apropiado para poder poner a régimen de borboteo el lecho particulado es decir, poder aplicar el modelo de Kunni-Levenspiel, en otras palabras, el valor de la velocidad del gas está por encima del valor de la velocidad de fluidización mínima pero por debajo de la velocidad terminal, esta condición habrá de respetarse para todo caso y de manera más precisa se deben de cumplir siempre las ecuaciones siguientes:

$$Re_{u_{mf}} = \frac{d_p * \rho_g * u_{mf}}{\mu_g} < 10$$

$$0.4 < Re_{u_t} = \frac{d_p * \rho_g * u_t}{\mu_g} < 500$$

Que o son más que las condiciones para las cuales aplican la ec. 2.6 y la ec 2.16 expresas en el capítulo dos. Hecho el recordatorio y de ahora en adelante cualquier resultado reportado cumple con las ecuaciones anteriores y por ende con el modelo de Kunni-Levenspiel. Retomando el análisis y para el flujo volumétrico elegido de 3.5 l/s el volumen total del lecho alcanzado es de 5.1 l esto nos da un tiempo de residencia de 1.48 s relativamente pequeño, necesario según las consideraciones hechas anteriormente. Queda claro que por parte de la hidrodinámica y en términos de los parámetros clave del modelo (“diámetro de la burbuja”) no experimentamos dificultad alguna sin embargo analizando los resultados relativos a las concentraciones alcanzadas, las concentraciones de productos de combustión indeseados están muy por encima de nuestro producto de interés, más aun inspeccionando los resultados relativos a la conversión, selectividad y rendimiento podemos observar que la conversión de metano solo es posible hasta un 37% justo por debajo del máximo obtenido experimentalmente que es de en promedio 50%,

también así para el valor de selectividad y rendimiento obtenidos los cuales siguen siendo bajos números, es de manera intuitiva que sabemos que se necesita variar los parámetros seleccionados (flujo volumétrico, cantidad de catalizador, temperatura, relación de alimentación metano/oxígeno) de forma tal que podamos modificar la conversión y selectividad y así explorar los puntos de operación que permita elevar lo más que se pueda los valores de conversión, selectividad y rendimiento o lo que es lo mismo hacer que las concentraciones de productos indeseables disminuya lo más que se pueda. Se pretende lograr lo anterior implementando la simulación y estudio sobre la variación de las variables clave en los intervalos elegidos en el esquema/procedimiento de simulación. A saber, se considerarán los siguientes efectos:

- **Efecto de la variación del flujo volumétrico sobre caso base.**
- **Efecto de la variación de la *cantidad de catalizador* en el reactor sobre caso base**
- **Efecto de la variación de la *temperatura* en la alimentación. (Sobre caso base).**
- **Efecto de la variación de la *relación de alimentación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>* en la alimentación. (Sobre caso base).**

## 7.2 Efecto de la variación del flujo volumétrico sobre caso base (Efecto1).

A continuación, se analiza el comportamiento que tuvo el reactor al cambiar el flujo volumétrico de la corriente de alimentación,  $[v_0]$ . Como se explicó, se tomaron como referencia las condiciones de operación del reactor en el caso base [Sección 7.1]; se varió sistemáticamente el valor de  $[v_0]$  manteniendo constantes los demás parámetros de dicho caso base [Tabla 7.1]. Consecuentemente, en esta parte del estudio,  $[v_0]$  es la variable independiente. Para facilitar la presentación y el análisis de resultados, primeramente se presenta y discute el efecto que tuvo el valor  $[v_0]$  sobre los parámetros del modelo que están relacionados con las condiciones de transferencia (masa y cantidad de movimiento) que prevalecen en el lecho fluidizado, tales como la altura de lecho fluidizado,  $[H]$ , el diámetro de burbuja,  $[d_b]$ , y el tiempo de residencia de la corriente que pasa por el reactor,  $\tau$ , por ser ellos quienes determinan en buena medida el desarrollo de las reacciones químicas. Una vez establecidas las condiciones del lecho fluidizado, se analiza el comportamiento del reactor en términos de la composición de la corriente que sale del reactor, utilizando para ello algunas de las características de dicha corriente, tales como la concentración de sus componentes  $[C_i]$ , la conversión de metano,  $[X_{CH_4}]$ , y la selectividad hacia etileno,  $[S_{C_2H_4}]$ . Los resultados del modelado matemático del reactor de lecho fluidizado se presentan en forma de gráficas.

### 7.2.1 Resultados del efecto de la variación del flujo volumétrico sobre caso base.

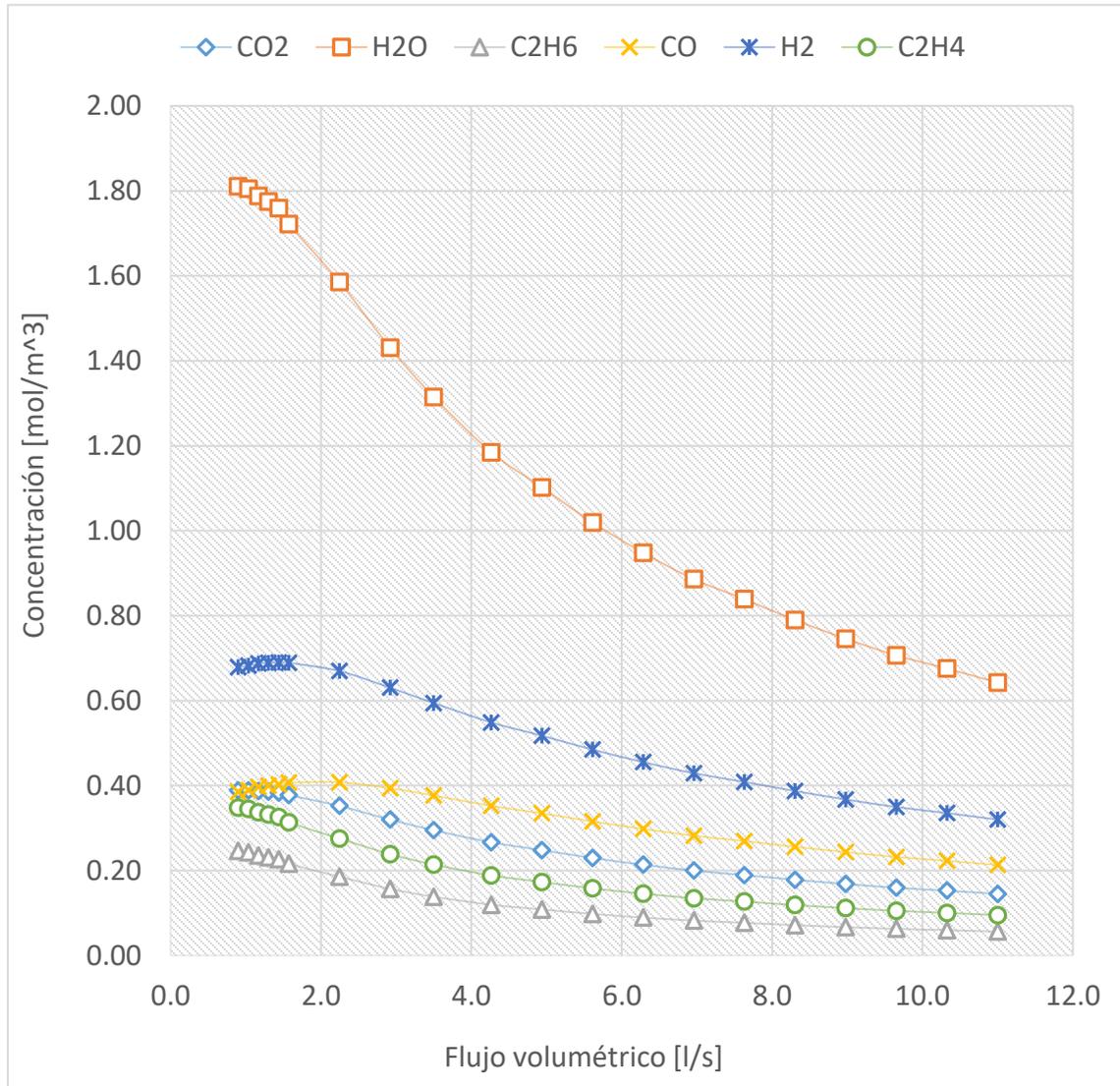
Efecto de la variación del flujo volumétrico sobre caso base. (Velocidad de fluidización = *Flujo volumétrico / sección trasversal del reactor*)

Intervalo de estudio: (0.9 – 11.0) [l/s]

Flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s]	Velocidad de fluidización [ $v_f$ , cm/s]
0.9	8.8
1.0	10.1
1.2	11.5
1.3	12.8
1.4	14.1
1.6	15.4
2.2	22.0
2.9	28.6
3.5	34.3
4.3	41.8
4.9	48.4
5.6	55.0
6.3	61.6
7.0	68.2
7.6	74.8
8.3	81.4
9.0	88.0
9.7	94.6
10.3	101.2
11.0	107.8

Gráfica 7.2.1

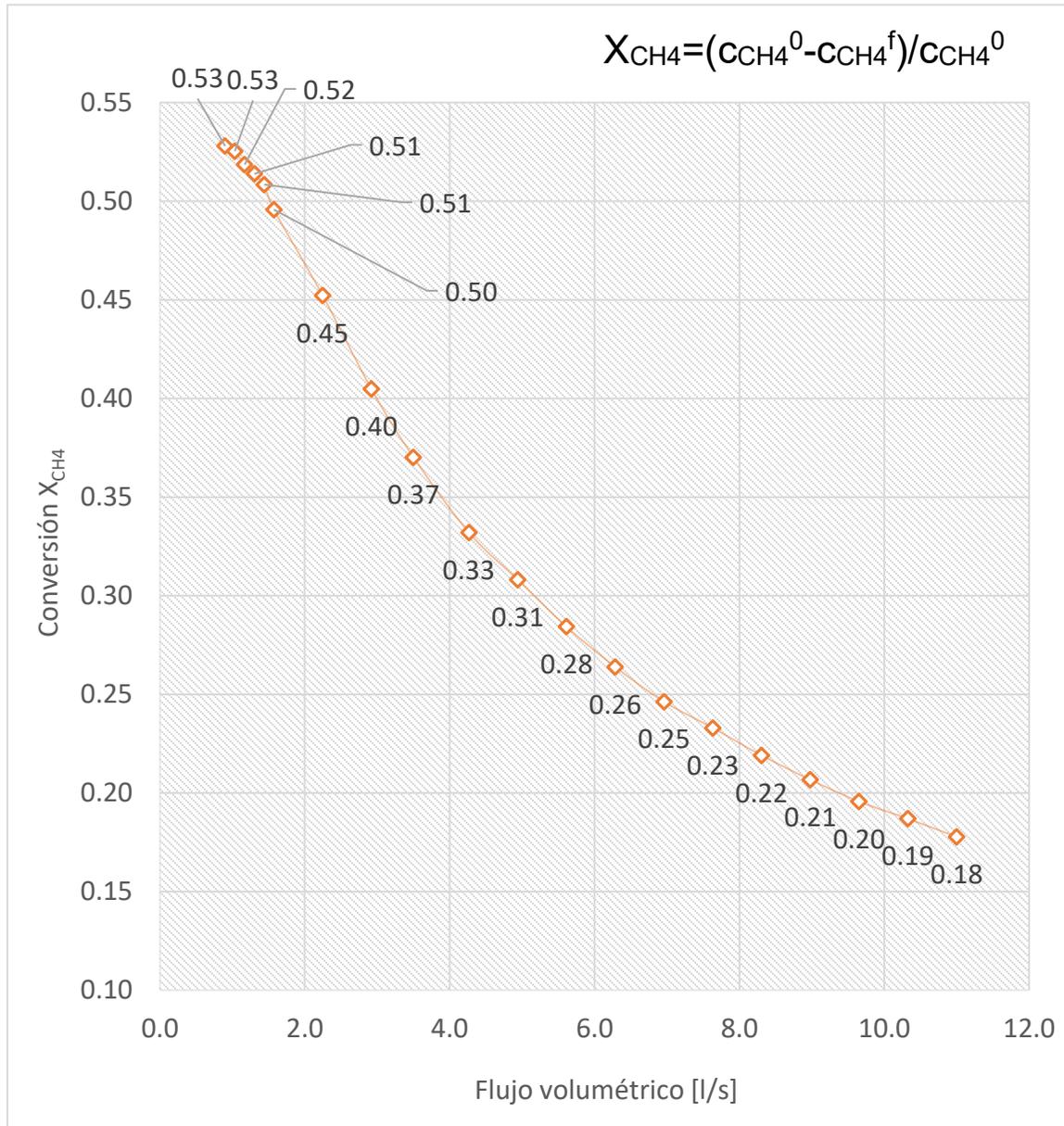
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Concentración (Productos) [ $C_i$ , mol/m<sup>3</sup>]



Perfil de concentraciones (productos) [ $C_i$ , mol/m<sup>3</sup>] obtenido al final del lecho para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.2

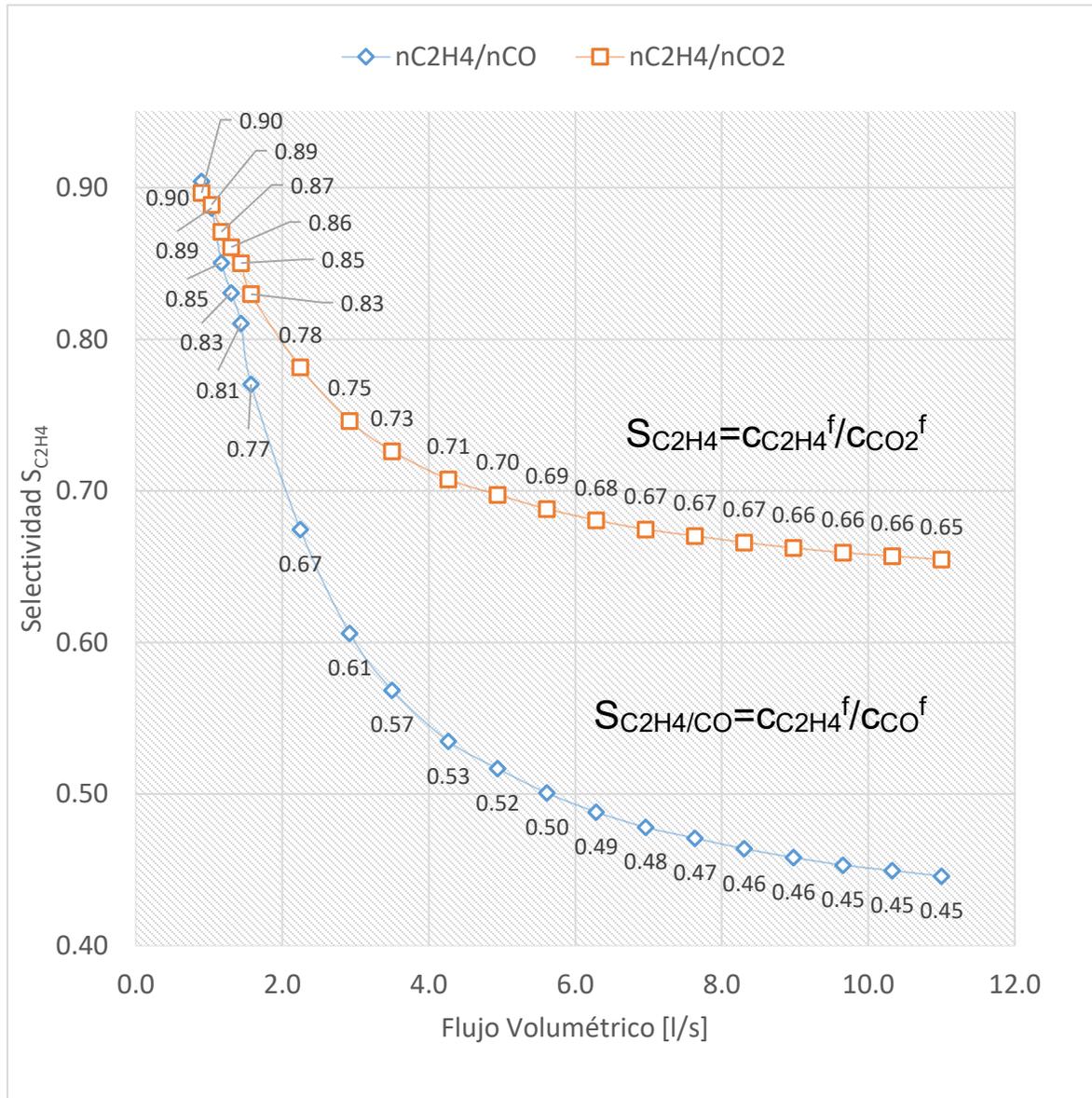
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Conversión de metano [ $X_{CH_4}$ ]



Conversión de metano [ $X_{CH_4}$ ] obtenida al final del lecho para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.3

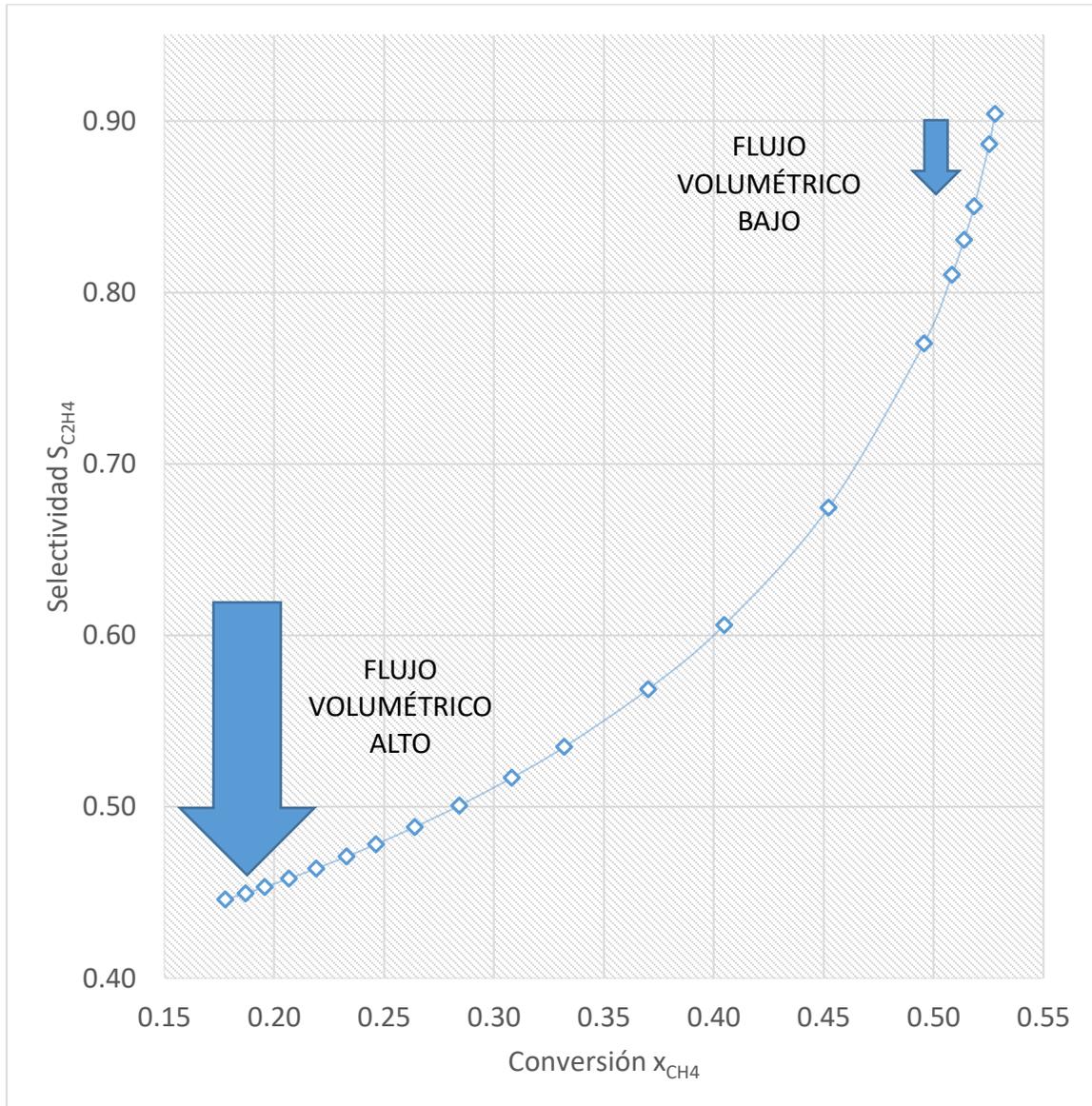
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] hacia etileno sobre productos indeseados  $CO_2$  y  $CO$  respectivamente. Datos obtenidos para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.4

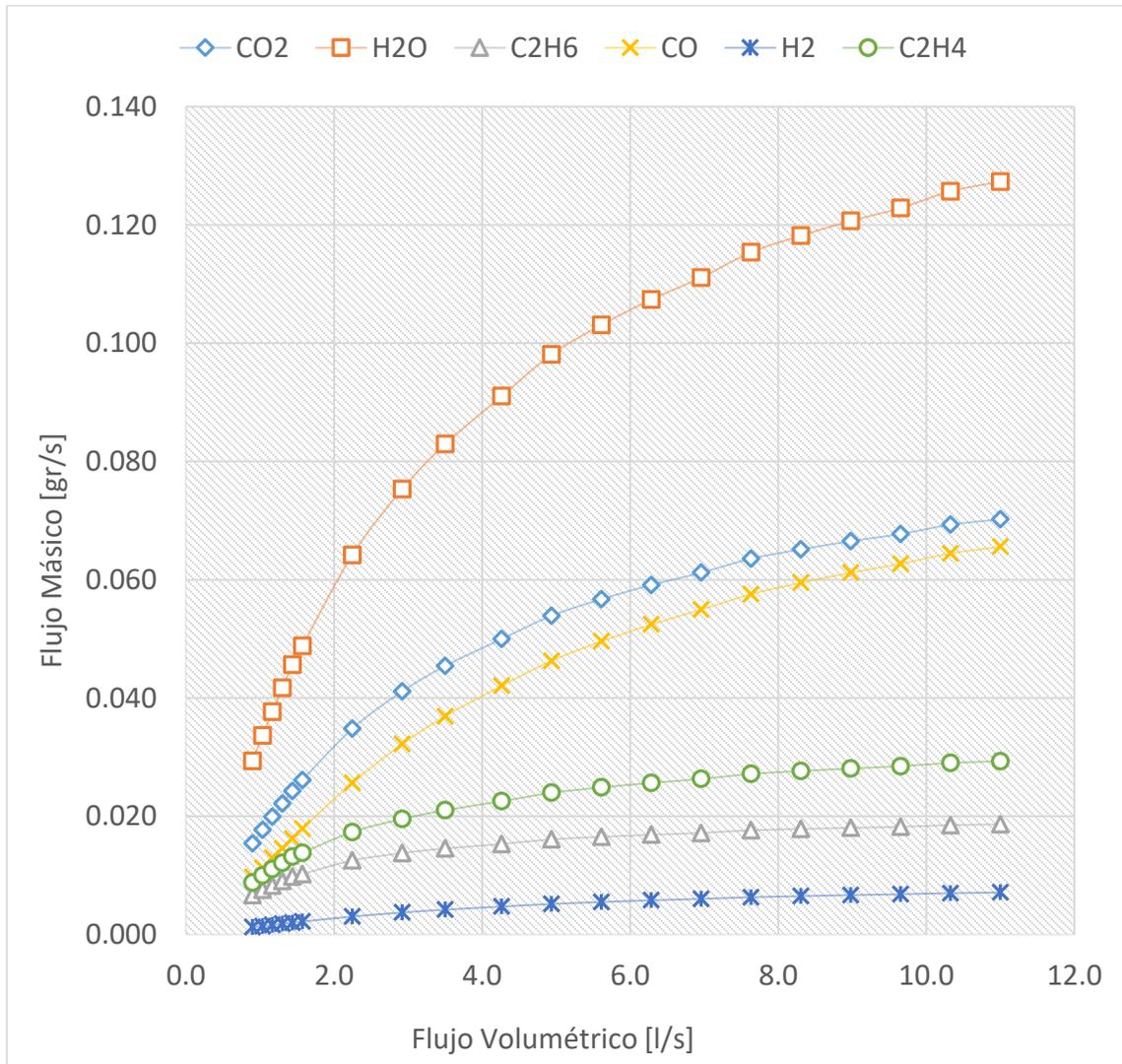
Conversión ( $X_{CH_4}$ ) vs Selectividad ( $S_{C_2H_4}$ )



Representación de la relación conversión [ $X_{CH_4}$ ] vs selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] alcanzadas al final del lecho para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s

Gráfica 7.2.5

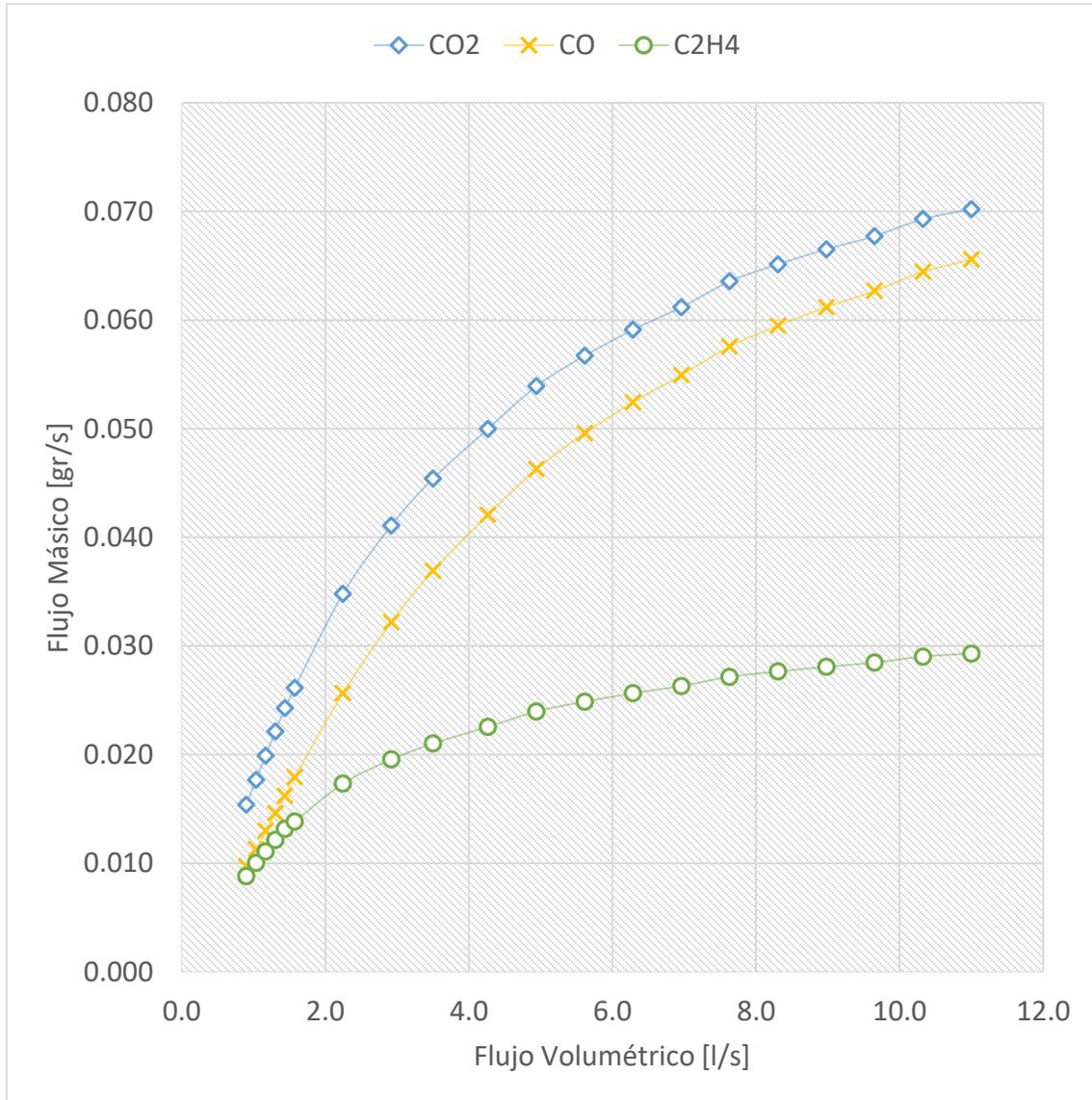
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Flujo Másico de Productos [ $\dot{m}$ , gr/s]



Flujo másico obtenido [ $\dot{m}$ , gr/s] (productos) al final del lecho (burbuja) para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s

Gráfica 7.2.6

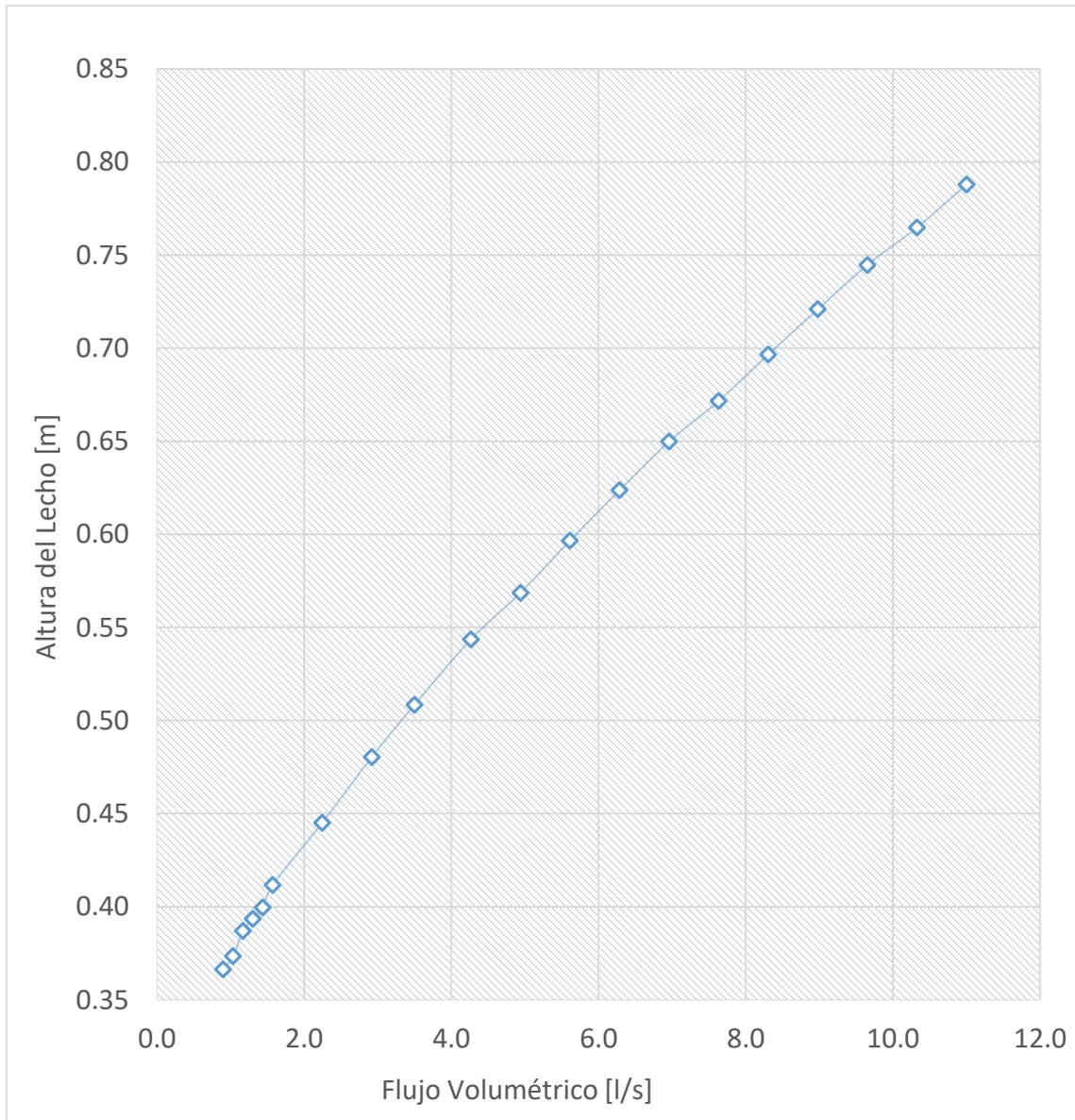
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Flujo Másico ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) [ $\dot{m}$ , gr/s]



Flujo másico obtenido [ $\dot{m}$ , gr/s] para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , al final del lecho (fase de burbuja) para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.7

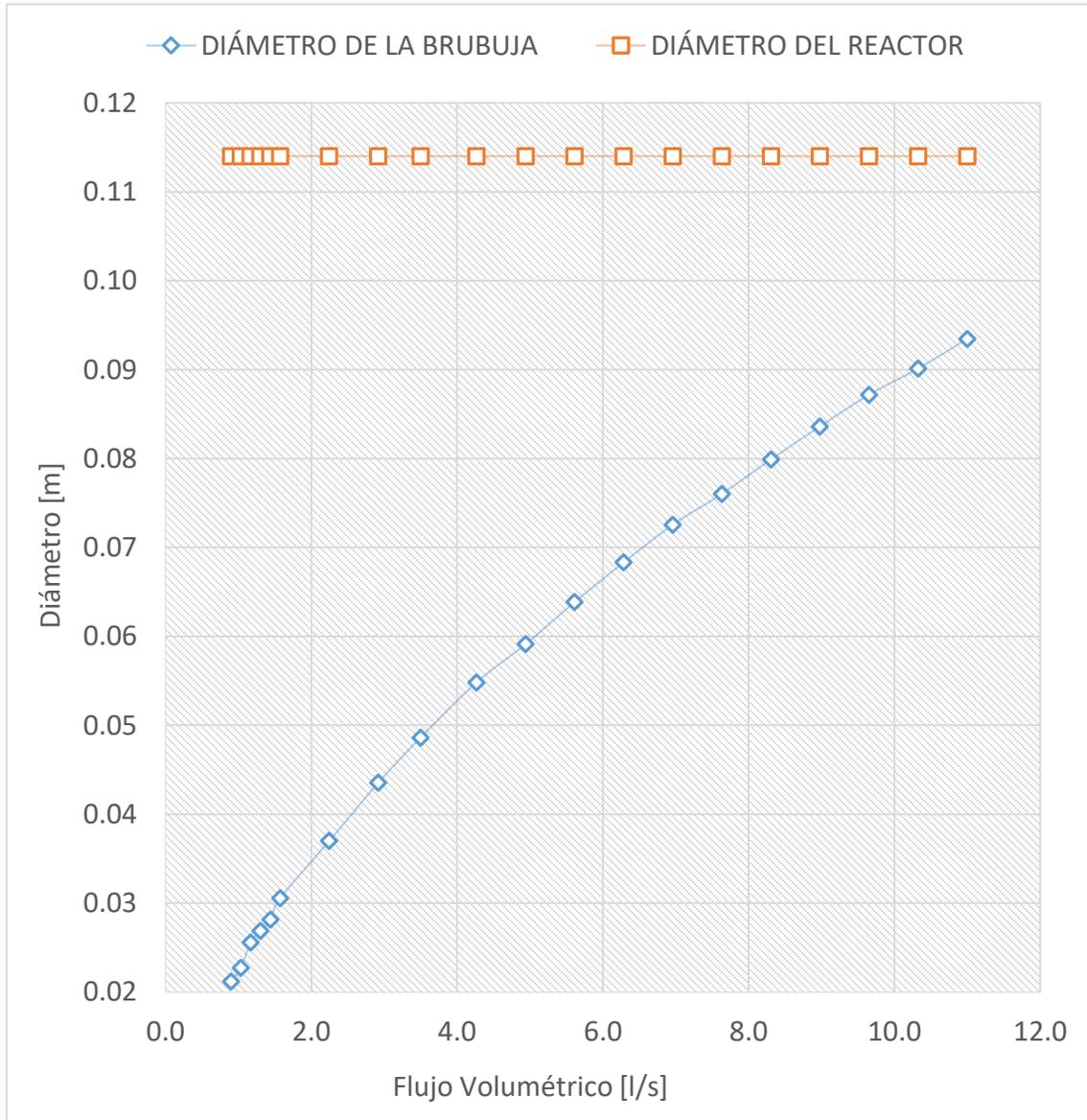
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Altura del Lecho [ $H$ , m]



Altura del lecho [ $H$ , m] alcanzada para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.8

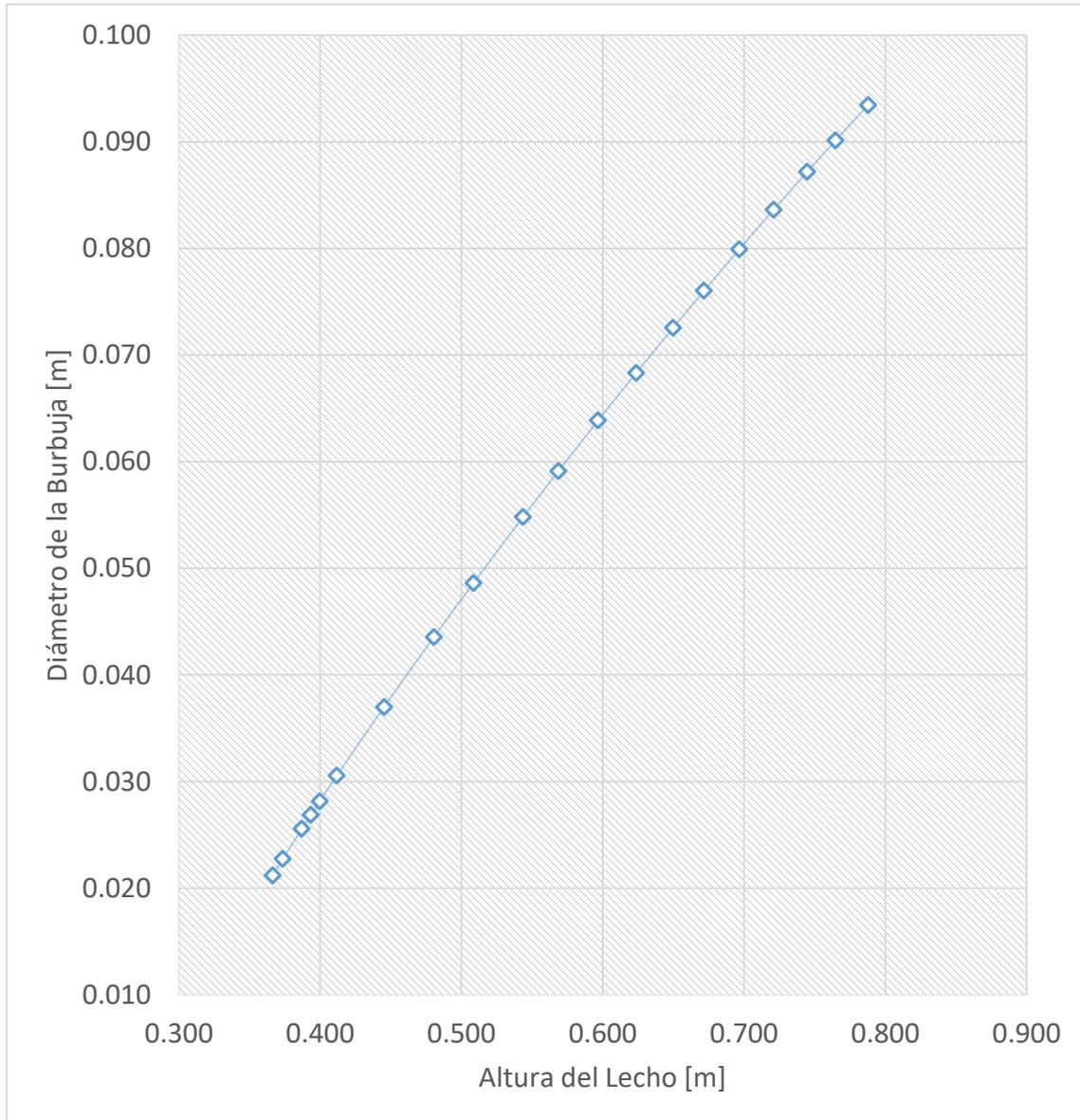
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Diámetro de la Burbuja [ $d_b$ , m] / Diámetro del reactor [ $A_c$ , m]



Diámetro de burbuja [ $d_b$ , m] en función del flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.9

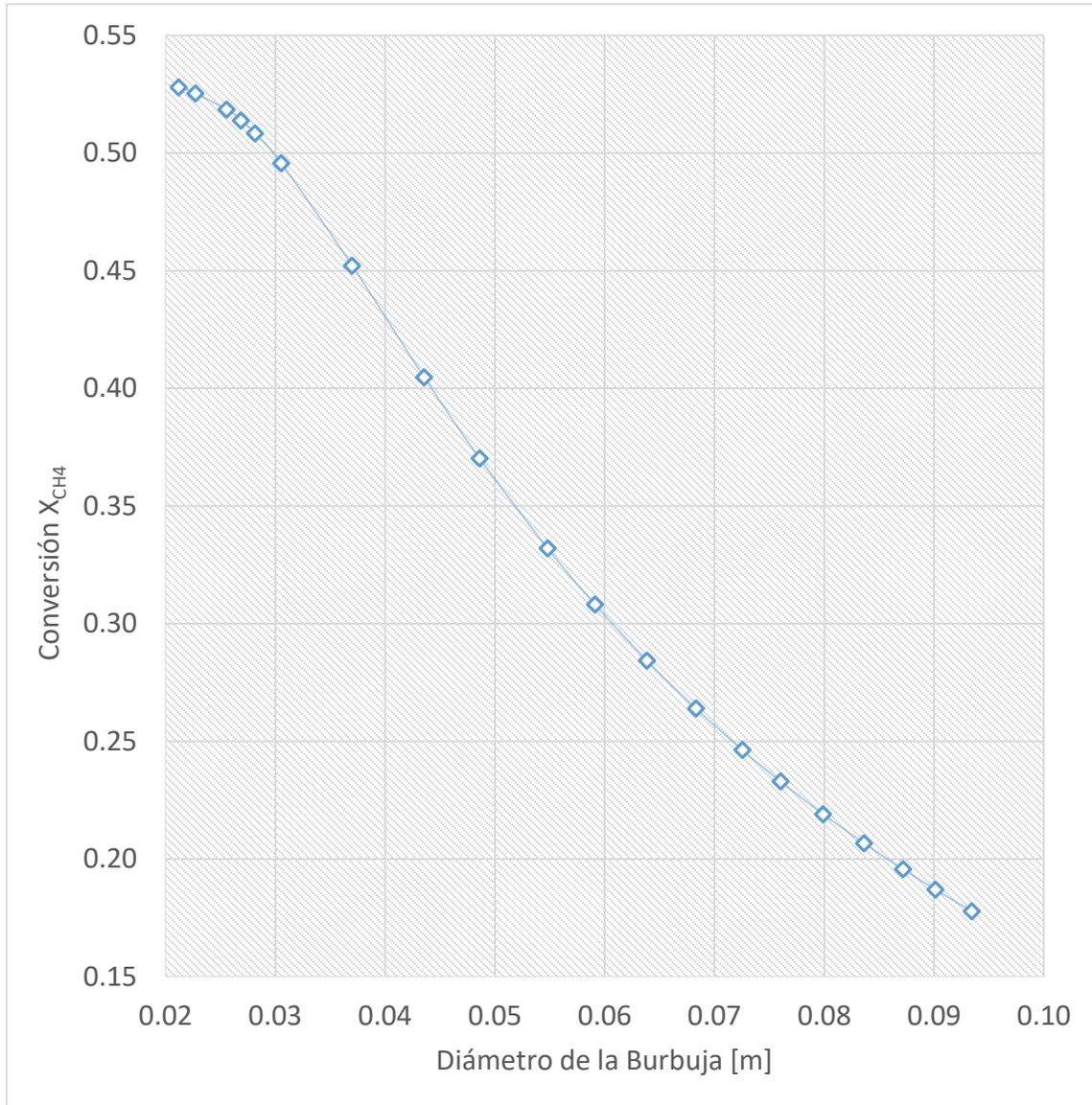
Altura del Lecho [ $H$ , m] vs Diámetro de la Burbuja [ $d_b$ , m]



Relación entre la altura del lecho fluidizado [ $H$ , m] y el diámetro de burbuja [ $d_b$ , m]; cada punto corresponde a un valor del flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s]. de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.10

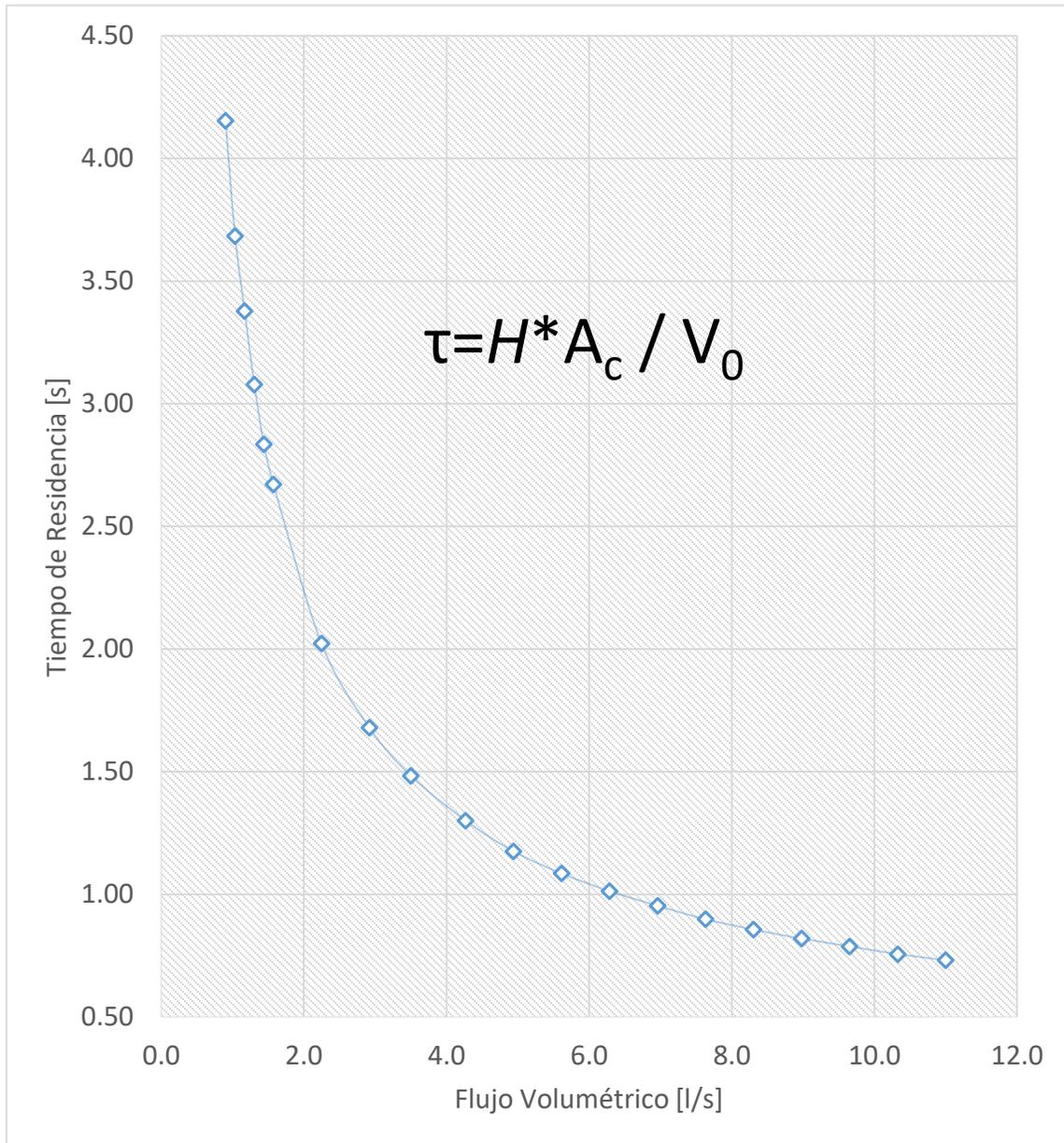
Diámetro de la Burbuja [ $d_b$ , m] vs Conversión [ $X_{CH_4}$ ]



Representación de la relación Diámetro de la Burbuja [ $d_b$ , m] – Conversión [ $X_{CH_4}$ ] para cada valor de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] de la corriente que entra al reactor (0.9 – 11.0) l/s.

Gráfica 7.2.11

Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s] vs Tiempo de Residencia [ $\tau$ , s]



Tiempo de residencia [ $\tau$ , s] de la corriente que pasa por el reactor en función del flujo volumétrico que entra (0.9 – 11.0) l/s.

## 7.2.2 Análisis de resultados del efecto de la variación del flujo volumétrico sobre caso base.

De los resultados anteriores se tiene que las variables correspondientes a las Gráficas 7.2.1, 7.2.2, 7.2.3, tales como: **la concentración de productos  $[C_i]$ , la conversión obtenida de metano  $[X_{CH_4}]$  y la selectividad de etileno sobre monóxido de carbono / dióxido de carbono  $[S_{C_2H_4/CO}$ ,  $S_{C_2H_4/CO_2}]$** ; decrecen conforme se aumenta el flujo volumétrico de alimentación al reactor  $[v_0]$ , o lo que es equivalente: decrecen cuando la velocidad de flujo aumenta. Para poder explicar esto necesitaremos ponderar los efectos que implican cambiar el flujo volumétrico  $[v_0]$  sobre la descripción fenomenológica y física del sistema, así como su impacto en el modelo utilizado bajo las consideraciones oportunamente mencionadas, esto se desarrollará a continuación y servirá a priori para explicar los efectos a estudiar posteriores.

Hablando primeramente en términos de la cinética de reacción podemos asegurar y con notoriedad que esta no depende del cambio en el flujo volumétrico  $[v_0]$  ya que las variables de las cuales depende y en las que es modelada son: **la concentración de cada uno de las especies químicas participantes  $[C_i]$  y la temperatura  $[T]$  a la cual se lleva a cabo la reacción**, tal y como generalmente se busca que dependa esta función. Las variables que permanecieron constantes fueron: la temperatura  $[T]$ , la presión  $[P]$ , la relación molar de metano/oxígeno alimentados y el tamaño de la sección transversal del reactor  $[A_c]$ ; valores iguales a los del caso base (véase caso base). Lo anterior implica que la concentración inicial de los reactivos permanecerá constante para cada uno de los valores de flujo volumétrico estudiado y que la función de la cinética de reacción para cada una de las reacciones implicadas tendrá la misma forma, llevándonos a estudiar el efecto de otros parámetros que sí influyan en los resultados obtenidos.

Entonces por inspección del modelo **Kunni-Levenspiel** y sus ecuaciones, los parámetros cuyo efecto es importante estudiar son aquellos relacionados con la hidrodinámica del lecho y aquellos que tienen efecto directo en las ecuaciones de

transporte de masa. Tal es el caso del tamaño (diámetro de la burbuja)  $[d_b]$  que por los resultados obtenidos en la Gráfica 7.2.8 constatamos que éste aumenta al aumentar el flujo volumétrico de alimentación  $[v_0]$ , por la Gráfica 7.2.7 tenemos que al aumentar el flujo volumétrico de alimentación  $[v_0]$  la altura del lecho  $[H]$  también aumenta, así mismo la relación creciente entre la altura del lecho  $[H]$  y el diámetro de la burbuja  $[d_b]$  queda enteramente representada por la Gráfica 7.2.9 dejando claro que al aumentar la altura del lecho el diámetro de la burbuja aumenta y finalmente por la gráfica [7.2.10] que al aumentar el diámetro de la burbuja  $[d_b]$  la conversión de metano  $[X_{CH_4}]$  disminuye, este último resultado implica un impacto directo sobre la concentración final de nuestro producto de interés (etileno).

Cabe mencionar también que: dado un diámetro fijo de reactor  $[D_t]$  el diámetro de la burbuja  $[d_b]$  no debe llegar a ser del mismo tamaño, si este diámetro se aproxima al diámetro de la sección transversal del reactor ocurre el fenómeno conocido como *slugging* (ya mencionado en el capítulo dedicado a la descripción del modelo *Kunni-Levespiel*), es decir: se forman "bolsas" de gas y la rapidez de ascenso de las burbujas estará controlada por el recipiente, condición que se respeta y que se representa en la gráfica [1.8] seleccionando un intervalo apropiado para el flujo volumétrico de alimentación.

En términos cualitativos y según el modelo utilizado para describir el fenómeno tenemos que: al aumentar el tamaño de la burbuja (diámetro de la burbuja) la cantidad de gas disponible para reaccionar en la fase de emulsión la cual es más rica en catalizador disminuye al ser contenido en su mayoría en las burbujas y que en estas burbujas la cantidad de catalizador presente es en términos prácticos casi nula dando como resultado perfiles de concentración de productos y conversiones de metano decrecientes como se muestra en la Gráficas 7.2.1 y la Gráfica 7.2.10 respectivamente. Explicamos entonces también de forma cualitativa que el aumento en el tamaño de la burbuja se relaciona con la velocidad de flujo volumétrico pues esta última a valores grandes impacta directamente en la altura del lecho y que entre más grande sea esta altura las burbujas que en un principio tienen un diámetro pequeño a la salida del distribuidor tienen necesariamente que recorrer un trecho

mayor hasta el final del lecho, dando oportunidad a éstas a aglomerarse y dar como resultado una burbuja de mayor tamaño.

De forma más detallada tenemos que por las ecuaciones del modelo de **Kunni-Levenspiel** [eq. a eq.] el diámetro de la burbuja [ $d_b$ ] depende de la velocidad de flujo inicial [ $u_0$ ], de la altura alcanzada por el lecho a esa velocidad [ $H$ ] y del diámetro del reactor [ $D_i$ ]; este último permanece constante y no tiene efecto para las variaciones propuestas. Así para alturas grandes alcanzadas por el lecho y velocidades de flujo iniciales grandes, el diámetro de la burbuja [ $d_b$ ] será mayor. Este hecho tiene entonces repercusiones en el valor de los coeficientes globales de transferencia de masa  $K_{bc}$  (burbuja-nube) y  $K_{ce}$  (burbuja-emulsión) los cuales en general y dadas correlaciones [ec. 2.38, ec. 2.42] dependen inversamente del diámetro de la burbuja [ $d_b$ ] en otras palabras al aumentar el diámetro de la burbuja el valor de estos disminuye lo cual se refleja en una transferencia de masa pobre hacia las fases posteriores a la de la burbuja y como resultado: menor cantidad de reactivos en la fase de emulsión, en la cual se concentra la mayor parte del catalizador como ya se había dicho. No obstante, los coeficientes globales de transferencia de masa dependen también de la difusividad [ $\mathcal{D}_i$ ] de cada especie y son directamente proporcionales a estas, estas difusividades dependen según el modelo elegido de la presión [ $P$ ] y temperatura [ $T$ ], parámetros que permanecen fijos para este caso y a grandes rasgos esto no implica cambios en los coeficientes de transporte por este hecho.

Otro aspecto importante es el tiempo de residencia [ $\tau$ ], el cual por la Gráfica 7.2.11 podemos decir que es menor para flujos volumétricos de alimentación grandes, es razonable dado el hecho de que para una sección transversal fija (tal es este caso), la velocidad del flujo de alimentación es mayor, que dicho de otra manera a flujos pequeños el tiempo de residencia es mayor e inevitablemente el tiempo de contacto entre el catalizador y el gas también lo es haciendo que conversiones más altas sean alcanzadas.

Dicho todo esto podemos concluir que: la concentración de productos [ $C_i$ ], la conversión obtenida de metano [ $X_{CH_4}$ ], la selectividad de etileno sobre monóxido de

carbono / dióxido de carbono [ $S_{C_2H_4/CO}$ ,  $S_{C_2H_4/CO_2}$ ] son mayores para flujos volumétricos [ $v_0$ ] pequeños, especialmente potenciados por diámetros de burbuja [ $d_b$ ] pequeños y tiempo de residencias largos. **Se busca entonces las condiciones a las cuales la selectividad hacia la especie deseada (etileno) y la conversión de metano obtenida sean ambos máximos y estos valores se obtienen a flujos volumétricos bajos o lo que es equivalente a velocidades de flujo bajas.** En la gráfica [1.4] se puede apreciar esta aseveración y hacemos notar que cuando la conversión es grande la selectividad también lo es.

Por último, en la Gráfica 7.2.5 y la Gráfica 7.2.6 se representan los flujos másicos de los productos obtenidos, si bien a mayor flujo volumétrico (mayor velocidad de flujo) se obtiene mayor cantidad de estos por unidad de tiempo debemos notar que la generación de productos indeseables también lo es y esto no es un resultado que se busque. Podemos observar en la gráfica además que el ritmo de cambio de la curva de flujo másico de etileno no es cuantitativo a flujos volumétricos grandes, mientras que para productos indeseables si lo es con respecto a nuestro producto, condición que se pretende obviamente evitar. Resumidamente tenemos que para flujos volumétricos grandes la velocidad de formación de productos indeseables será mayor que para los deseados reforzando la afirmación anterior de trabajar a velocidades de flujo bajas.

Podemos añadir de forma cualitativa al análisis el hecho de que a este modelo y como ya contemplado le falta integrar la reacción homogénea en fase gas de la cual ha prescindido y que para flujos volumétricos grandes que implican diámetros de burbujas grandes (como ya comprobamos), la mayor parte de los reactivos se concentra en la burbuja y en dado caso hará más favorable la reacción de combustión, y al no tener presencia significativa de catalizador que lleve la reacción a la formación de etileno todo se irá a la formación de dióxido de carbono y agua (oxidación total) de allí que la selectividad y el rendimiento pudieran ser aún menores a flujos volumétricos altos.

De nueva cuenta, variar el flujo volumétrico de alimentación [ $v_0$ ] permite modificar los valores obtenidos de conversión [ $X_{CH_4}$ ] y selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ], y que las

condiciones a las cuales se prefiere operar tomando en cuenta solo este efecto es a flujos volumétricos de gas de alimentación  $[v_0]$  bajos dentro del intervalo de estudio.

### **7.3 Efecto de la variación de la cantidad de catalizador sobre caso base (Efecto 2).**

A continuación, se analiza el comportamiento que tuvo el reactor al cambiar cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$ . Como se explicó, se tomaron como referencia las condiciones de operación del reactor en el caso base [Sección 7.1]; se varió sistemáticamente el valor de  $[m_{cat}]$  manteniendo constantes los demás parámetros de dicho caso base [Tabla 7.1]. Consecuentemente, en esta parte del estudio,  $[m_{cat}]$  es la variable independiente. Para facilitar la presentación y el análisis de resultados, se presenta y discute el efecto que tuvo el valor  $[m_{cat}]$  sobre los parámetros del modelo que están relacionados con las condiciones de transferencia (masa y cantidad de movimiento) que prevalecen en el lecho fluidizado, tales como la altura de lecho fluidizado,  $[H]$ , el diámetro de burbuja,  $[d_b]$ , y el tiempo de residencia de la corriente que pasa por el reactor,  $[\tau]$ , por ser ellos quienes en general determinan en buena medida el desarrollo de las reacciones químicas. Una vez establecidas las condiciones del lecho fluidizado, se analiza el comportamiento del reactor en términos de la composición de la corriente que sale del reactor, utilizando para ello algunas de las características de dicha corriente, tales como la concentración de sus componentes  $[C_i]$ , la conversión de metano,  $[X_{CH_4}]$ , y la selectividad hacia etileno,  $[S_{C_2H_4}]$ . Los resultados del modelado matemático del reactor de lecho fluidizado se presentan en forma de gráficas.

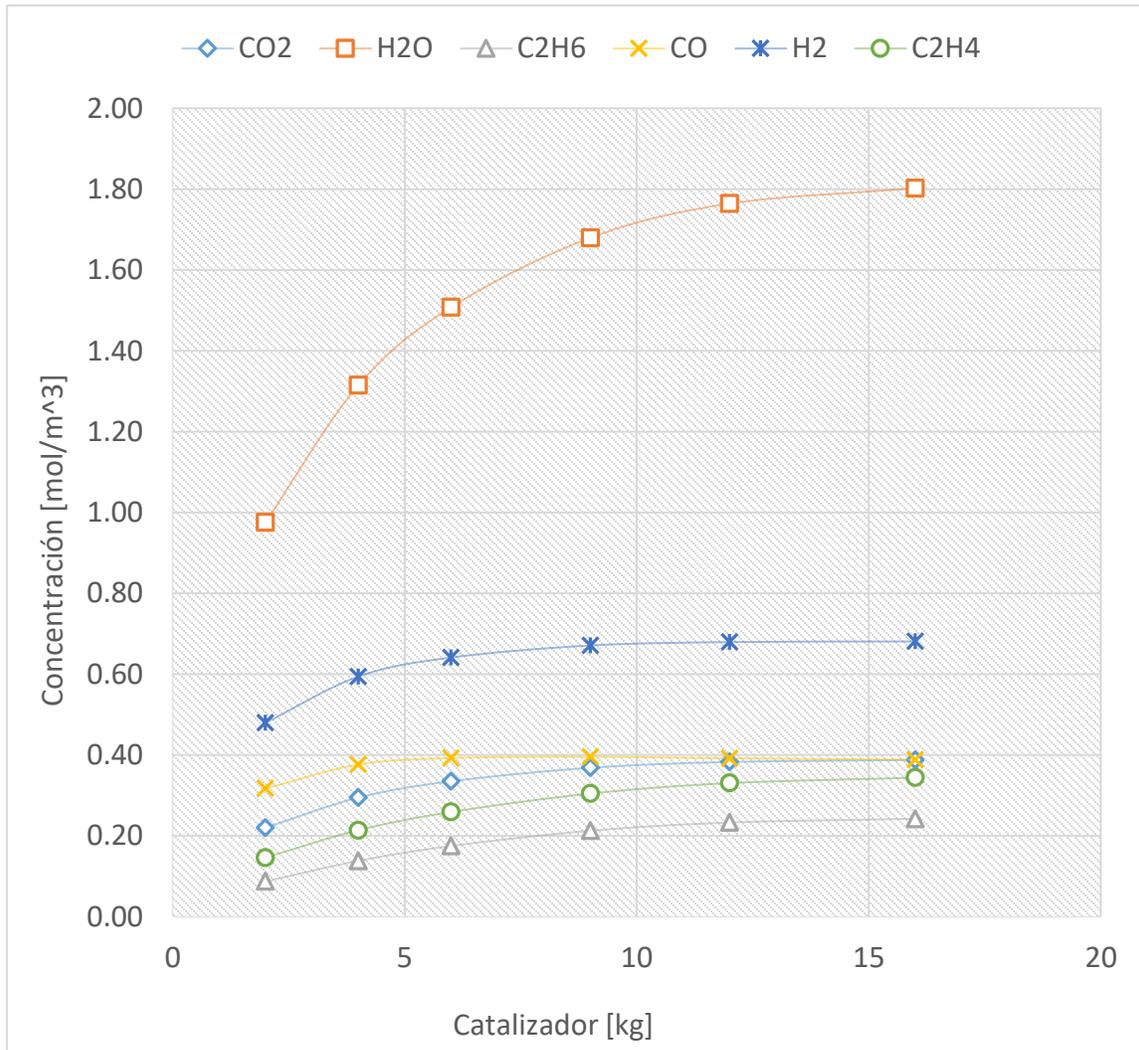
#### **7.3.1 Resultados del efecto de la variación de la cantidad de catalizador sobre caso base.**

Efecto de la variación de la *cantidad de catalizador* en el reactor. (Sobre caso base)

Intervalo de estudio: (1 – 16) *kg*.

Gráfica 7.3.1

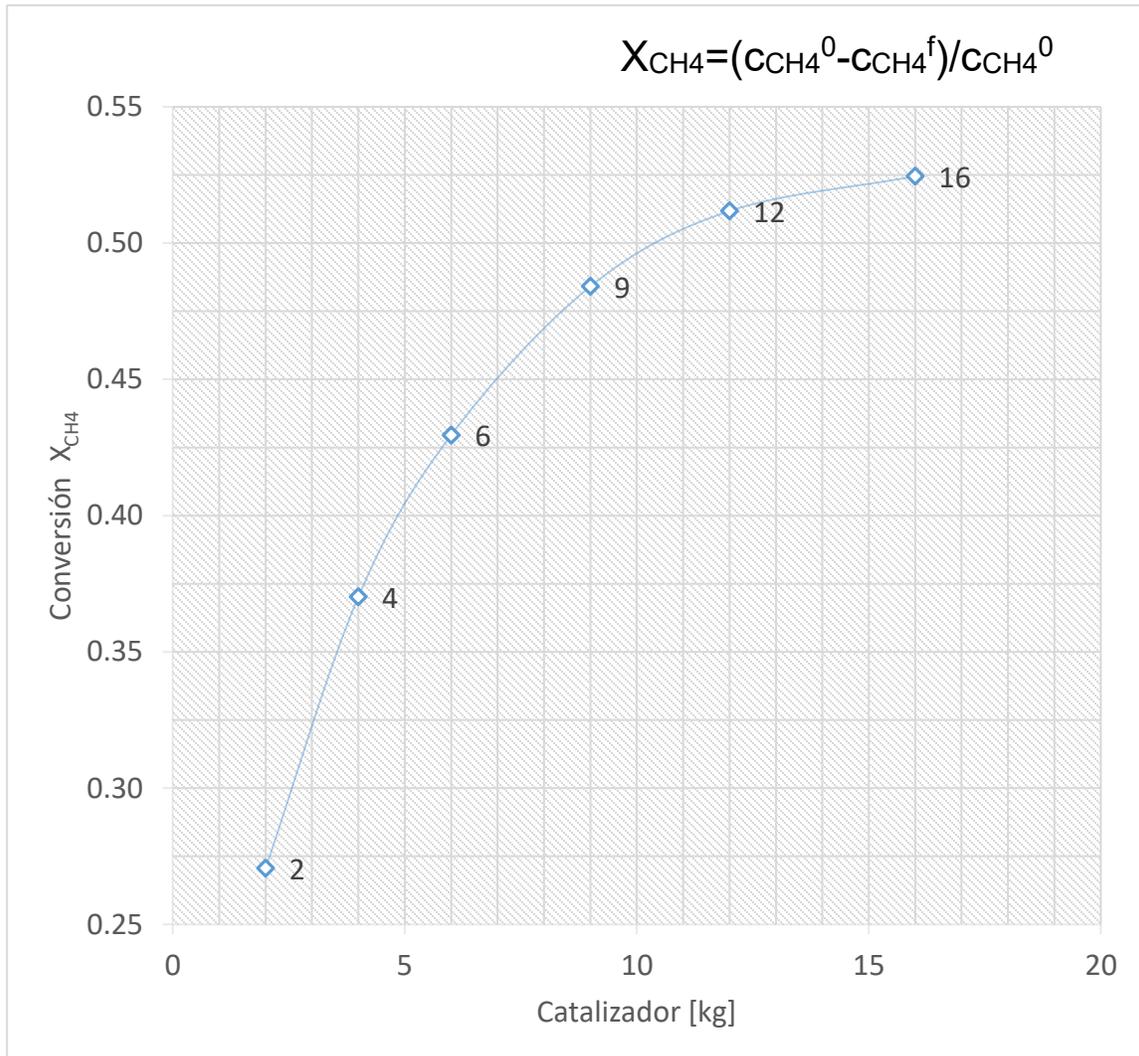
Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Concentración (productos) [ $C_i$ , mol/m<sup>3</sup>]



Perfil de concentraciones (productos) [ $C_i$ , mol/m<sup>3</sup>] obtenido al final del lecho para cada cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] dentro del reactor (1 – 16) kg.

Gráfica 7.3.2

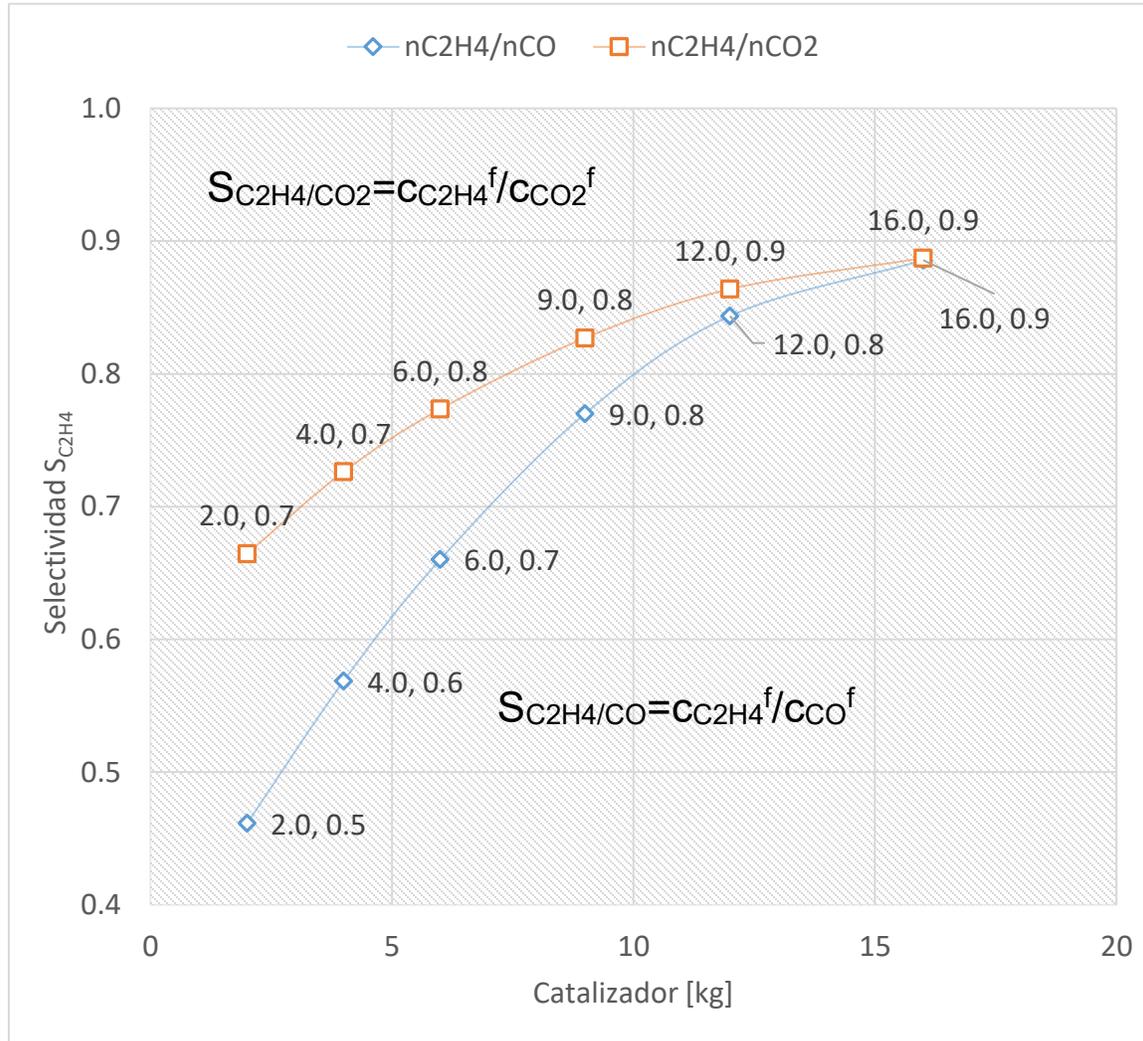
Cantidad de catalizador [ $m_{\text{cat}}$ , kg] vs Conversión de Metano [ $X_{\text{CH}_4}$ ]



Conversión de metano [ $X_{\text{CH}_4}$ ] obtenida al final del lecho para cada cantidad de catalizador [ $m_{\text{cat}}$ , kg] dentro del reactor (1 – 16) kg.

Gráfica 7.3.2

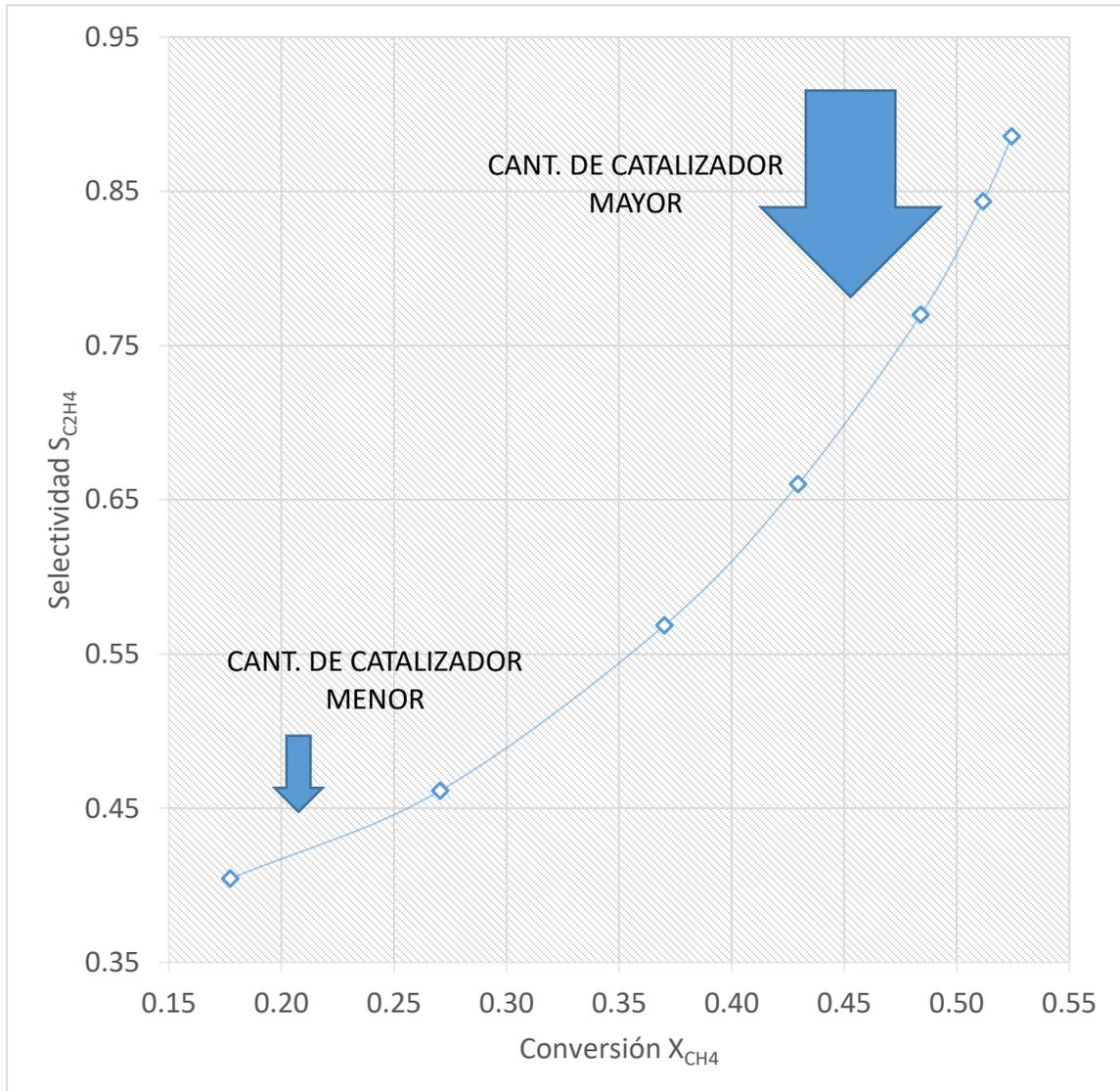
Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Selectividad hacia etileno [ $S_{C_2H_4}$ ] sobre productos indeseados  $CO_2$  y  $CO$  respectivamente. Datos obtenidos para cada cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] dentro del reactor (1 – 16) kg.

Gráfica 7.3.3

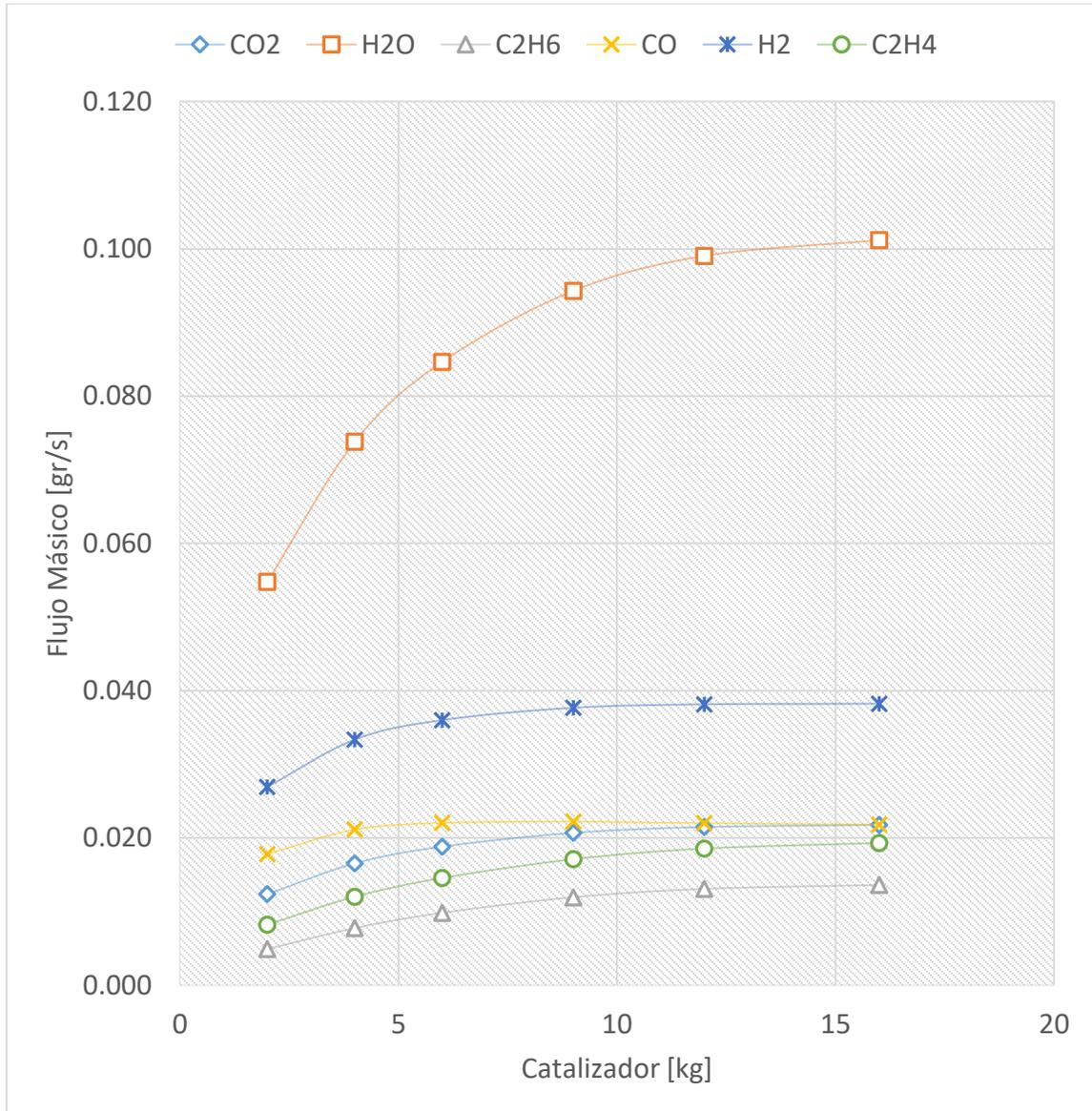
Conversión de Metano [ $X_{CH_4}$ ] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Representación de la relación conversión [ $X_{CH_4}$ ] vs selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] alcanzadas al final del lecho para cada cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] dentro del reactor (1 – 16) kg.

Gráfica 7.3.4

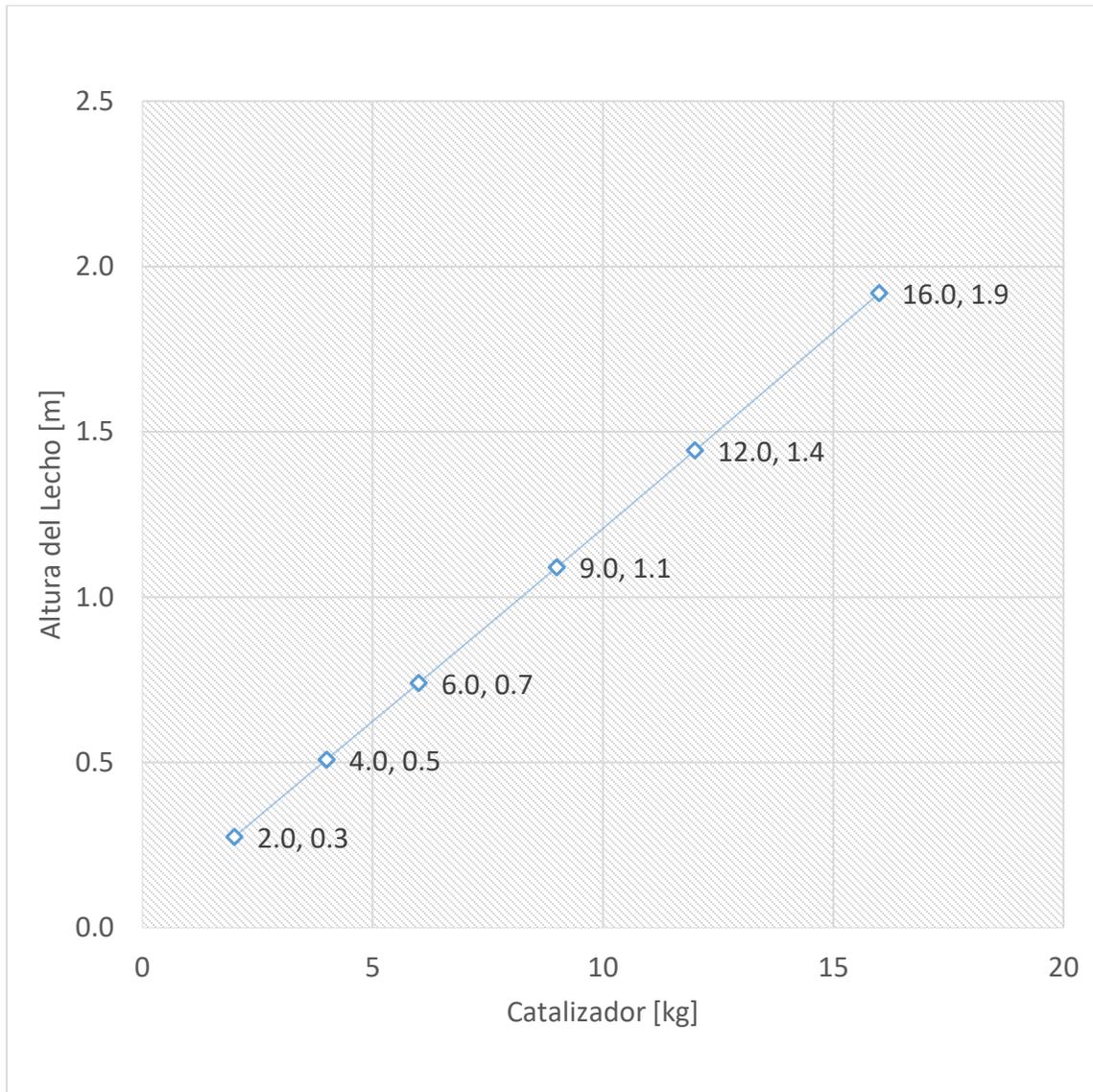
Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Flujo Másico de Productos [ $\dot{m}$ , gr/s]



Flujo másico obtenido [ $\dot{m}$ , gr/s] (productos) al final del lecho (burbuja) para cada cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] dentro del reactor (1 – 16) kg.

Gráfica 7.3.5

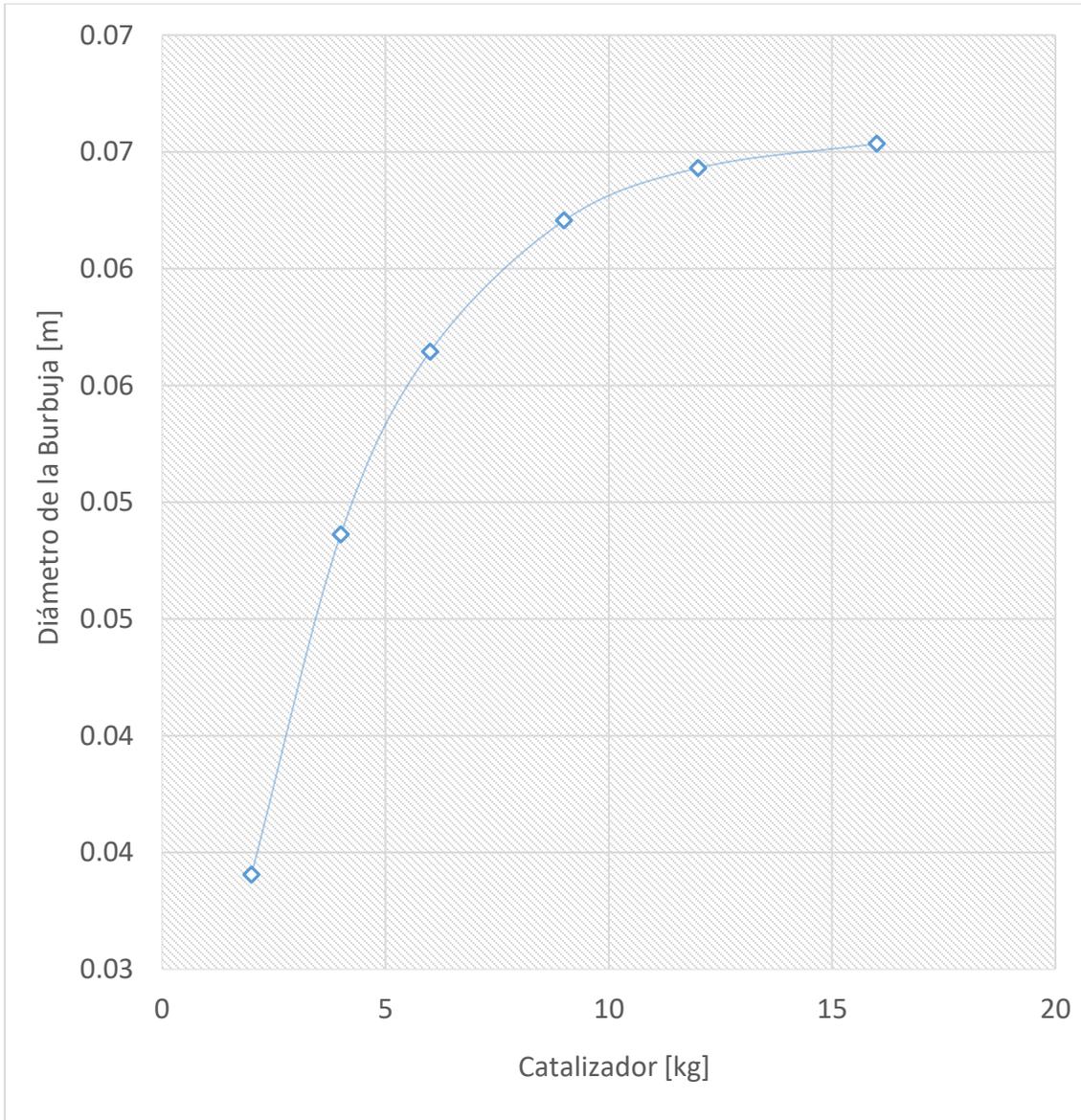
Cantidad de catalizador [ $m_{\text{cat}}$ , kg] vs Altura del Lecho [ $H$ , m]



Altura del lecho [ $H$ , m] alcanzada para cada cantidad de catalizador [ $m_{\text{cat}}$ , kg] dentro del reactor (1 – 16) kg.

Gráfica 7.3.6

Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Diámetro de la Burbuja [ $d_b$ , m]



Diámetro de burbuja [ $d_b$ , m] en función de la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] dentro del reactor (1 – 16) kg.

### **7.3.2 Análisis de resultados del efecto de la variación de la cantidad de catalizador sobre caso base.**

Los resultados del efecto de la variación de la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ] dispuesta en el reactor sobre las condiciones de operación del caso base se analizarán a continuación dando ya por entendido cuales quedan fijas y sus valores respectivos {véase caso base (Sección 7.1)}.

Hasta este punto y por inspección de las ecuaciones de rapidez es obvio que de forma general no depende de la cantidad de catalizador dispuesta en el reactor [ $m_{cat}$ ], razón por la cual es admisible excluir este factor del análisis. Sin embargo, es importante mencionar que la cantidad de catalizador presente escala la cantidad de productos obtenidos, esto es: a mayor presencia de catalizador mayor la cantidad de productos que se obtendrán, pues la rapidez de reacción está definida como la cantidad molar que aparece o desaparece de determinada especie por unidad de masa de catalizador en un instante [ $t$ ] o un punto axial [ $z$ ] como en este caso. No obstante, la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ] si afecta la hidrodinámica del lecho de forma directa y por la Gráfica 7.3.5 tenemos que, al aumentar la cantidad de catalizador la altura del lecho aumenta y como resultado el diámetro de la burbuja también lo hace, como se ve en la Gráfica 7.3.6, entonces por resultados anteriores un diámetro de burbuja [ $d_b$ ] grande impide el transporte de masa hacia fases posteriores a la fase de burbuja donde ocurra la reacción. Análogamente al caso en el que se varió el flujo volumétrico [ $v_0$ ] esta variación impacta indudablemente en la altura del lecho [ $H$ ] y en el diámetro de la burbuja [ $d_b$ ], que son como ya visto parámetros clave de la hidrodinámica del reactor.

Del perfil de concentraciones de la gráfica 7.3.1 podemos observar que y como esperado esta variación escala el aumento de la concentración obtenida al final del lecho. No obstante, podemos apreciar claramente que el comportamiento es asintótico y para valores grandes de cantidad de catalizador dentro del intervalo de estudio el ritmo de cambio del perfil de concentraciones para cada especie es en general muy pequeño, esto cualitativamente nos dice que no importa cuánto más

catalizador se use, el aumento en la concentración no será significativo y menos para nuestro producto de interés (etileno) como se puede observar para su curva de concentración. En otras palabras, se podría decir que hay catalizador en exceso. Explicamos el comportamiento anterior de forma tal que al aumentar la altura del lecho aumenta el diámetro de la burbuja ambos por efecto de la cantidad en aumento de catalizador, si bien esperamos que las concentraciones de productos sean mayores cuando introducimos mayor cantidad de catalizador, el efecto es abatido por la hidrodinámica del lecho en primera instancia ya que a mayor cantidad de catalizador naturalmente la altura del lecho  $[H]$  es mayor y el diámetro de la burbuja  $[d_b]$  también lo es, concentrando la mayor parte del gas en ella y no reaccionando en la fase de emulsión donde si hay presencia significativa de catalizador. De forma más detallada tenemos que la ecuación utilizada para el cálculo del diámetro de la burbuja  $[d_b]$  es función de la altura del lecho  $[H]$ , esta función es una correlación en la cual sucede que por su forma matemática, si la altura aumenta el diámetro de la burbuja será cada vez más semejante al diámetro de la burbuja máximo  $[d_{bm}]$  que se podría alcanzar para las condiciones de operación dadas (véase ec. 2.22), llevándonos a decir que el catalizador es desaprovechado y también que es una condición que ha de evitarse por causa el fenómeno de “sluggin”.

Analizando la Gráfica 7.3.2 referente a la conversión  $[X_{CH_4}]$  y la Gráfica 7.3.3 referente a la selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  podemos ver que estos parámetros aumentan en tanto se dispone de una cantidad de catalizador mayor y es entonces necesario buscar el punto donde estos toman valores son máximos (ambos) para obtener mayor aprovechamiento; esto es en general a cantidades de catalizador grandes. Por otra parte, de la Gráfica 7.3.4 para el flujo másico  $[\dot{m}]$ , podemos ver que no sólo la cantidad de materia de nuestro producto de interés aumenta por unidad de tiempo, sino que también lo hace para productos indeseables, entonces recordemos que nuestro objetivo no es producir CO o CO<sub>2</sub>, pues bien es razonable entonces seleccionar el punto donde la cantidad de catalizador es menor. Apoyamos la afirmación anterior por el hecho de que no buscamos operar a un régimen donde las burbujas alcancen diámetros máximos y más allá, de las consideraciones y

efectos ya discutidos, de forma real, el confinar el gas de reacción en una burbuja implicaría una combustión total por parte de la reacción homogénea hasta este punto no considerado. Añadimos a lo anterior que inevitablemente el costo del catalizador es de vital importancia y consideración para un sistema de reacción como este prefiriendo que la cantidad se ajuste a solo la necesaria.

En conclusión: modificar la cantidad  $[m_{\text{cat}}]$  de catalizador dispuesta en el reactor permite modificar los valores obtenidos de conversión  $[X_{\text{CH}_4}]$  y selectividad  $[S_{\text{C}_2\text{H}_4}]$  y que el punto donde se alcanza mayores valores de ambos es para cantidades de catalizador mayores aunque es para cantidades relativamente pequeñas de catalizador donde se prefiere operar dentro de este intervalo de estudio.

## **7.4 Efecto de la variación de la temperatura en la alimentación sobre caso base (Efecto 3).**

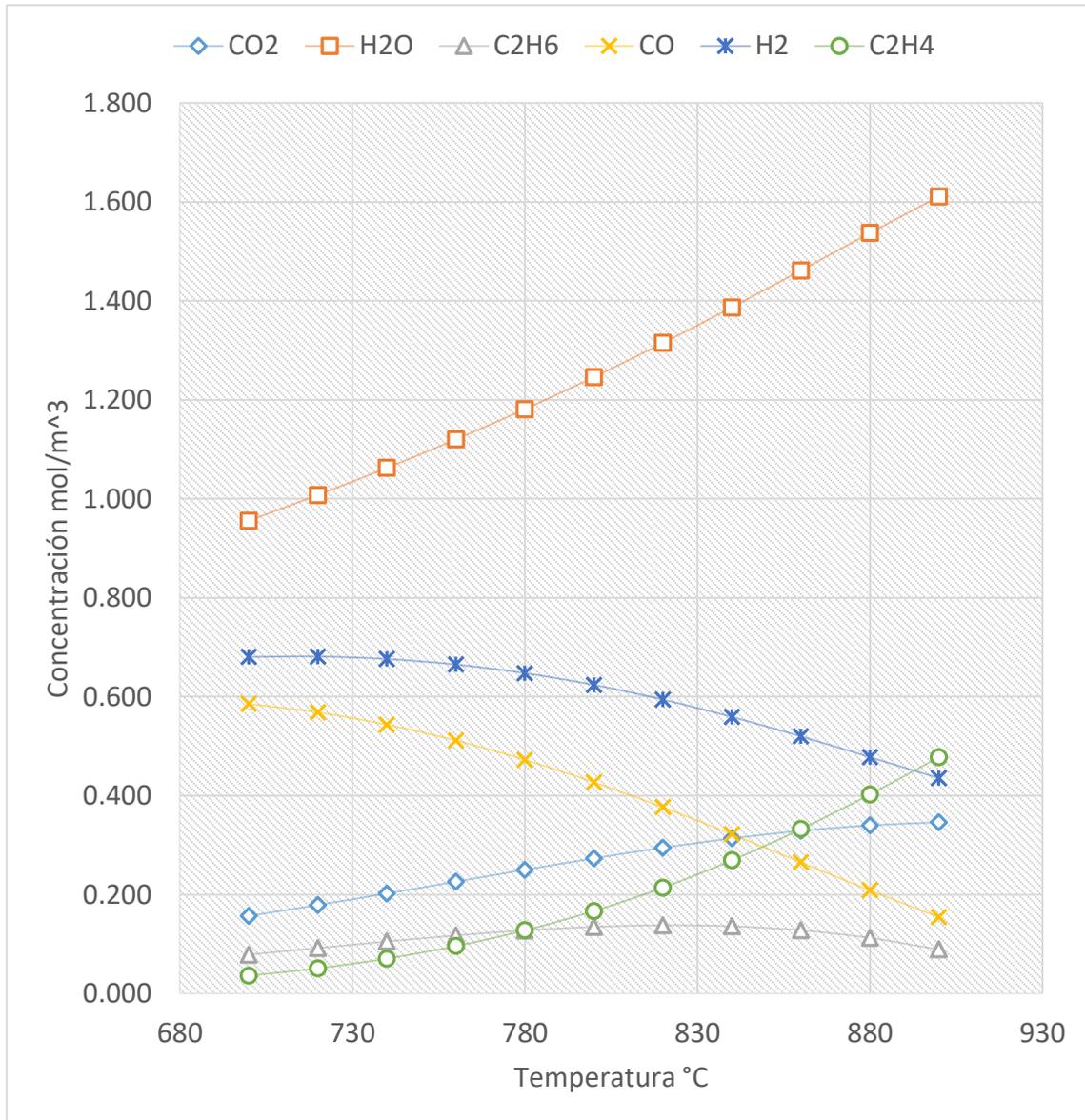
A continuación, se analiza el comportamiento que tuvo el reactor en la simulación al cambiar la temperatura de reacción  $[T]$ . Como se explicó, se tomaron como referencia las condiciones de operación del reactor en el caso base [Sección 7.1]; se varió sistemáticamente el valor de  $[T]$  manteniendo constantes los demás parámetros de dicho caso base [Tabla 7.1]. Consecuentemente, en esta parte del estudio,  $[T]$  es la variable independiente. Para facilitar la presentación y el análisis de resultados, se presenta y discute el efecto que tuvo el valor  $[T]$  sobre los parámetros del modelo que están relacionados con las condiciones de transferencia (masa y cantidad de movimiento) que prevalecen en el lecho fluidizado, tales como la altura de lecho fluidizado,  $[H]$ , el diámetro de burbuja,  $[d_b]$ , y el tiempo de residencia de la corriente que pasa por el reactor,  $[\tau]$ , por ser ellos quienes determinan en buena medida el desarrollo de las reacciones químicas. Una vez establecidas las condiciones del lecho fluidizado, se analiza el comportamiento del reactor en términos de la composición de la corriente que sale del reactor, utilizando para ello algunas de las características de dicha corriente, tales como la concentración de sus componentes  $[C_i]$ , la conversión de metano,  $[X_{CH_4}]$ , y la selectividad hacia etileno,  $[S_{C_2H_4}]$ . Los resultados del modelado matemático del reactor de lecho fluidizado se presentan en forma de gráficas.

### **7.4.1 Resultados del efecto de la temperatura en la alimentación sobre caso base.**

**INTERVALO DE ESTUDIO: (700 – 900)°C**

Gráfica 7.4.1

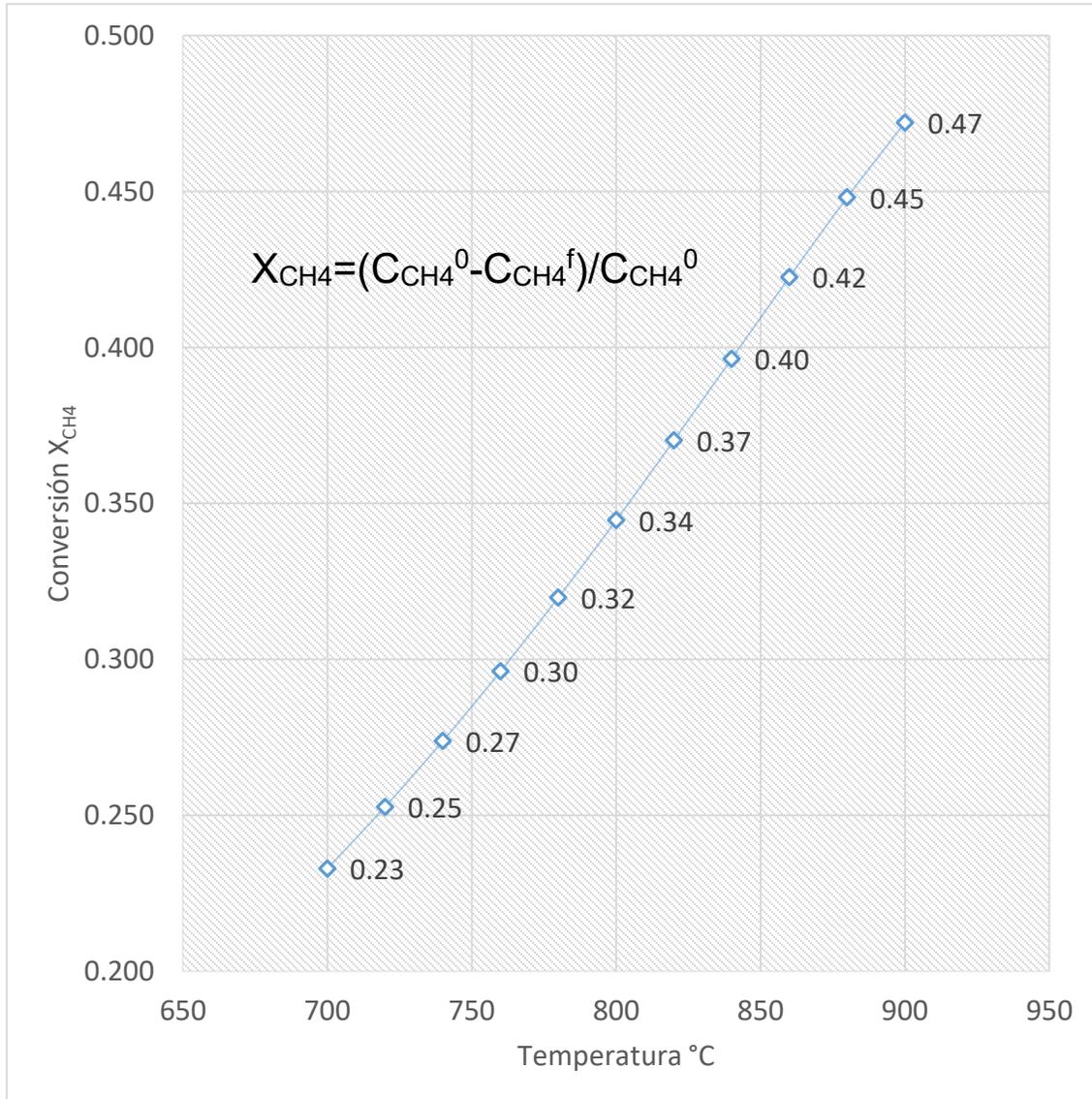
Temperatura [T, °C] vs Concentración (productos) [ $C_i$ , mol/m<sup>3</sup>]



Perfil de concentraciones (productos) [ $C_i$ , mol/m<sup>3</sup>] obtenido al final del lecho para cada valor de temperatura [T, °C] de la corriente que entra al reactor (700 – 900) °C.

Gráfica 7.4.2

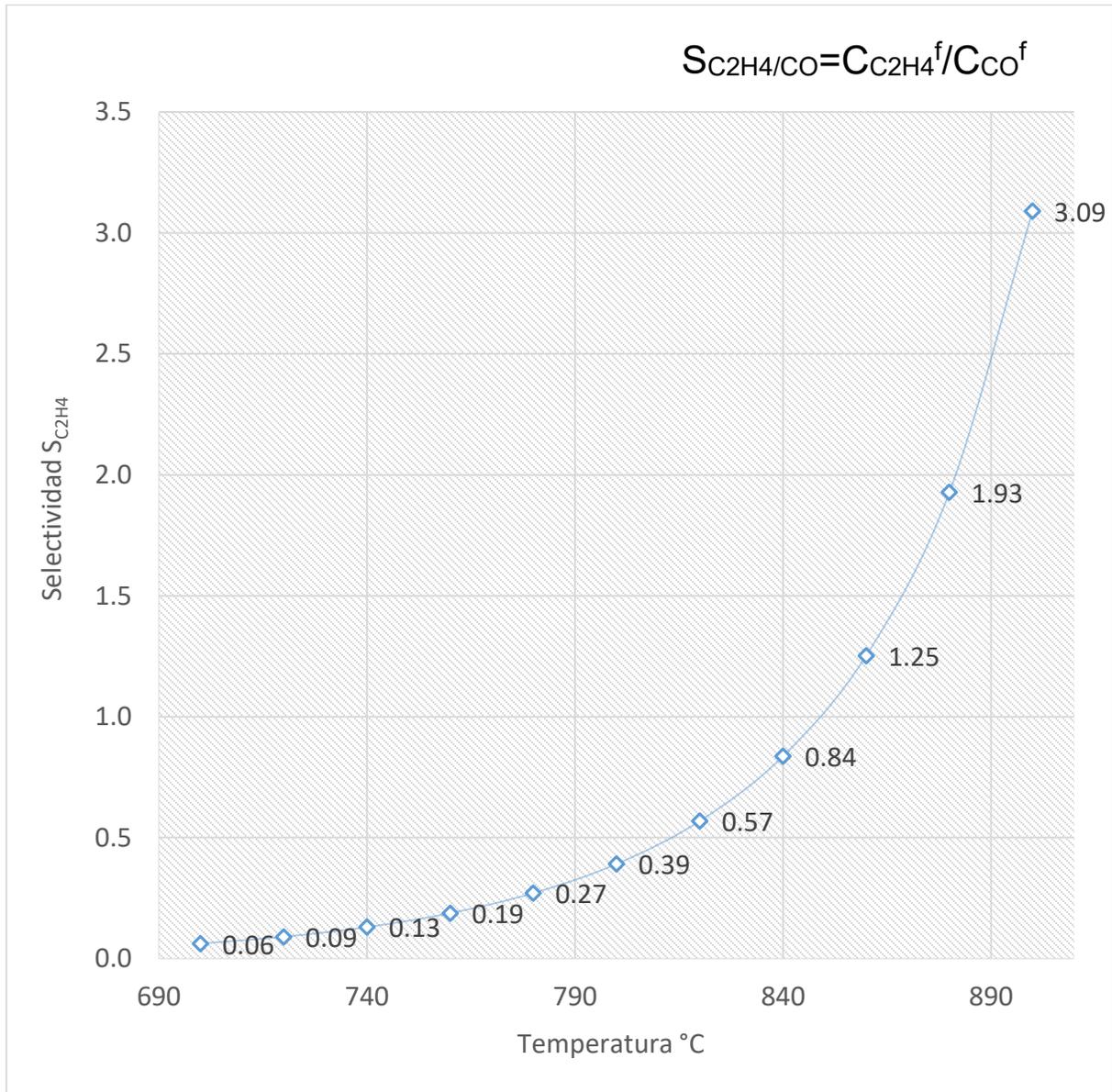
Temperatura [T, °C] vs Conversión de Metano [X<sub>CH<sub>4</sub></sub>]



Conversión de metano [X<sub>CH<sub>4</sub></sub>] obtenida al final del lecho para cada valor de temperatura [T, °C] de la corriente que entra al reactor (700 - 900) °C.

Gráfica 7.4.3

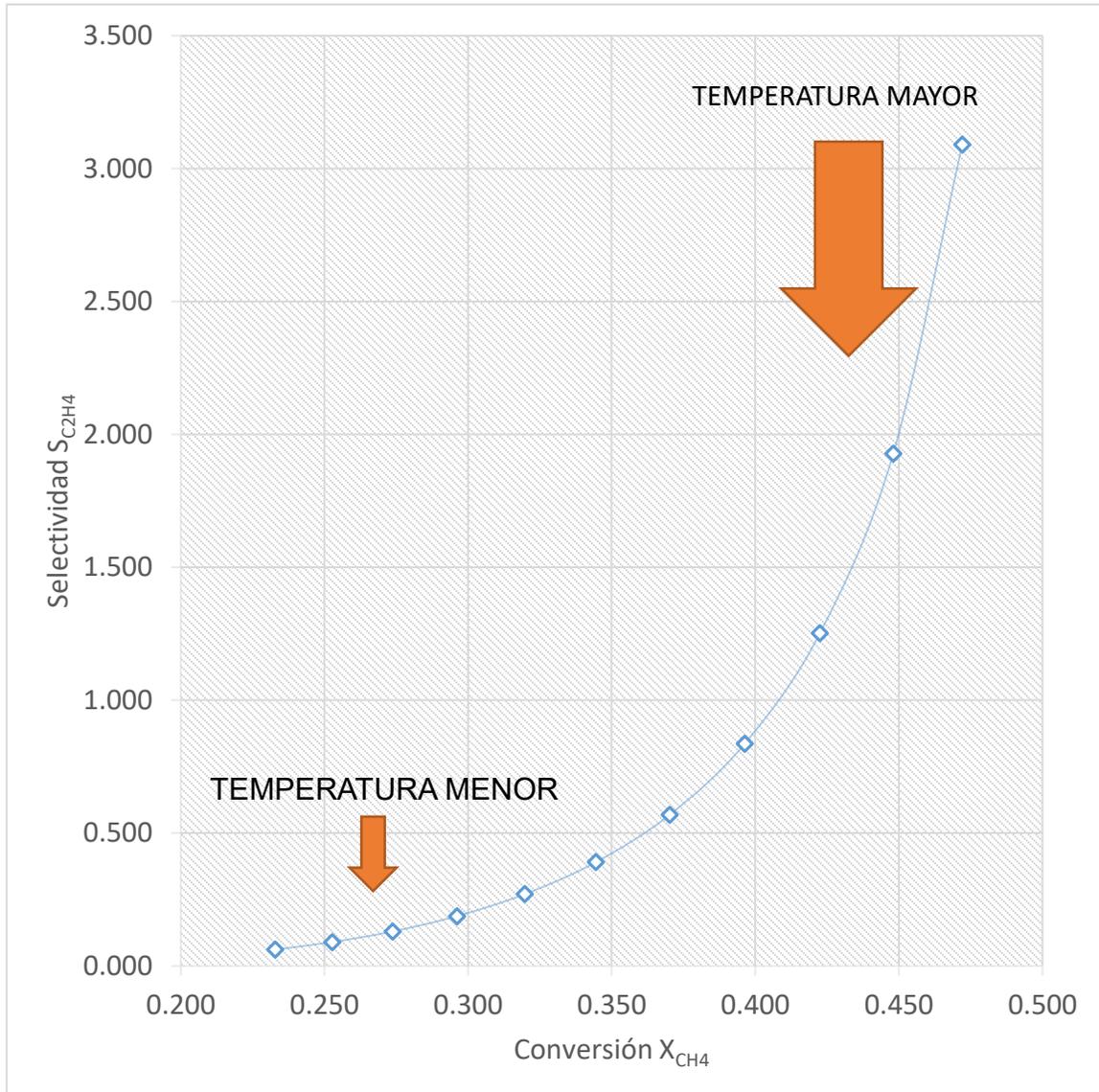
Temperatura [T, °C] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] hacia etileno sobre producto indeseado CO. Datos obtenidos para cada valor de temperatura [T, °C] de la corriente que entra al reactor (700 - 900) °C.

Gráfica 7.4.4

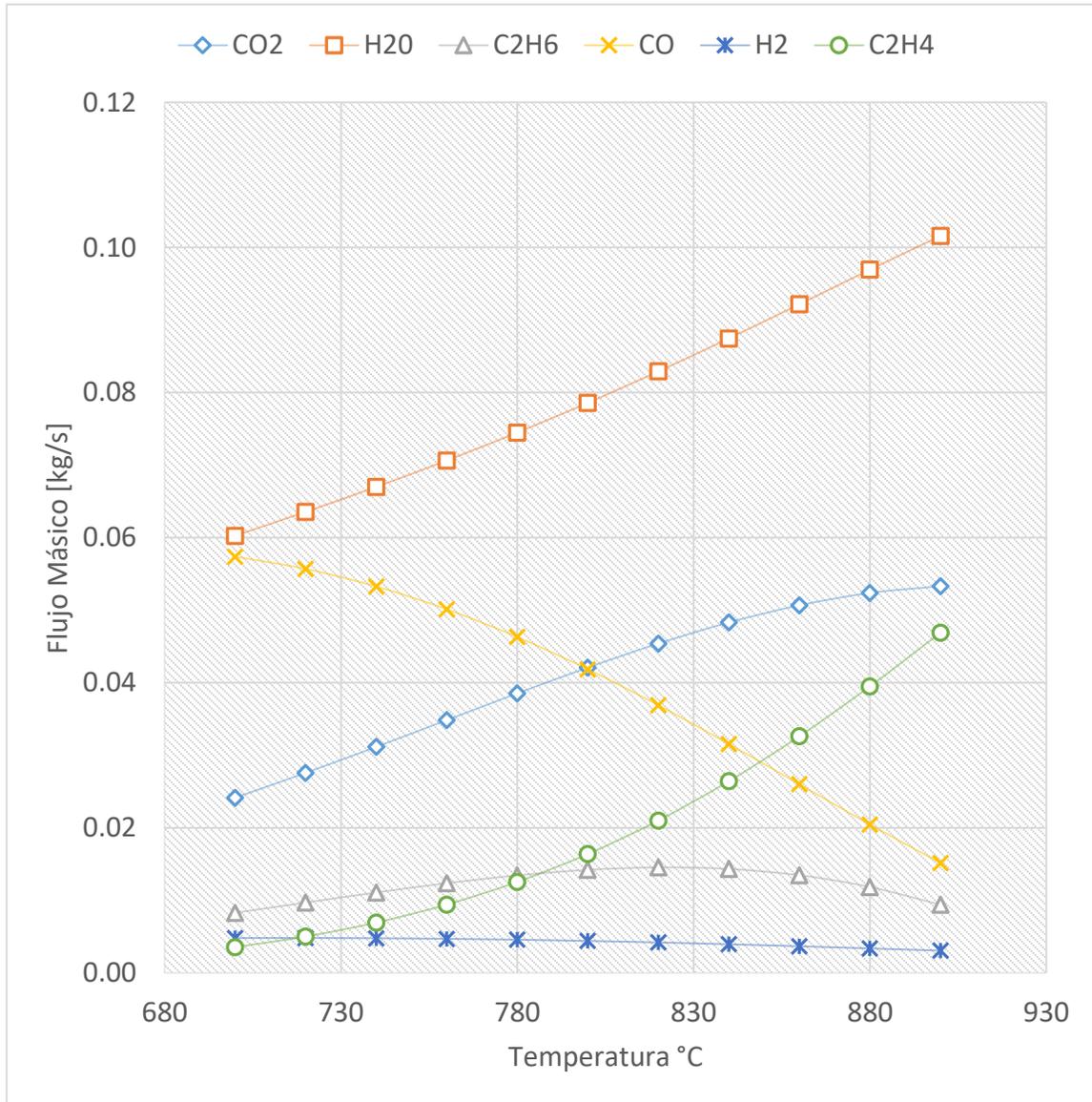
Conversión de Metano [ $X_{CH_4}$ ] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Representación de la relación conversión [ $X_{CH_4}$ ] vs selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] alcanzadas al final del lecho para cada valor de temperatura [ $T$ , °C] de la corriente que entra al reactor (700 - 900) °C.

Gráfica 7.4.5

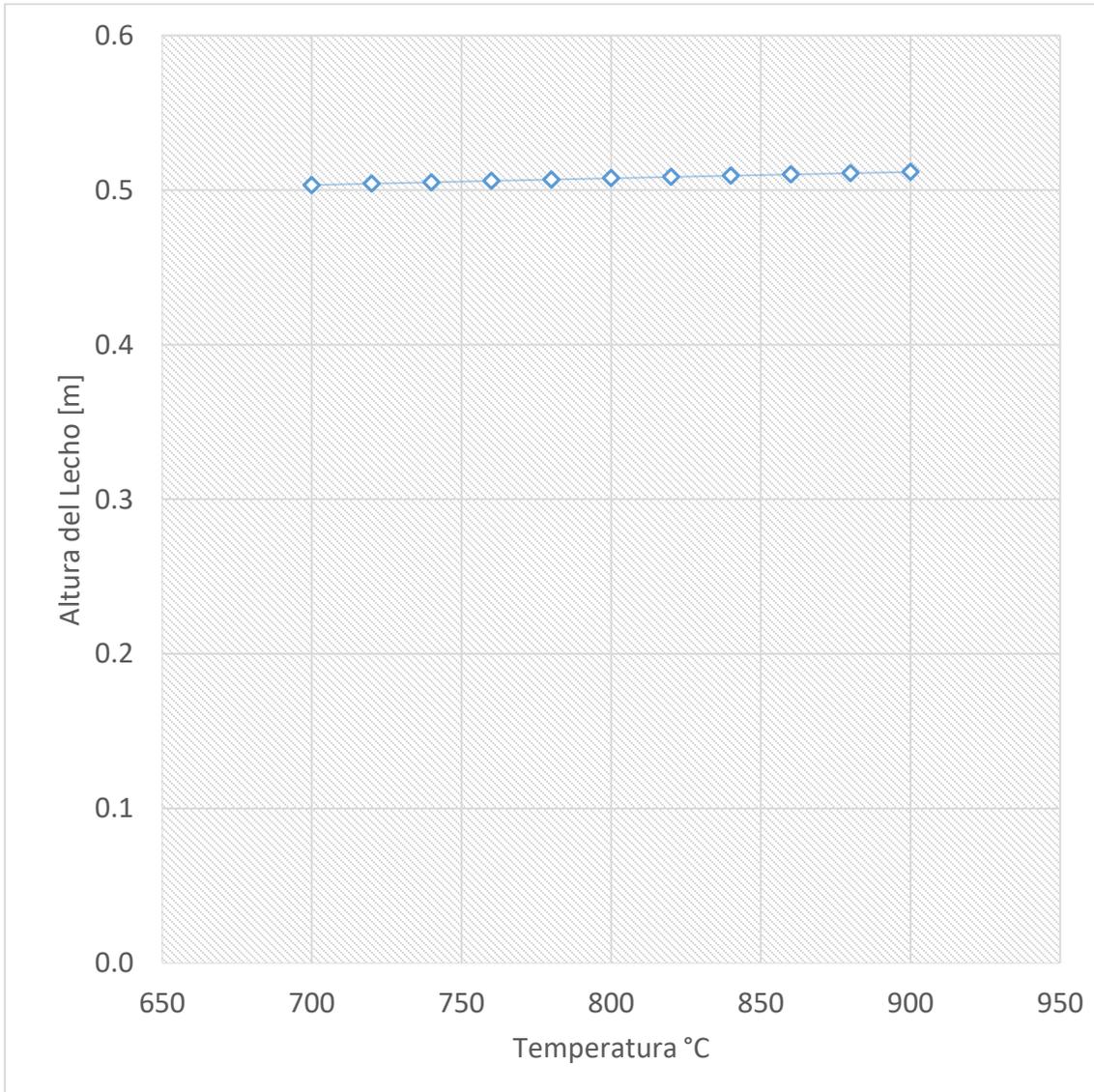
Temperatura [T, °C] vs Flujo Másico de Productos [ṁ, gr/s]



Flujo másico obtenido [ṁ, gr/s] (productos) al final del lecho (burbuja) para cada valor de flujo de temperatura [T, °C] de la corriente que entra al reactor (700 - 900) °C.

Gráfica 7.4.6

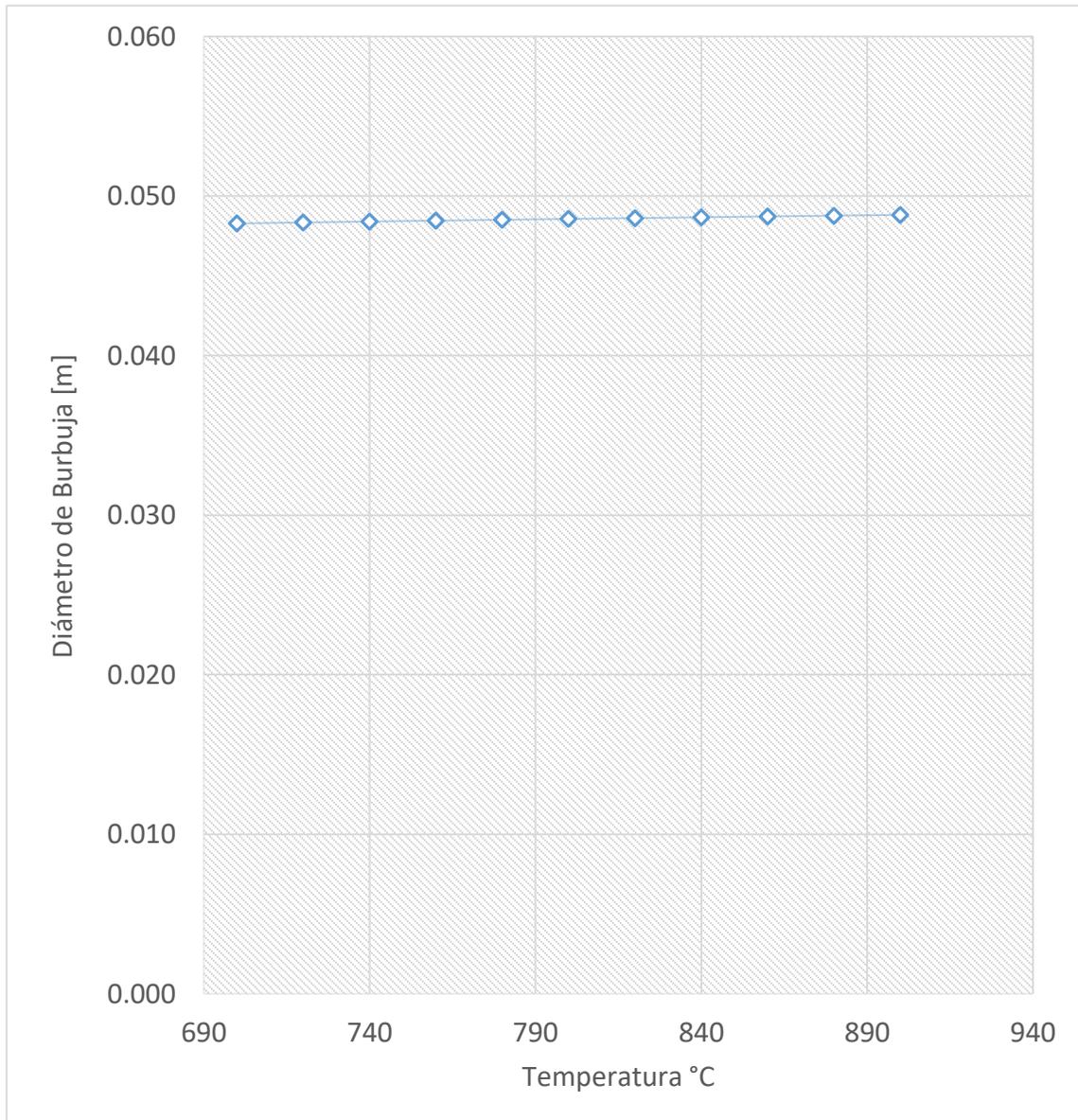
Temperatura [T, °C] vs Altura del Lecho [H, m]



Altura del lecho [H, m] alcanzada para cada valor de temperatura [T, °C] de la corriente que entra al reactor (700 - 900) °C.

Gráfica 7.4.7

Temperatura [T, °C] vs Diámetro de la Burbuja [ $d_b$ , m]



Diámetro de burbuja [ $d_b$ , m] en función de la temperatura [T, °C] de la corriente que entra al reactor (700 - 900) °C.

#### **7.4.2 Análisis de resultados del efecto de la temperatura en la alimentación sobre caso base.**

Como se discutió en la sección anterior la tarea es estudiar los posibles fenómenos y ecuaciones del modelo involucrado en los que la temperatura  $[T]$  tenga un impacto considerable. Si bien como ya antes mencionado la hidrodinámica del reactor es una cuestión importante podemos observar que de la Gráfica 2.4.6 y la Gráfica 7.4.7 las variables dependientes que son la altura del lecho  $[H]$  y el tamaño de la burbuja  $[d_b]$  respectivamente, la temperatura  $[T]$  no tienen efecto significativo sobre ellos, pues ambos perfiles permanecen constantes para el intervalo de temperaturas estudiado y aunque las ecuaciones de la hidrodinámica del lecho para este modelo dependan de parámetros que si son función de la temperatura como lo es la densidad de la corriente de reacción  $[\rho_{gas}]$  por ejemplo, es más que notorio que las variaciones son despreciables y razonablemente podemos despreciar los efectos de la temperatura de la hidrodinámica del lecho.

Sin embargo, en secciones anteriores se discutió la dependencia de la cinética de reacción de la temperatura, de forma empírica tenemos que el aumento de la temperatura hará mucho más cuantitativa la rapidez de reacción, favoreciendo la cantidad de productos obtenidos, este efecto podemos observarlo en el perfil de concentraciones para cada una de las especies de la Gráfica 7.4.1, donde es expreso el aumento de la concentración para nuestro producto de interés (etileno). No obstante, también podemos apreciar que la cantidad de productos indeseados disminuye ( $CO$  y  $CO_2$ ) condición que nos puede parecer incongruente, pero si tomamos en cuenta el hecho de que el catalizador es el agente el cual su razón de ser es llevar mis reactivos a transformarse a etileno en su mayoría y no a otros productos, esto a través de la reducción de la energía de activación para mi reacción de interés por medio del aumento de la temperatura, podemos razonablemente justificar este comportamiento. (véase Tabla 3.1)

Más aún sabemos que este modelo no contempla la reacción en fase gaseosa y esta reacción sería una reacción de combustión que por solo ver el intervalo de temperaturas manejado sería muy cuantitativa y que por obvias razones del modelo físico seleccionado no es posible considerarlo dentro de este análisis.

Con estas consideraciones hablemos entonces de la selectividad hacia etileno [ $S_{C_2H_4}$ ] alcanzada en la Gráfica 7.4.3 sobre productos indeseados en conjunto con la conversión alcanzada de metano [ $X_{CH_4}$ ] en la Gráfica 7.4.2 que en ambas su comportamiento es creciente para temperaturas altas, esta relación está mejor representada por la Gráfica 7.4.5, naturalmente necesitamos que ambas sean grandes y esto se obtiene a temperaturas altas. Hasta aquí podemos concluir y con las consideraciones pertinentes que la condición de operación es a temperaturas altas basados en los resultados anteriores y por el simple hecho de analizar la forma de las ecuaciones de la cinética de reacción y sus energías de activación (ec 3.1 a ec. 3.6). Cabe mencionar que el intervalo de temperatura en el que nos hemos movido se fijó con el criterio de que este es el intervalo donde se estudió, se modeló y para el que se diseñó el catalizador y la cinética de reacción utilizados, y aunque la temperatura de operación [ $T$ ] dependa de otros factores tales como factores mecánicos de los materiales de construcción, económicos etc. Para este estudio solo daremos pie al del valor esperado en relación a la selectividad y conversión los cuales tienen que ser ambos máximos.

En conclusión: cambiar la temperatura [ $T$ ] permite modificar los valores de conversión [ $X_{CH_4}$ ] y selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] y se espera entonces operar a temperaturas altas (dentro del intervalo de estudio) para obtener los mejores valores de ambos.

## 7.5 Efecto de la relación de alimentación $\text{CH}_4/\text{O}_2$ en la alimentación sobre caso base (Efecto 4).

A continuación, se analiza el comportamiento que tuvo el reactor al cambiar la relación molar de alimentación metano/oxígeno  $[\text{CH}_4/\text{O}_2]$ . Como se explicó, se tomaron como referencia las condiciones de operación del reactor en el caso base [Sección 7.1]; se varió sistemáticamente el valor de  $[v_0]$  manteniendo constantes los demás parámetros de dicho caso base [Tabla 7.1]. Consecuentemente, en esta parte del estudio,  $[\text{CH}_4/\text{O}_2]$  es la variable independiente. Para facilitar la presentación y el análisis de resultados, primeramente se presenta y discute el efecto que tuvo el valor  $[\text{CH}_4/\text{O}_2]$  sobre los parámetros del modelo que están relacionados con las condiciones de transferencia (masa y cantidad de movimiento) que prevalecen en el lecho fluidizado, tales como la altura de lecho fluidizado,  $[H]$ , el diámetro de burbuja,  $[d_b]$ , y el tiempo de residencia de la corriente que pasa por el reactor,  $[\tau]$ , por ser ellos quienes determinan en buena medida el desarrollo de las reacciones químicas. Una vez establecidas las condiciones del lecho fluidizado, se analiza el comportamiento del reactor en términos de la composición de la corriente que sale del reactor, utilizando para ello algunas de las características de dicha corriente, tales como la concentración de sus componentes  $[C_i]$ , la conversión de metano,  $[X_{\text{CH}_4}]$ , y la selectividad hacia etileno,  $[S_{\text{C}_2\text{H}_4}]$ . Los resultados del modelado matemático del reactor de lecho fluidizado se presentan en forma de gráficas.

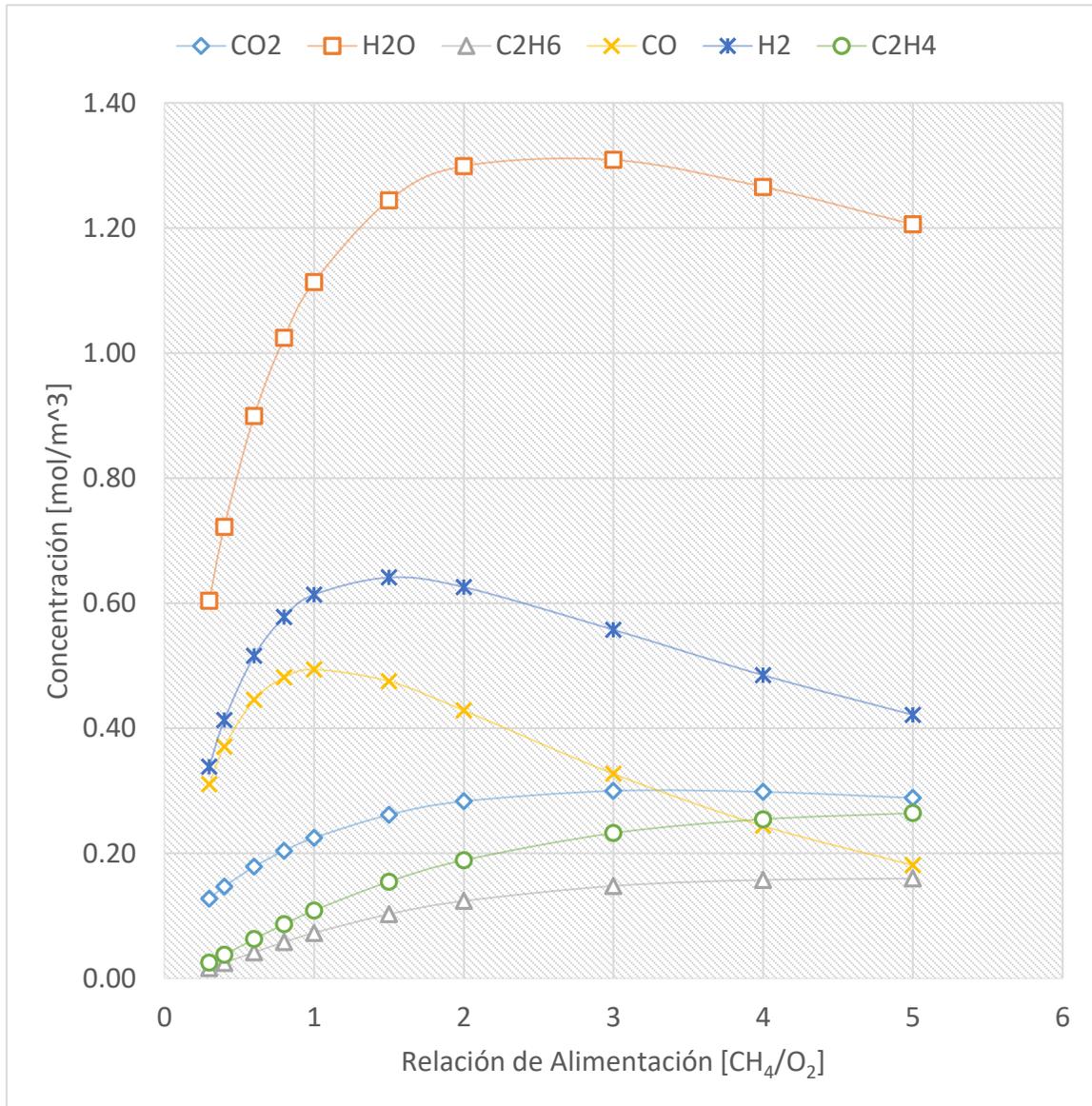
### 7.5.1 Resultados del efecto de la relación de alimentación $[\text{CH}_4/\text{O}_2]$ en la alimentación sobre caso base.

Intervalo de estudio:  $(0.2 - 5) (n_{\text{CH}_4^0}/n_{\text{O}_2^0})$

$$[\text{CH}_4/\text{O}_2] = \left( \frac{n_{\text{CH}_4^0}}{n_{\text{O}_2^0}} \right) = \frac{\text{moles de } \text{CH}_4 \text{ al inicio}}{\text{moles de } \text{O}_2 \text{ al inicio}} = \frac{C_{\text{CH}_4^0}}{C_{\text{O}_2^0}}$$

Gráfica 7.5.1

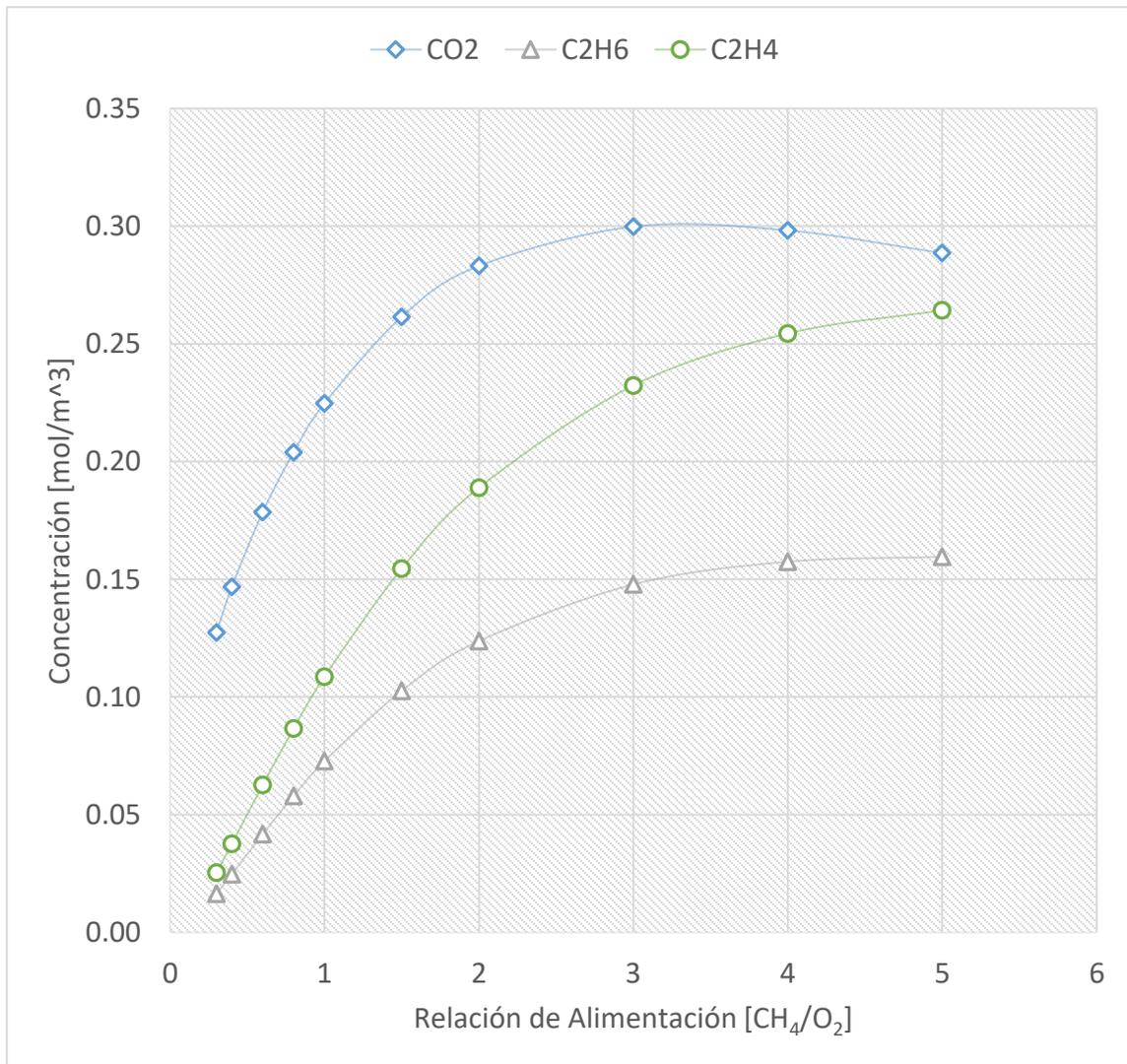
Relación Molar de Alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ] vs Concentración (productos) [ $C_i$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ]



Perfil de concentraciones (productos) [ $C_i$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ] obtenido al final del lecho para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{O}_2}$ ]

Gráfica 7.5.2

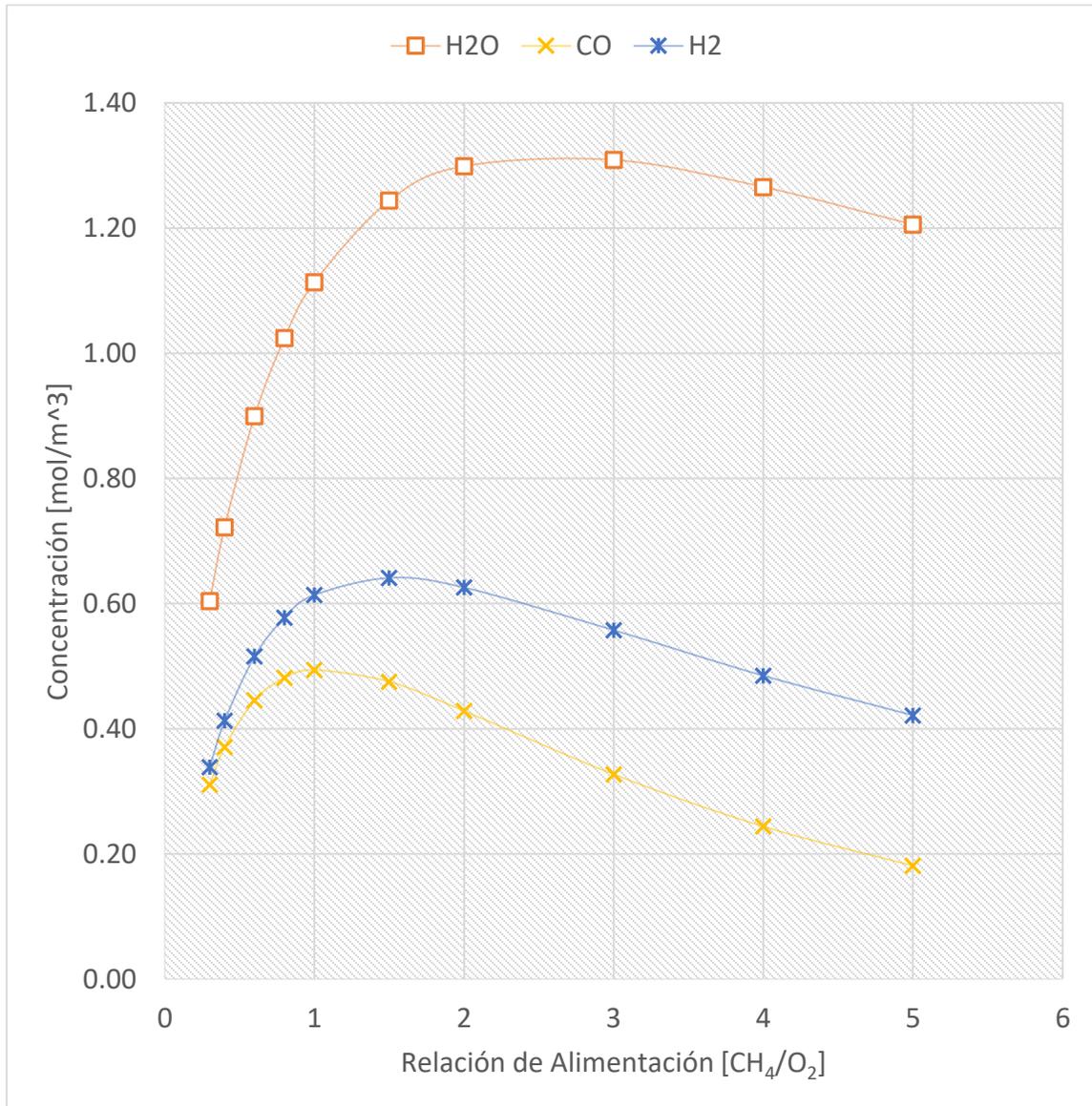
Relación Molar de Alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ] vs Concentración (productos) [ $C_i$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ]



Perfil de concentraciones (productos) [ $C_i$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ] obtenido al final del lecho para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{O}_2}$ ]

Gráfica 7.5.3

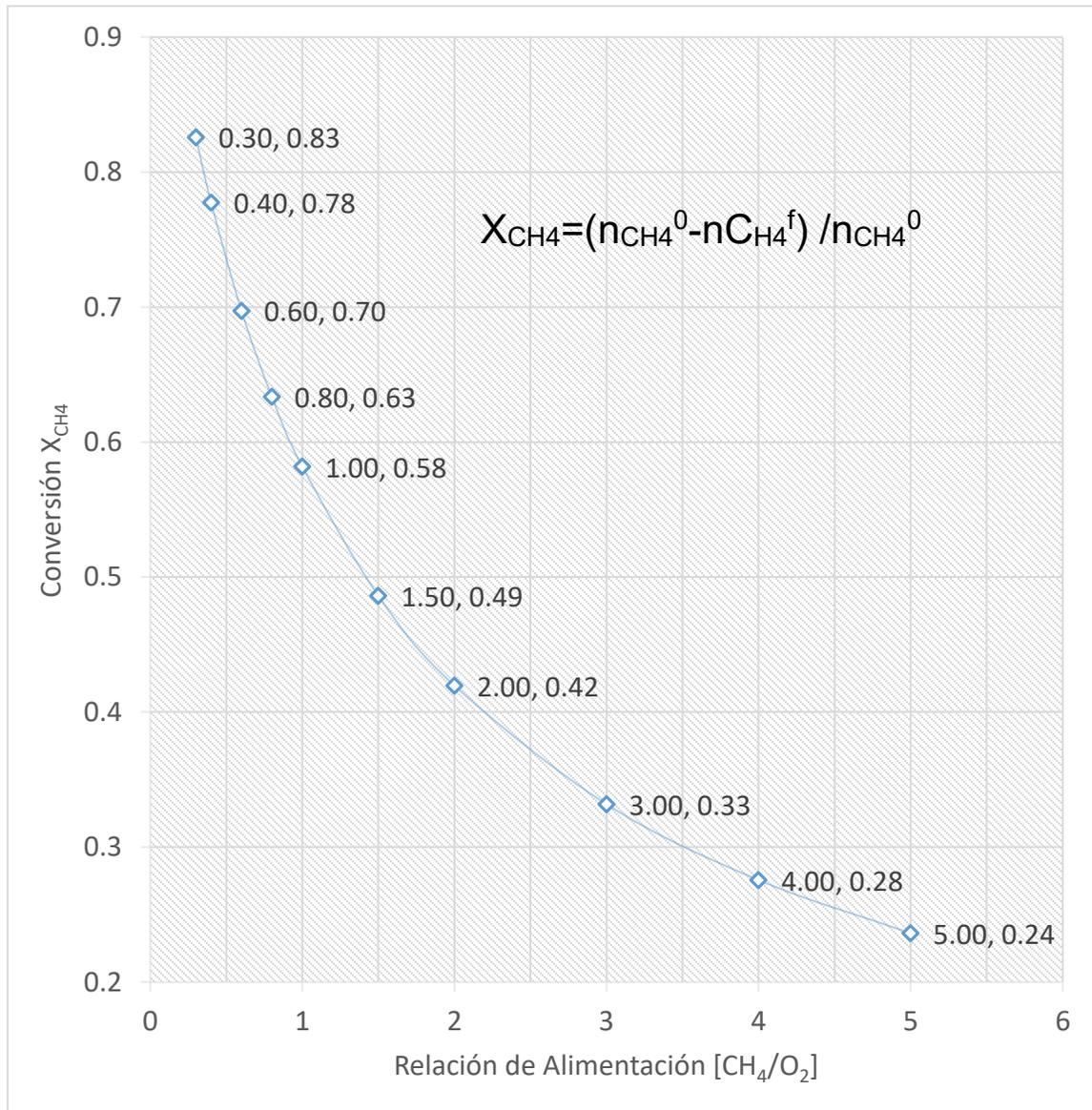
Relación Molar de Alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ] vs Concentración (productos) [ $C_i$ , mol/ $\text{m}^3$ ]



Perfil de concentraciones (productos) [ $C_i$ , mol/ $\text{m}^3$ ] obtenido al final del lecho para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{O}_2}$ ]

Gráfica 7.5.4

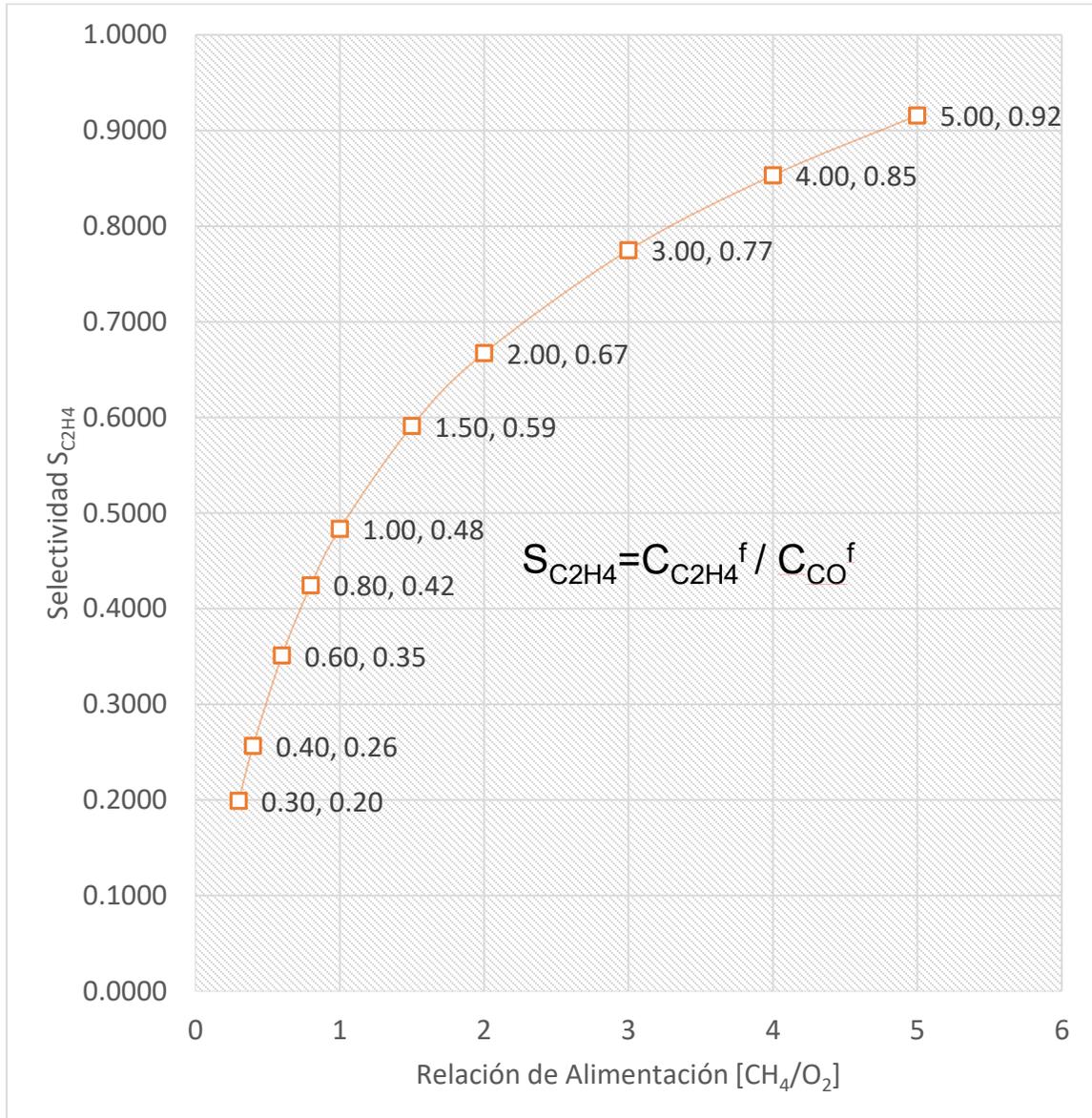
Relación Molar de Alimentación [CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>] vs Conversión de Metano [ X<sub>CH<sub>4</sub></sub>]



Conversión de metano [ X<sub>CH<sub>4</sub></sub>] obtenida al final del lecho para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [n<sub>CH<sub>4</sub></sub>/n<sub>O<sub>2</sub></sub>]

Gráfica 7.5.5

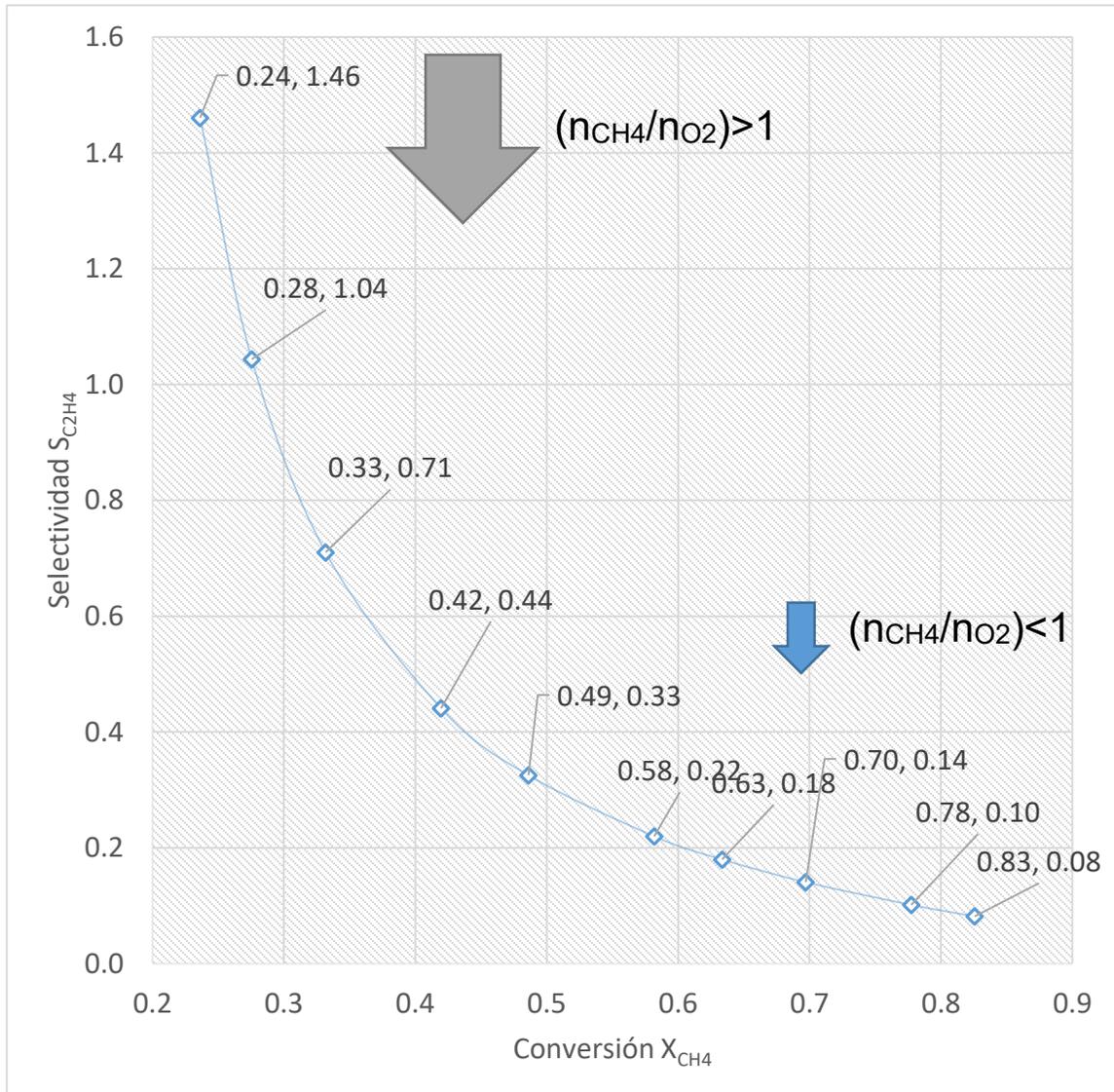
Relación Molar de Alimentación [CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>] vs Selectividad [S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]</sub>



Selectividad [S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]</sub> hacia etileno sobre producto indeseado CO. Datos obtenidos para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [n<sub>CH<sub>4</sub></sub>/n<sub>O<sub>2</sub></sub>]

Gráfica 7.5.6

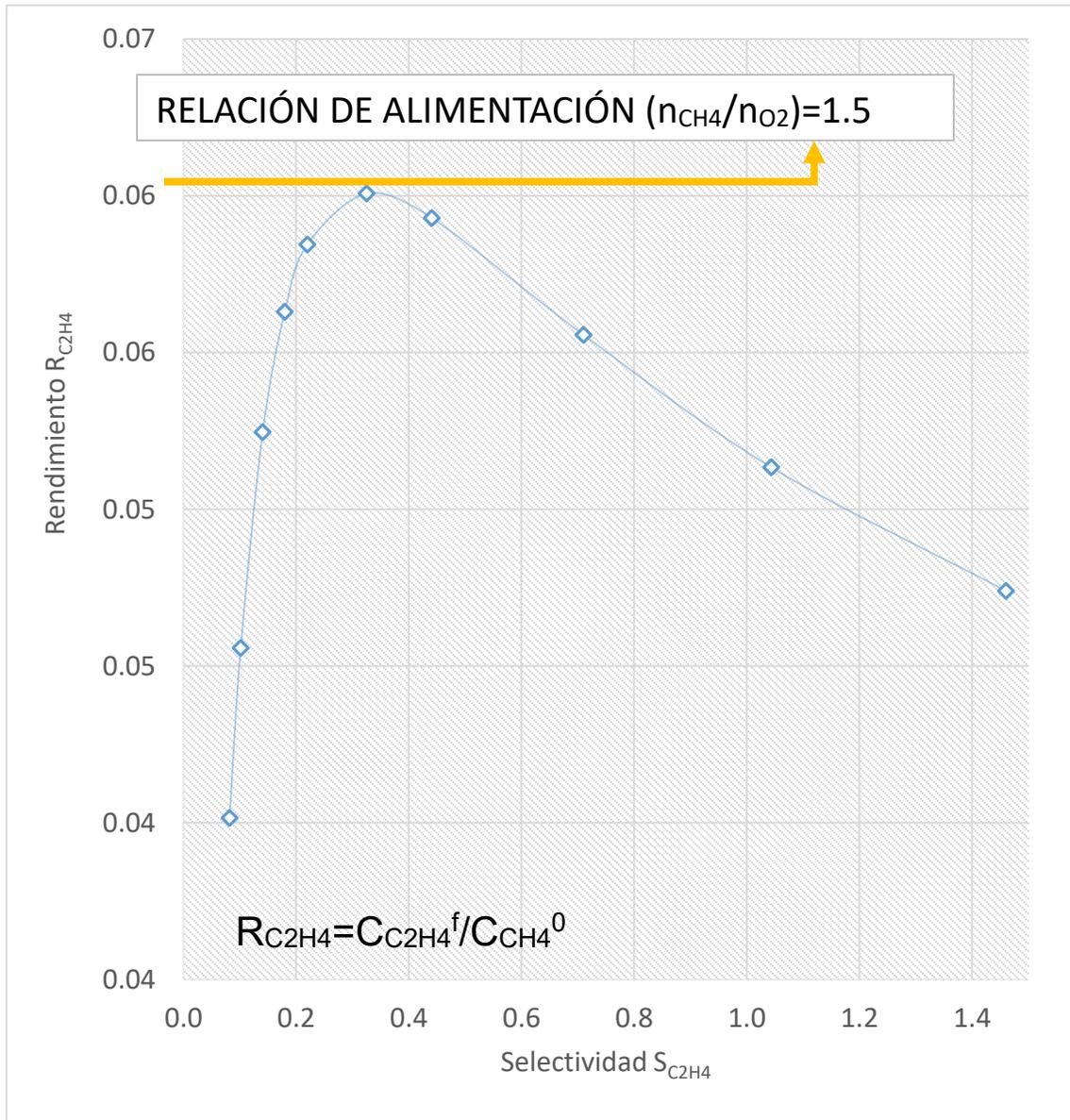
Conversión de Metano [ $X_{CH_4}$ ] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Representación de la relación conversión [ $X_{CH_4}$ ] vs selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] alcanzadas al final del lecho para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{CH_4}/n_{O_2}$ ].

Gráfica 7.5.7

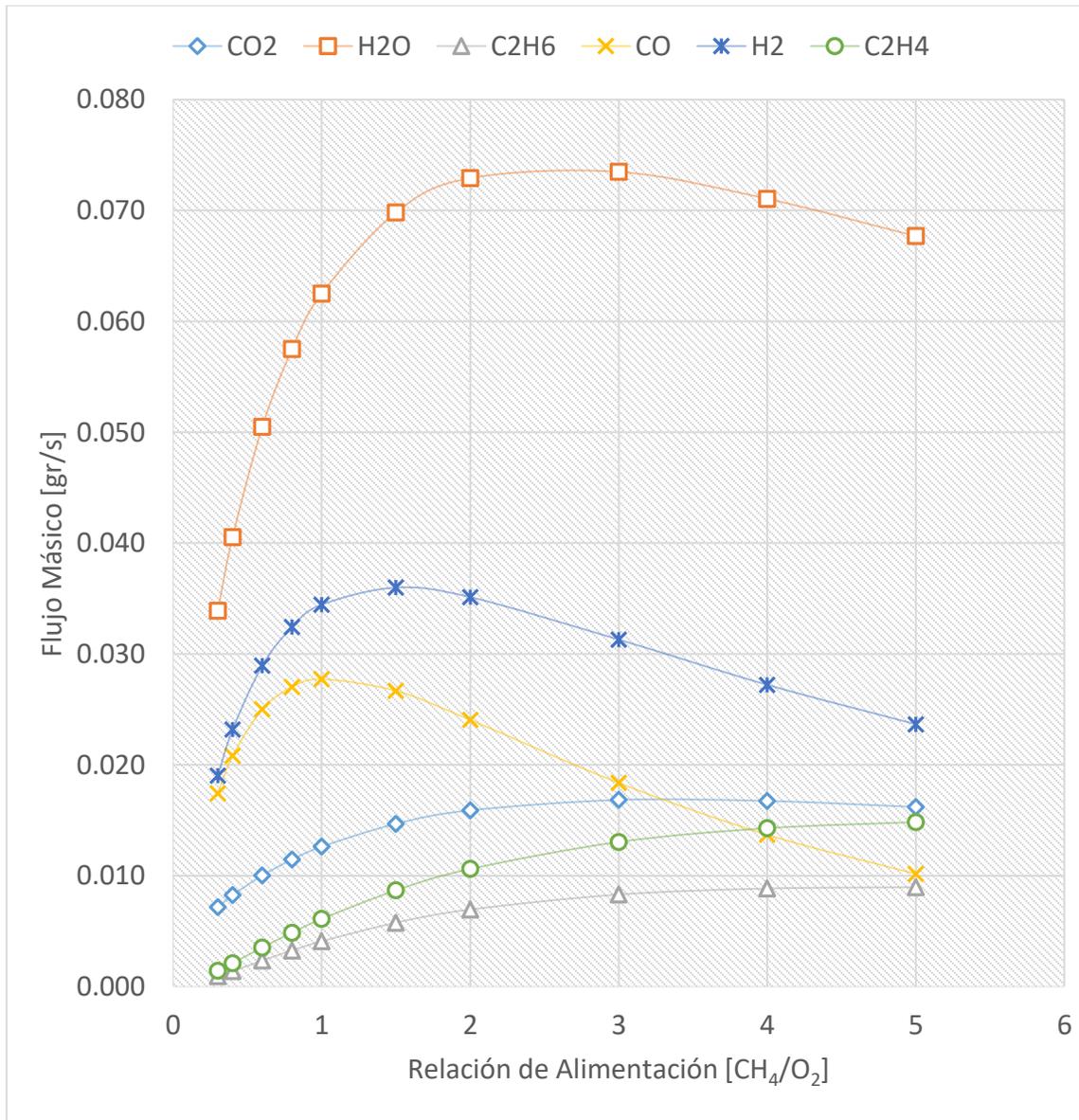
Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] vs Rendimiento [ $R_{C_2H_4}$ ]



Representación de la relación selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] vs rendimiento  $R_{C_2H_4}$  alcanzadas al final del lecho para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{CH_4}/n_{O_2}$ ].

Gráfica 7.5.8

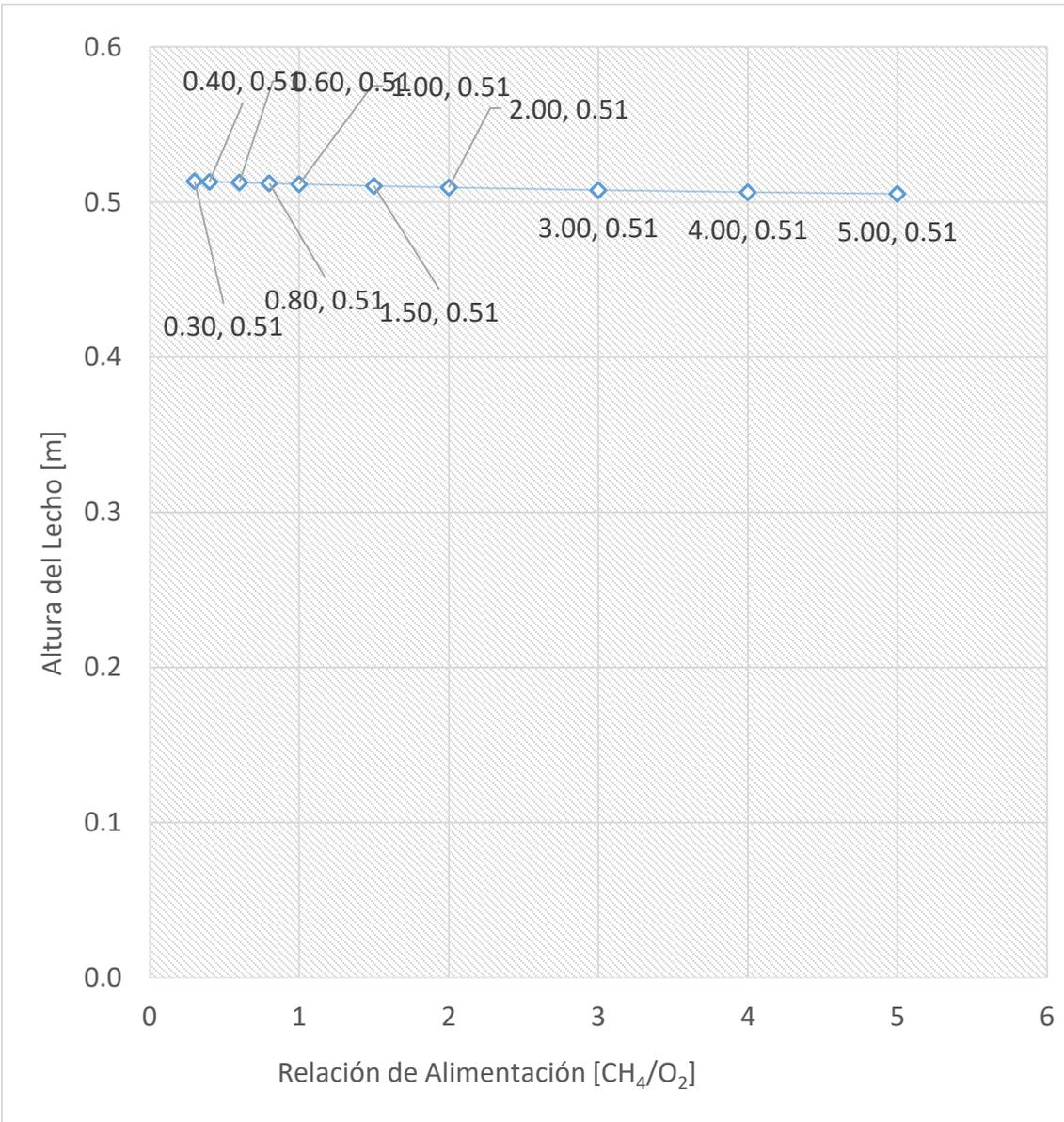
Relación Molar de Alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ] vs Flujo Másico de Productos [ $\dot{m}$ , gr/s]



Flujo másico obtenido [ $\dot{m}$ , gr/s] (productos) al final del lecho (burbuja) para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{O}_2}$ ].

Gráfica 7.5.9

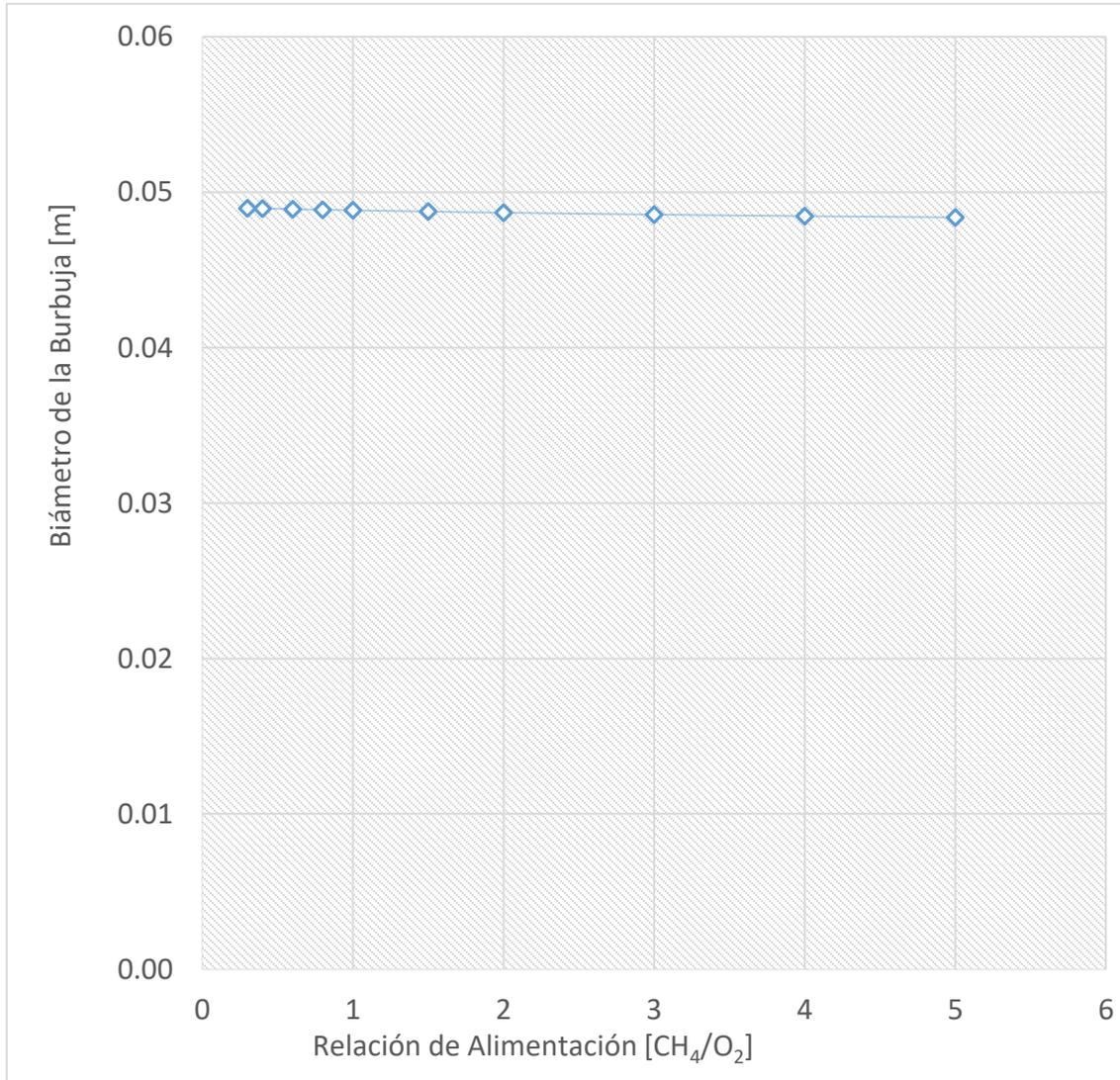
Relación Molar de Alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ] vs Altura del Lecho [ $H$ , m]



Altura del lecho [ $H$ , m] alcanzada para cada valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{O}_2}$ ].

Gráfica 7.5.10

Relación Molar de Alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ] vs Diámetro de la Burbuja [ $d_b$ , m]



Diámetro de burbuja [ $d_b$ , m] en función del valor de la relación molar metano/oxígeno alimentada al reactor (0.2 – 5) [ $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{O}_2}$ ].

### **7.5.2 Análisis de resultados del efecto de la relación de alimentación $\text{CH}_4/\text{O}_2$ en la alimentación sobre caso base.**

Una vez más los efectos de esta variación sobre los parámetros hidrodinámicos del reactor nos son determinantes a grandes rasgos, por la Gráfica 7.5.9 y la Gráfica 7.5.10 que representan la altura del lecho [ $H$ ] y el diámetro de la burbuja [ $d_b$ ] podemos apreciar su ínfima variación. De tal modo que y como sucedió en el caso anterior podemos despreciar razonablemente los efectos de esta variación sobre la hidrodinámica del reactor.

Comencemos por los efectos causados sobre la concentración de los productos y por la Gráfica 7.5.1, observamos que el comportamiento en general del perfil de concentraciones no es homologado separemos entonces los resultados en dos grupos para hacer más ilustrativo el análisis: el primer grupo representado por la Gráfica 7.5.3 formado por  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , presentan un comportamiento similar y los tres tienen un valor máximo para cierto valor de relación molar de alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ], es decir: para valores bajos de la relación molar de alimentación [ $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ] estos reflejan una concentración inicial baja, experimentan un máximo en cierto punto conforme la relación metano/oxígeno aumenta y después de este punto máximo vuelven a disminuir. Tenemos entonces al segundo grupo de la Gráfica 7.5.2 formado por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$ , a grandes rasgos el comportamiento es similar entre ellos y podemos ver que a valores grandes de la relación de alimentación metano / oxígeno sus concentraciones aumentan, es decir que estos valores grandes implican una cantidad mucho mayor de metano presente por cantidad de oxígeno que alimentamos.

Ahora enfoquémonos en el segundo grupo, este grupo incluye al producto de interés (etileno) y podemos apreciar que tiende a aumentar en tanto la relación de metano/oxígeno aumenta, pero este comportamiento es asintótico es decir para cierto punto intermedio en el intervalo seleccionado de metano/oxígeno el valor de

la rapidez de cambio se desploma y este permanece casi constante no importa cuánto más grande sea la relación metano/oxígeno.

Hasta este momento podríamos pensar que el valor correcto es aquel que se encuentra por arriba del punto máximo para los componentes del primer grupo y por debajo de los puntos donde la rapidez de cambio del perfil de concentración es pequeña para los componentes del grupo dos, de esta manera aseguramos que se produzca la mayor cantidad de etileno posible sin exceso de metano alimentado y también se evite la formación de productos indeseables.

Ahora veamos la Gráfica 7.5.6 que representa la conversión  $[X_{CH_4}]$  vs selectividad  $[S_{C_2H_4}]$ , de nuevo buscamos que ambos valores sean grandes, sin embargo en este caso podemos apreciar que en tanto uno aumenta el otro disminuye y viceversa. Esto nos obliga a querer contemplar un valor intermedio en el cual ambos parámetros se equilibren en valor. Tentativamente podríamos seleccionar un valor intermedio, este valor se encuentra una relación de alimentación molar metano/oxígeno de entre 1.5 y 2.0.

El comportamiento anterior depende enteramente de la cinética de reacción para el catalizador en cuestión y esta describe cómo se comporta la reacción frente a estos cambios. Para relaciones pequeñas metano/oxígeno es decir menor cantidad de metano frente a la de oxígeno (oxígeno en exceso) el comportamiento de la concentración para todos los productos es ascendente, en el punto en el que la cantidad de metano es mayor a la del oxígeno es decir a relaciones metano /oxígeno mayores (metano en exceso) el catalizador lleva la reacción hacia etileno primeramente y después a productos indeseados como CO y CO<sub>2</sub> de ahí que la reacción de formación de CO Y CO<sub>2</sub> quede en segundo plano y disminuya cuantitativamente, en tanto que para la de etileno aumente. En general

En conclusión: los valores de la relación de alimentación metano/oxígeno permiten modificar los valores obtenidos de conversión y selectividad y estos tendrán ser tales que obtengamos conversión  $[X_{CH_4}]$  y selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  máxima en un punto medio del intervalo estudiado.

\*Hasta este punto es necesario emparejar este efecto con el de la temperatura los cuales influyen directamente en la cinética de reacción para determinar un resultado final.

El análisis contempló la variación de 4 parámetros importantes de los cuáles depende la concentración del producto de interés (etileno) que son: flujo volumétrico  $[v_0]$ , cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$ , temperatura  $[T]$  y relación molar de alimentación  $[CH_4/O_2]$  concretamente, se pudo obtener qué y de forma general, estos tienen un impacto importante en dos grandes aspectos del modelo y fenómenos implicados en el sistema de reacción. Podemos decir entonces y dado el análisis anterior que los parámetros que tienen crucial impacto en la hidrodinámica del reactor son: el flujo volumétrico  $[v_0]$  y la cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$ . Análogamente los parámetros que tienen impacto en la cinética de reacción son: la temperatura  $[T]$  y la relación molar de alimentación  $[CH_4/O_2]$  Los pares formados se justifican razonablemente en el análisis anterior y es natural proceder a estudiar sus efectos combinados para establecer el mejor punto de operación bajo las consideraciones hechas a lo largo de este trabajo, los cuales se analizará a continuación.

## **7.6 Efecto combinado de la variación del flujo volumétrico $[v_0]$ y la cantidad de catalizador $[m_{cat}]$ sobre caso base (Efecto 5).**

A continuación, se analiza el comportamiento que tuvo el reactor al cambiar el flujo volumétrico de la corriente de alimentación  $[v_0]$  y la cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$  de manera simultánea. Como se explicó, se tomaron como referencia las condiciones de operación del reactor en el caso base [Sección 7.1]; se varió sistemáticamente el valor de estos dos parámetros manteniendo constantes los demás de dicho caso base [Tabla 7.1]. Consecuentemente, en esta parte del estudio,  $[v_0]$  y  $[m_{cat}]$  son las variables independientes. Para facilitar la presentación y el análisis de resultados, primeramente se presentan y discuten los efectos que tuvieron el valor de  $[v_0]$  y  $[m_{cat}]$  sobre los parámetros del modelo que están relacionados con las condiciones de transferencia (masa y cantidad de movimiento) que prevalecen en el lecho fluidizado, tales como la altura de lecho fluidizado,  $[H]$ , el diámetro de burbuja,  $[db]$ , y el tiempo de residencia de la corriente que pasa por el reactor,  $[\tau]$ , por ser ellos quienes determinan en buena medida el desarrollo de las reacciones químicas. Una vez establecidas las condiciones del lecho fluidizado, se analiza el comportamiento del reactor en términos de la composición de la corriente que sale del reactor, utilizando para ello algunas de las características de dicha corriente, tales como la concentración de sus componentes  $[C_i]$ , la conversión de metano,  $[X_{CH_4}]$ , y la selectividad hacia etileno,  $[S_{C_2H_4}]$ . Los resultados del modelado matemático del reactor de lecho fluidizado se presentan en forma de gráficas.

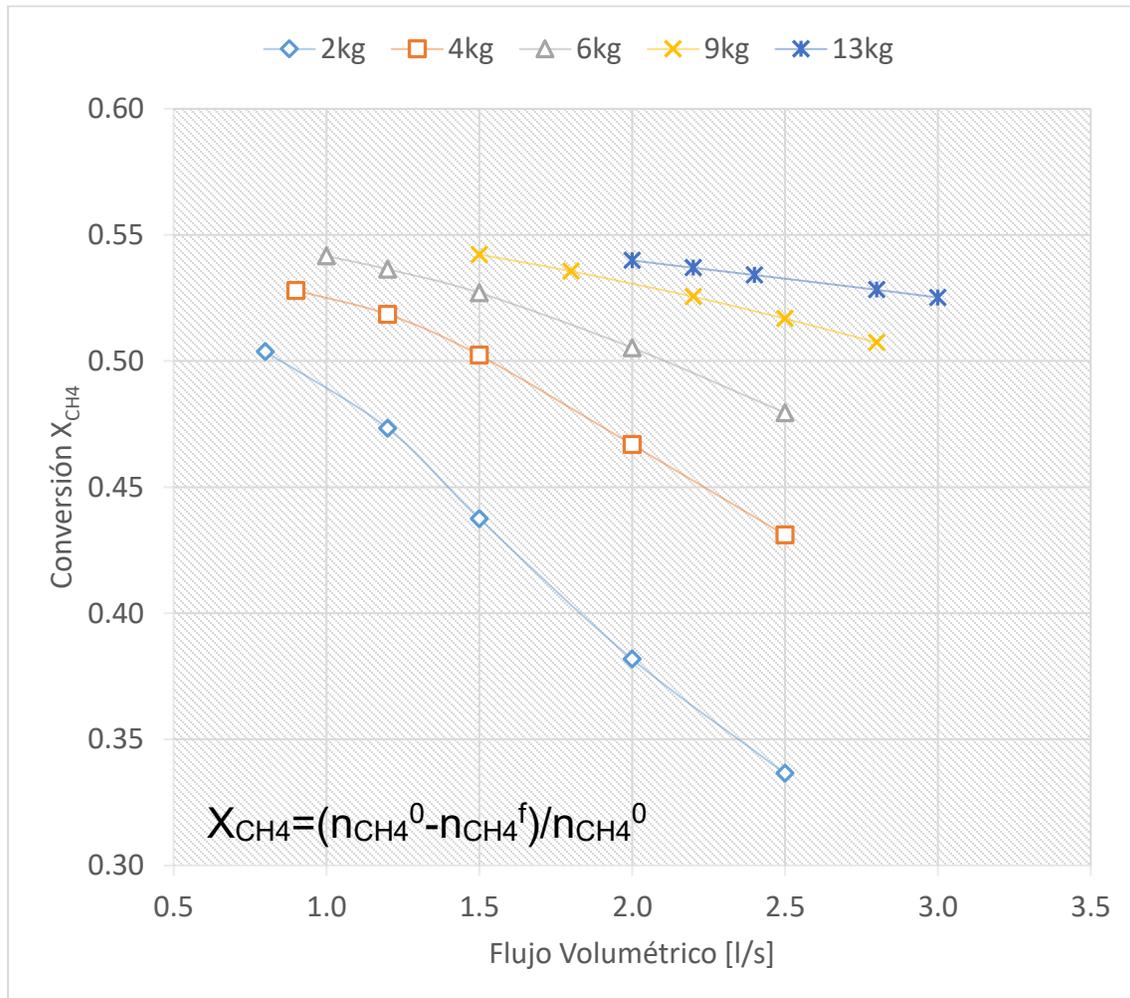
### **7.6.1 Resultados efecto combinado de la variación del flujo volumétrico - cantidad de catalizador.**

Variables Relacionadas:

Flujo Volumétrico  $[v_0]$  vs Cantidad de Catalizador  $[m_{cat}]$  (sobre caso base).

Gráfica 7.6.1

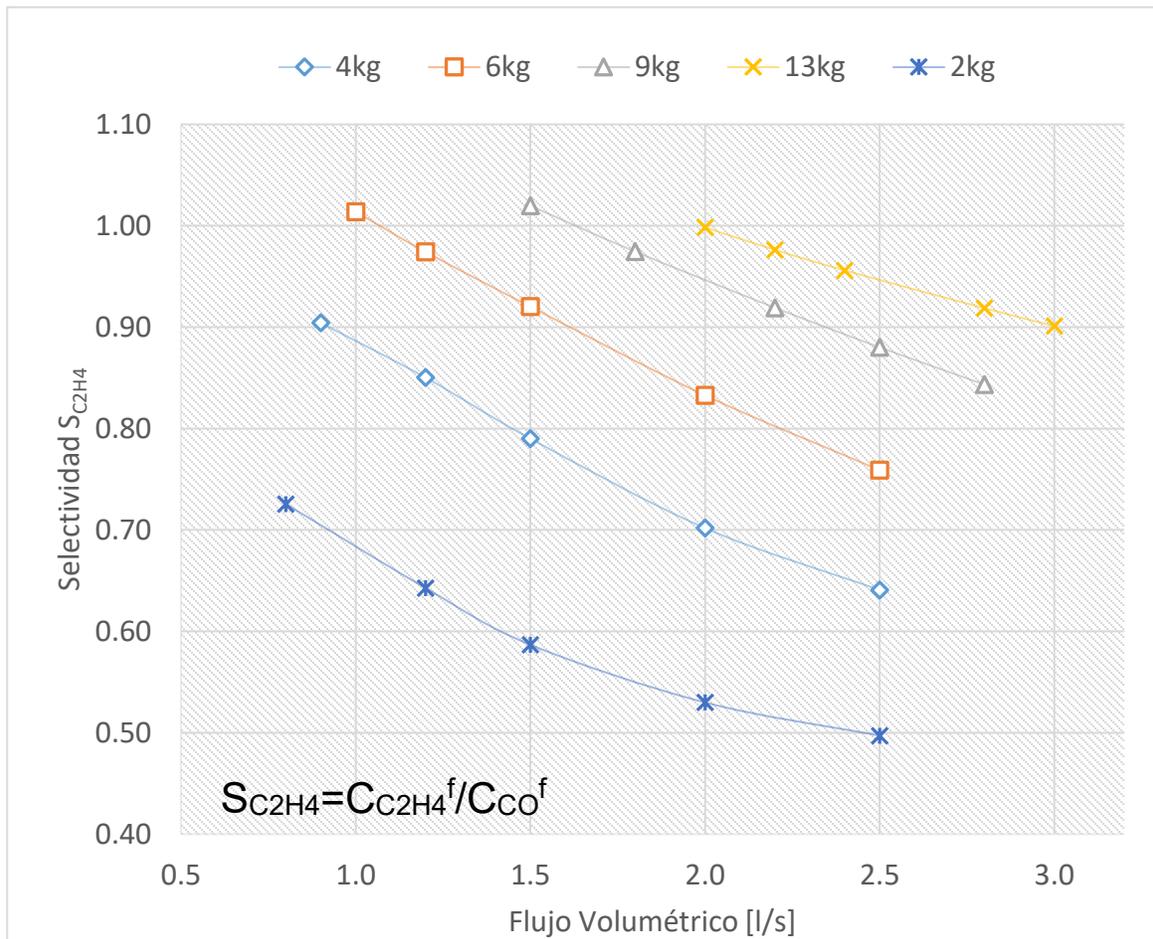
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s], Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Conversión de Metano [ $X_{CH_4}$ ]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para la conversión de metano alcanzada [ $X_{CH_4}$ ] al variar el flujo volumétrico de alimentación [ $v_0$ ] en conjunto con la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una cantidad de catalizador fija [ $m_{cat}$ , kg] como expreso en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado de la conversión [ $X_{CH_4}$ ] para el flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] correspondiente.

Gráfica 7.6.2

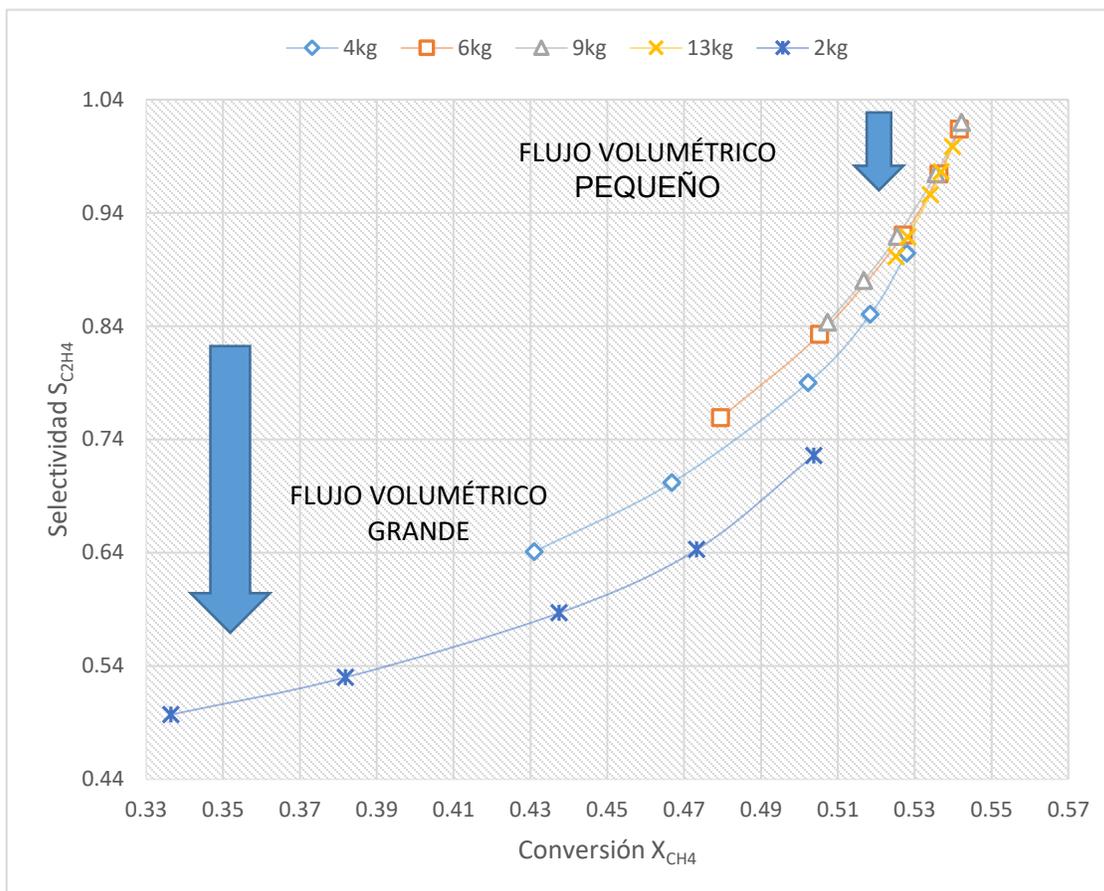
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s], Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para la selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] al variar el flujo volumétrico [ $v_0$ ] de alimentación en conjunto con la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una cantidad de catalizador fija [ $m_{cat}$ , kg] como expreso en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado de la selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] para el flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] correspondiente.

Gráfica 7.6.3

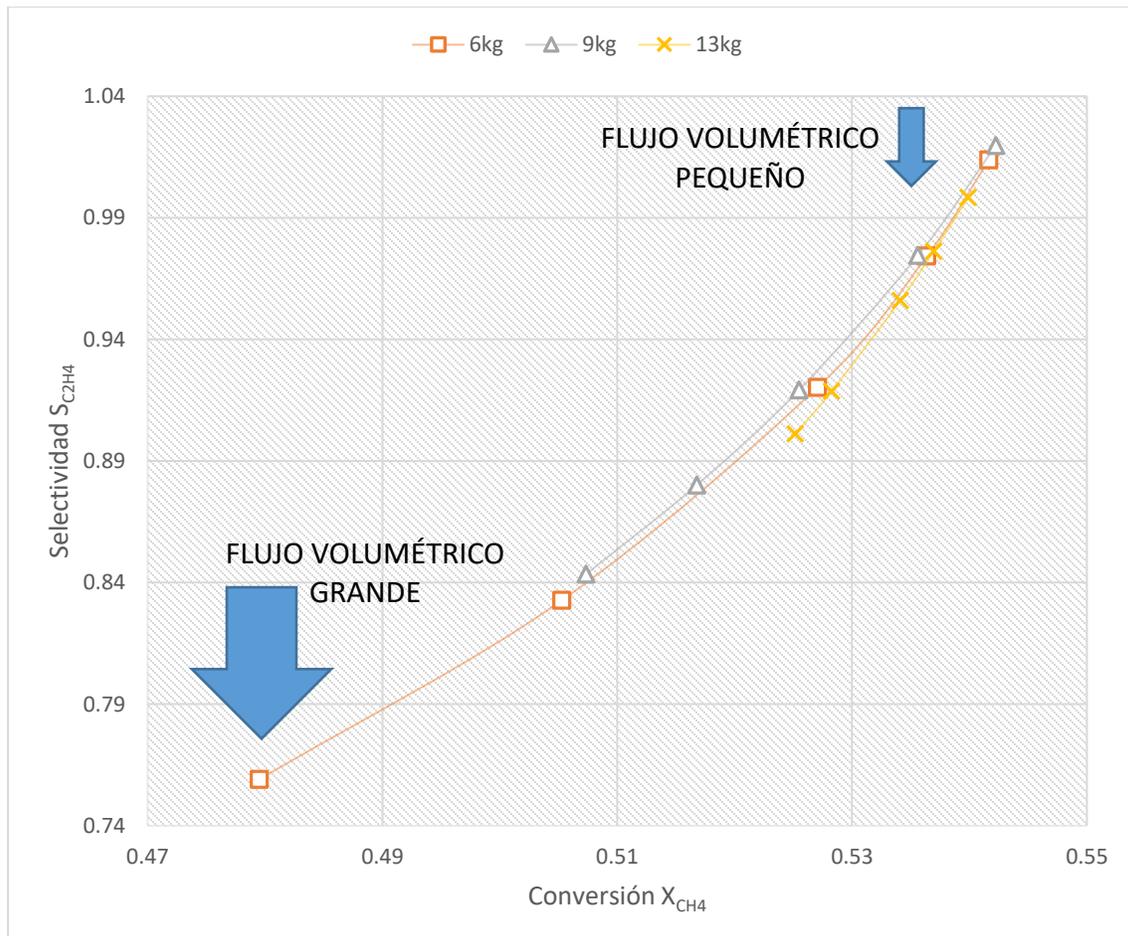
Conversión de Metano [ $X_{CH_4}$ ] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para la relación conversión [ $X_{CH_4}$ ] / selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] al variar el flujo volumétrico de alimentación [ $v_0$ ] en conjunto con la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una cantidad de catalizador fija [ $m_{cat}$ , kg] como expreso en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado de la selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] para cada valor de conversión metano [ $X_{CH_4}$ ] alcanzada.

Gráfica 7.6.4

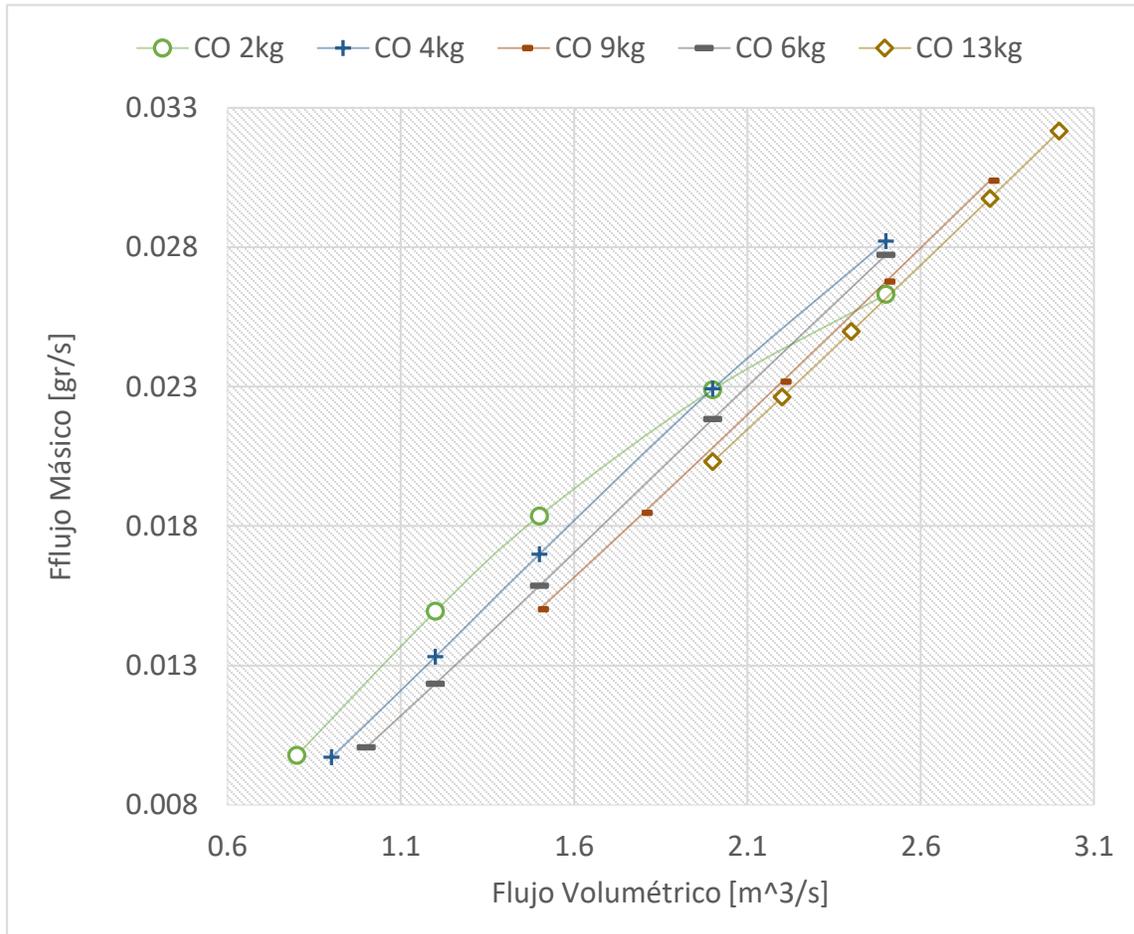
Conversión de Metano [ $X_{CH_4}$ ] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para la relación conversión [ $X_{CH_4}$ ] / selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] al variar el flujo volumétrico de alimentación [ $v_0$ ] en conjunto con la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una cantidad de catalizador fija [ $m_{cat}$ , kg] como expreso en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado de la selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] para cada valor de conversión metano [ $X_{CH_4}$ ] alcanzada.

Gráfica 7.6.5

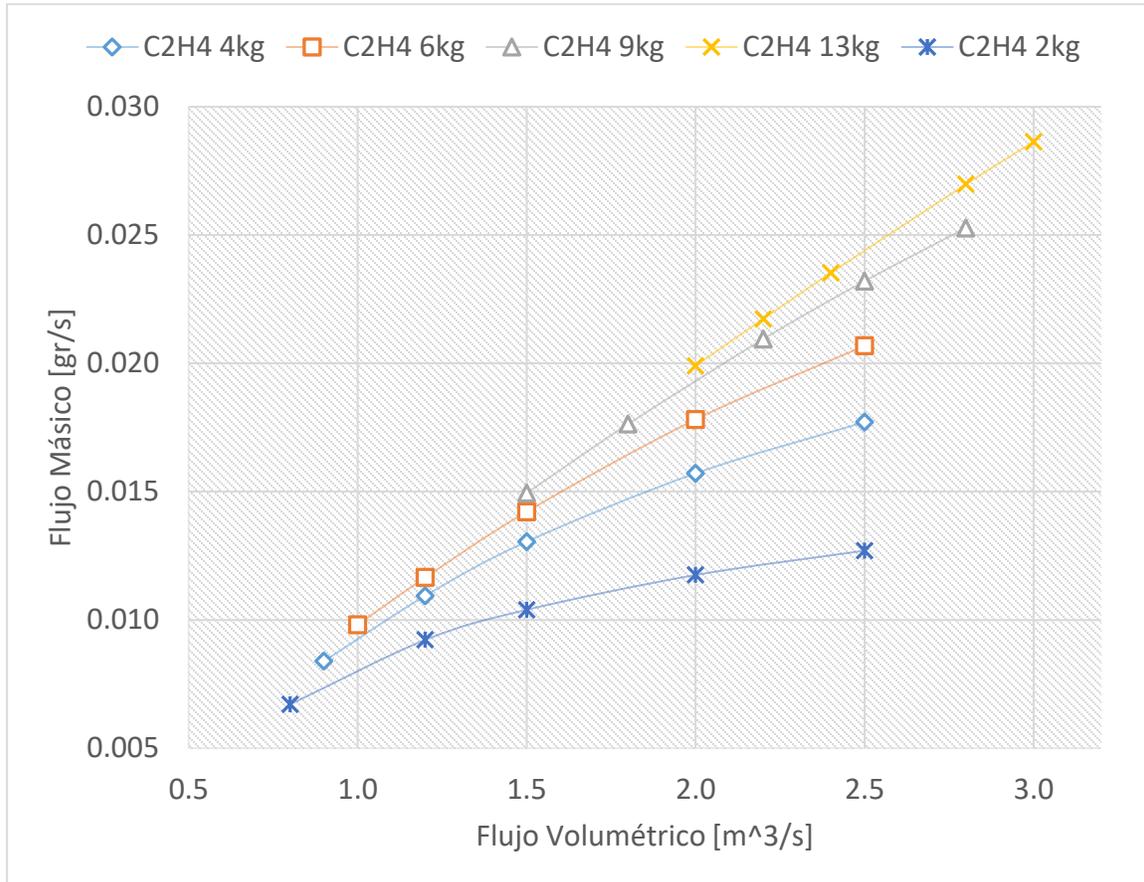
Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s], Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Flujo Másico de CO [ $\dot{m}$ , gr/s]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para flujo másico [ $\dot{m}$ ] de CO alcanzado al final del reactor al variar el flujo volumétrico de alimentación [ $v_0$ ] en conjunto con la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una cantidad de catalizador fija [ $m_{cat}$ , kg] como se expresa en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado del flujo másico de CO [ $\dot{m}$ , gr/s] para cada de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] correspondiente.

Gráfica 7.6.6

Flujo Volumétrico [ $v_0$ , l/s], Cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ , kg] vs Flujo Másico de  $C_2H_4$  [ $\dot{m}$ , gr/s]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para flujo másico [ $\dot{m}$ ] de  $C_2H_4$  alcanzado al final del reactor al variar el flujo volumétrico de alimentación [ $v_0$ ] en conjunto con la cantidad de catalizador [ $m_{cat}$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una cantidad de catalizador fija [ $m_{cat}$ , kg] como se expresa en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado del flujo másico de  $C_2H_4$  [ $\dot{m}$ , gr/s] para cada de flujo volumétrico [ $v_0$ , l/s] correspondiente.

### **7.6.2 Análisis de resultados efecto combinado de la variación del flujo volumétrico - cantidad de catalizador.**

Es necesario hacer notar el hecho de que las gráficas anteriores se obtuvieron a distintos intervalos de flujo volumétrico  $[v_0]$  para cada cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$  fija, nos permitimos explicar entonces que estos fueron los intervalos en los que la secuencia programada en Mathematica tuvo convergencia, en otras palabras, no fue posible obtener resultados dentro de un único intervalo de flujo volumétrico al menos no para el intervalo de estudio elegido. Sí bien se preferiría que el análisis se realizase dentro del intervalo en el que todas las corridas pudieran ser solubles, en este trabajo se prefirió hacerlo sobre todos los intervalos admisibles por la secuencia programada, dado que no tenemos ninguna restricción más que las suposiciones, consideraciones y aproximaciones hechas a lo largo del desarrollo de este trabajo esto nos lleva sólo a considerar la solubilidad y resultados de la secuencia programada en Mathematica en general y sacar el mayor provecho de esta decisión al advertir en qué intervalos y para qué condiciones este modelo será soluble, pudiendo servir como futura referencia y de esta forma abarcar un intervalo más amplio de las soluciones. No obstante, también y como ya mencionado anteriormente la cota inferior y superior de los intervalos estudiados cumplen con que el diámetro de la burbuja  $[d_b]$  sea inferior al diámetro del lecho  $[D_t]$ , esto con el fin de evitar el fenómeno de “slugging” el cual ya se mencionó anteriormente.

Para comenzar a analizar esta propuesta tenemos los resultados de la Gráfica 7.6.2 los cuales expresan como la selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  disminuye conforme se aumenta el flujo volumétrico  $[v_0]$  para todos los valores de cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$  empleados. De forma parecida tenemos por la misma gráfica que para un flujo volumétrico  $[v_0]$  constante, la selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  aumenta en tanto la cantidad de catalizador es mayor; comportamientos ya observados en los tratamientos independientes de cada uno de ellos. Se observa de manera importante que la selectividad alcanza un máximo sobre las sucesiones correspondientes a los: 6kg, 9kg y 13kg de catalizador todos a distintos flujos volumétricos: 1.0, 1.5 y 2.0 (l/s)

respectivamente y de igual valor para la selectividad. La elección es entonces obvia y preferimos el punto donde la cantidad de catalizador es menor (6kg) y el flujo volumétrico también (1.0L/s) expresamente no ha necesidad de disponer de más catalizador ni de aumentar el flujo volumétrico si se obtendrá el mismo resultado.

Retomando el análisis y de forma análoga a la selectividad tenemos que por la Gráfica 7.6.1 la conversión de metano  $[X_{CH_4}]$  alcanzada disminuye para flujos volumétricos altos y aumenta en tanto aumenta la cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$  para un valor de flujo volumétrico  $[v_0]$  constante. Se observa de manera importante que la conversión de metano  $[X_{CH_4}]$  alcanza un máximo sobre las sucesiones correspondientes a los: 6kg, 9kg y 13kg de catalizador, todos a distintos flujos: 1.0, 1.5 y 2.0 (L/s) respectivamente, pero de igual valor para la conversión.

Es razonable decir entonces que y bajo las consideraciones ya expresas anteriormente el punto donde mejor resultado cuantitativamente hablando obtendremos mejores posibilidades para nuestro producto de interés (etileno) es operando con 6kg de catalizador y a 1.0L/s de flujo volumétrico, centrándonos solo en estos dos factores y en otras palabras podemos decir que en este punto es que se alcanza la mayor conversión de metano  $[X_{CH_4}]$  y simultáneamente un valor máximo en la selectividad hacia etileno  $[S_{C_2H_4}]$ . Es decir: es el punto donde se convierte la mayor cantidad de metano posible a etileno por arriba del producto posterior indeseado "CO". "Si bien el valor de la selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  no decae de forma tal como en el caso en el que solo se varió el flujo volumétrico  $[v_0]$  tampoco aumenta como en el caso en el que solo se varió la cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$  dando como resultado un comportamiento compensado que se aprecia lineal dentro del intervalo de flujo seleccionado para cada cantidad de catalizador fija."

Añadimos también que este resultado está de acuerdo con lo analizado en las secciones dedicadas al estudio de los efectos de variaciones independientes, dónde está visto que por parte de la hidrodinámica del reactor se prefieren flujos pequeños para una cantidad de catalizador fija esto con el fin de tener diámetros pequeños de burbuja que favorezcan el intercambio de reactivos entre fases del lecho.

Nuevamente y para concluir la variación simultánea del flujo volumétrico de alimentación  $[v_0]$  y la cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$  permiten modificar el valor de la conversión  $[X_{CH_4}]$  y selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  obtenidos y que el punto donde estas dos cantidades son mayores es para una cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$  igual a 6kg y 1L/s de flujo volumétrico  $[v_0]$  dentro del intervalo de estudio.

## **7.7 Efecto combinado de la variación de la temperatura – relación molar de alimentación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sobre el caso base (Efecto 6).**

A continuación, se analiza el comportamiento que tuvo el reactor al cambiar la temperatura de la corriente de alimentación  $[T]$  y la relación molar de alimentación  $[CH_4/O_2]$  de manera simultánea. Como se explicó, se tomaron como referencia las condiciones de operación del reactor en el caso base [Sección 7.1]; se varió sistemáticamente el valor de estos dos parámetros manteniendo constantes los demás de dicho caso base [Tabla 7.1]. Consecuentemente, en esta parte del estudio,  $[T]$  y  $[CH_4/O_2]$  son las variables independientes. Para facilitar la presentación y el análisis de resultados, primeramente se presentan y discuten los efectos que tuvieron el valor de  $[T]$  y  $[CH_4/O_2]$  sobre los parámetros del modelo que están relacionados con las condiciones de transferencia (masa y cantidad de movimiento) que prevalecen en el lecho fluidizado, tales como la altura de lecho fluidizado,  $[H]$ , el diámetro de burbuja,  $[d_b]$ , y el tiempo de residencia de la corriente que pasa por el reactor,  $[\tau]$ , por ser ellos quienes determinan en buena medida el desarrollo de las reacciones químicas. Una vez establecidas las condiciones del lecho fluidizado, se analiza el comportamiento del reactor en términos de la composición de la corriente que sale del reactor, utilizando para ello algunas de las características de dicha corriente, tales como la concentración de sus componentes  $[C_i]$ , la conversión de metano,  $[X_{CH_4}]$ , y la selectividad hacia etileno,  $[S_{C_2H_4}]$ . Los resultados del modelado matemático del reactor de lecho fluidizado se presentan en forma de gráficas.

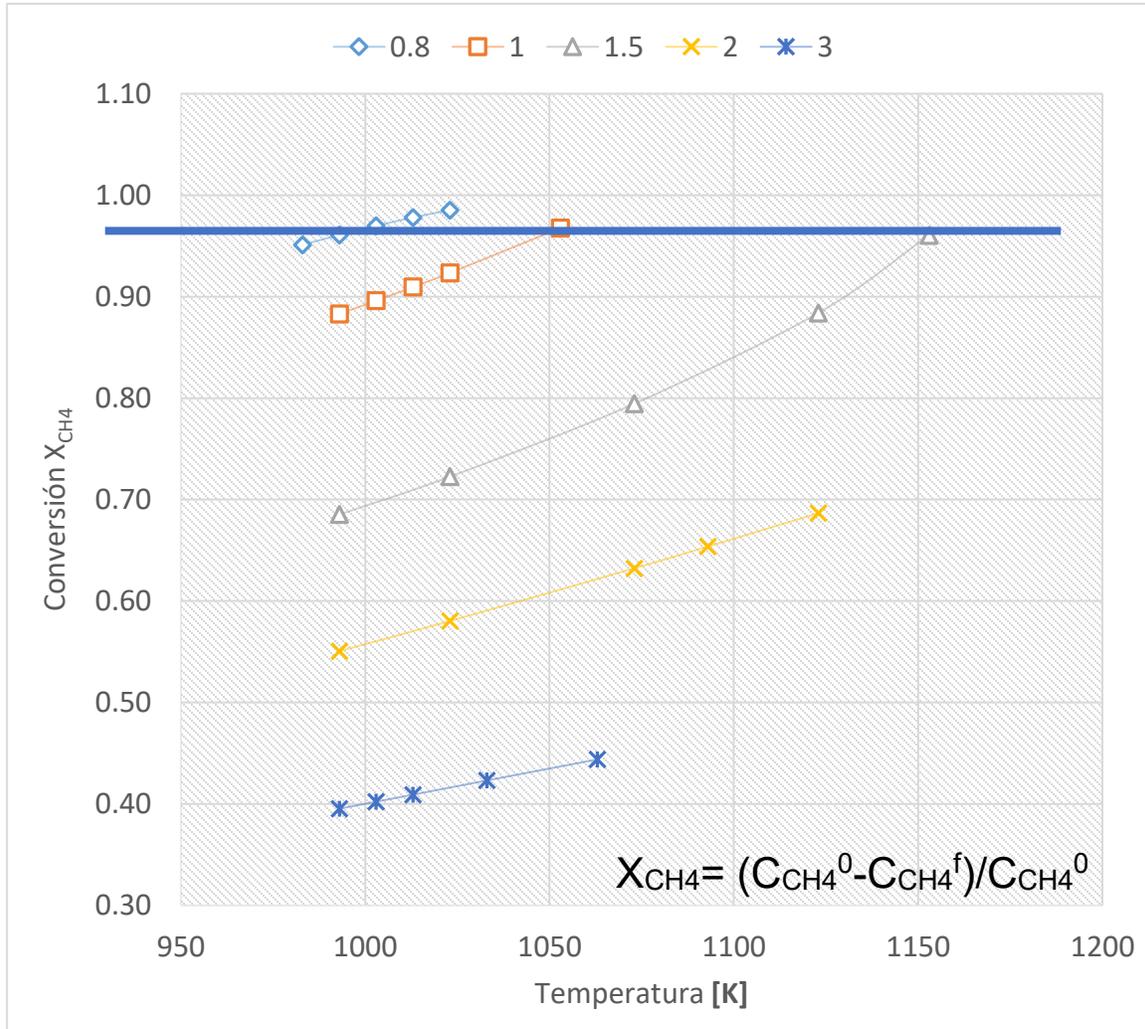
### **7.7.1 Resultados del efecto combinado de la variación de la temperatura – relación de alimentación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sobre caso base.**

Variables Relacionadas:

Relación Molar de Alimentación  $[CH_4/O_2]$  vs Temperatura  $[T]$

Gráfica 7.7.1

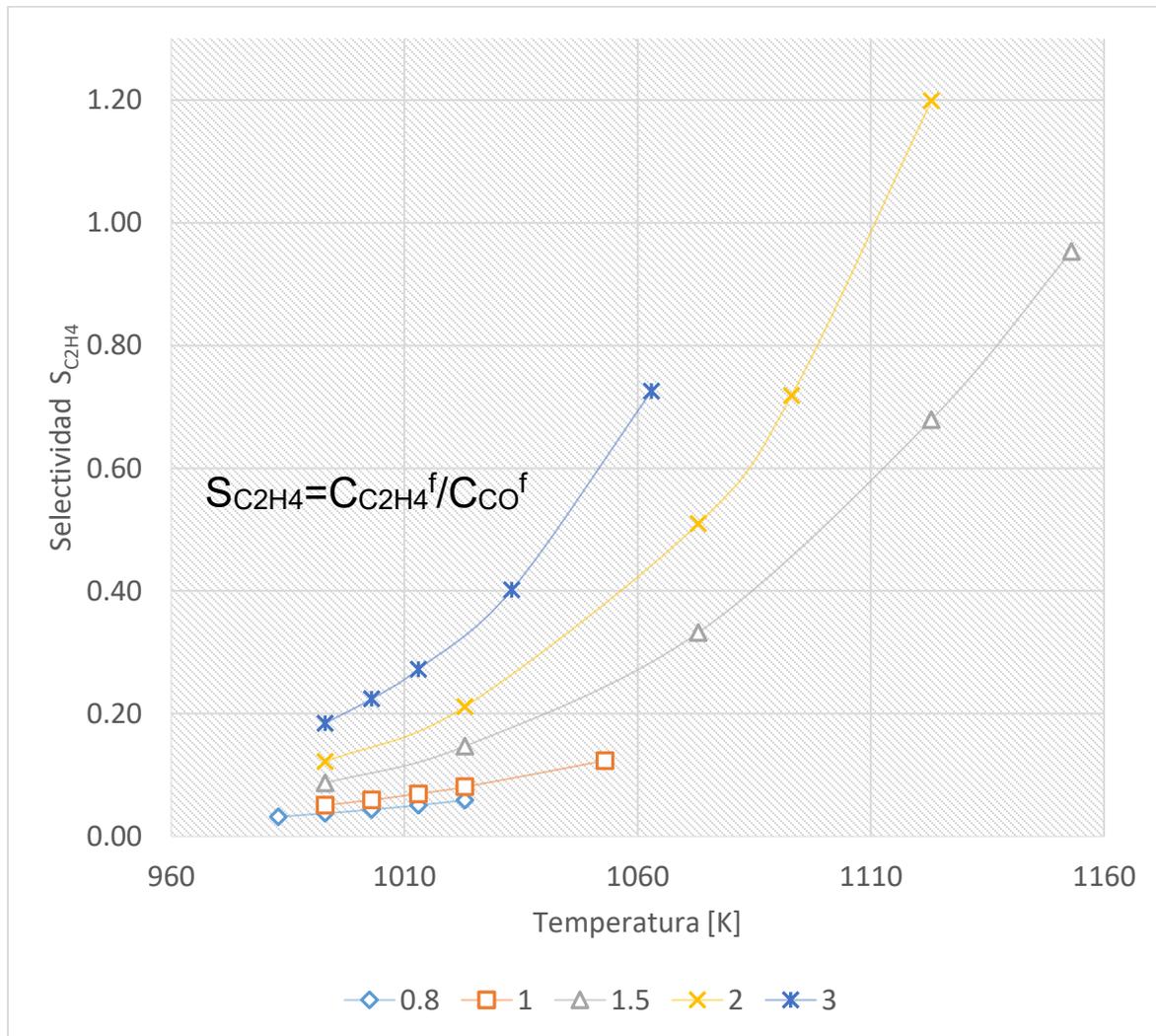
Temperatura [T, K], Relación Molar de Alimentación [CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>] vs Conversión de Metano [X<sub>CH<sub>4</sub></sub>]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para la conversión [ $X_{CH_4}$ ] al variar la temperatura en conjunto con la relación molar de alimentación [ $CH_4/O_2$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una relación de alimentación fija como expreso en el código de marcadores. Así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado de la conversión [ $X_{CH_4}$ ] para la temperatura [T, K] correspondiente.

Gráfica 7.7.2

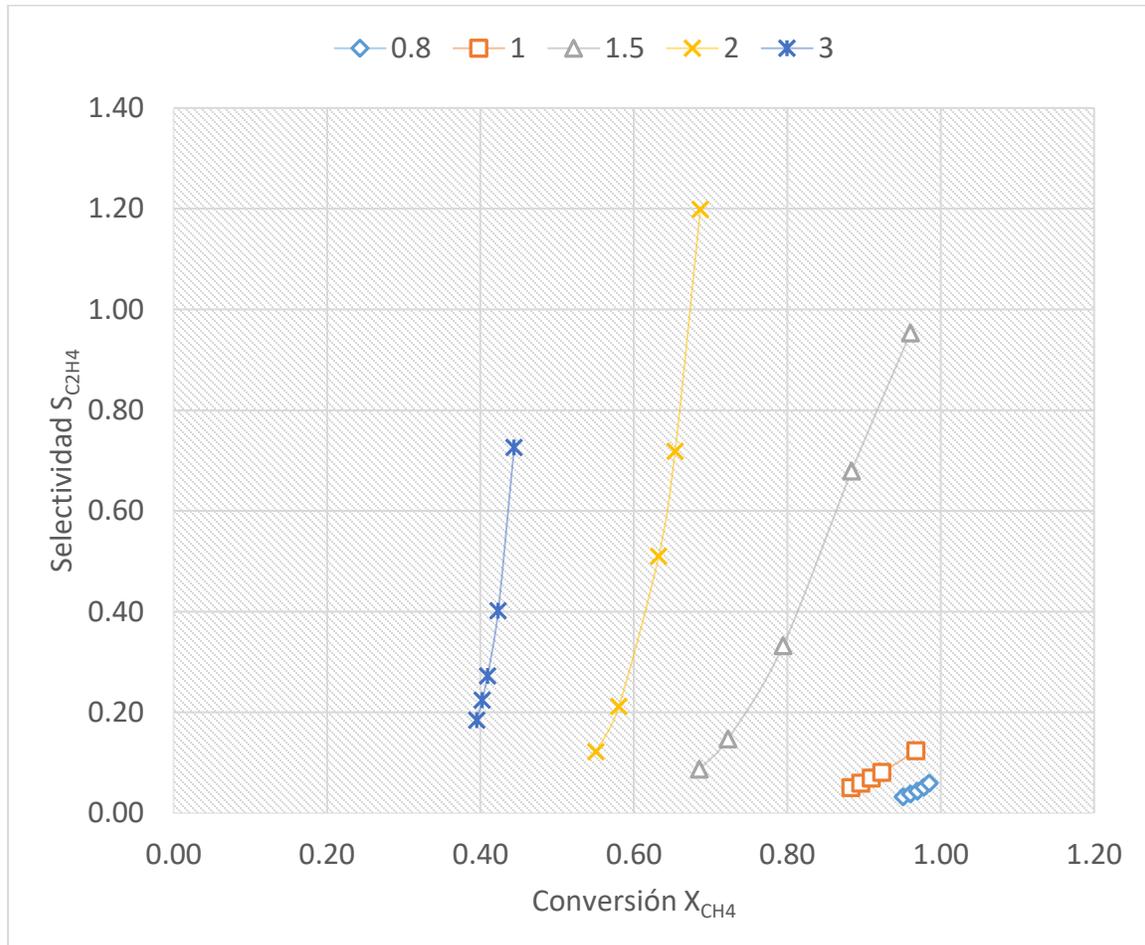
Temperatura [T, K], Relación Molar de Alimentación [CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>] vs Selectividad [S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para la selectividad al variar la temperatura en conjunto con la relación molar de alimentación [CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>]. cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una relación de alimentación fija como expreso en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado de la selectividad [S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>] para la temperatura [T, K] correspondiente.

Gráfica 7.7.3

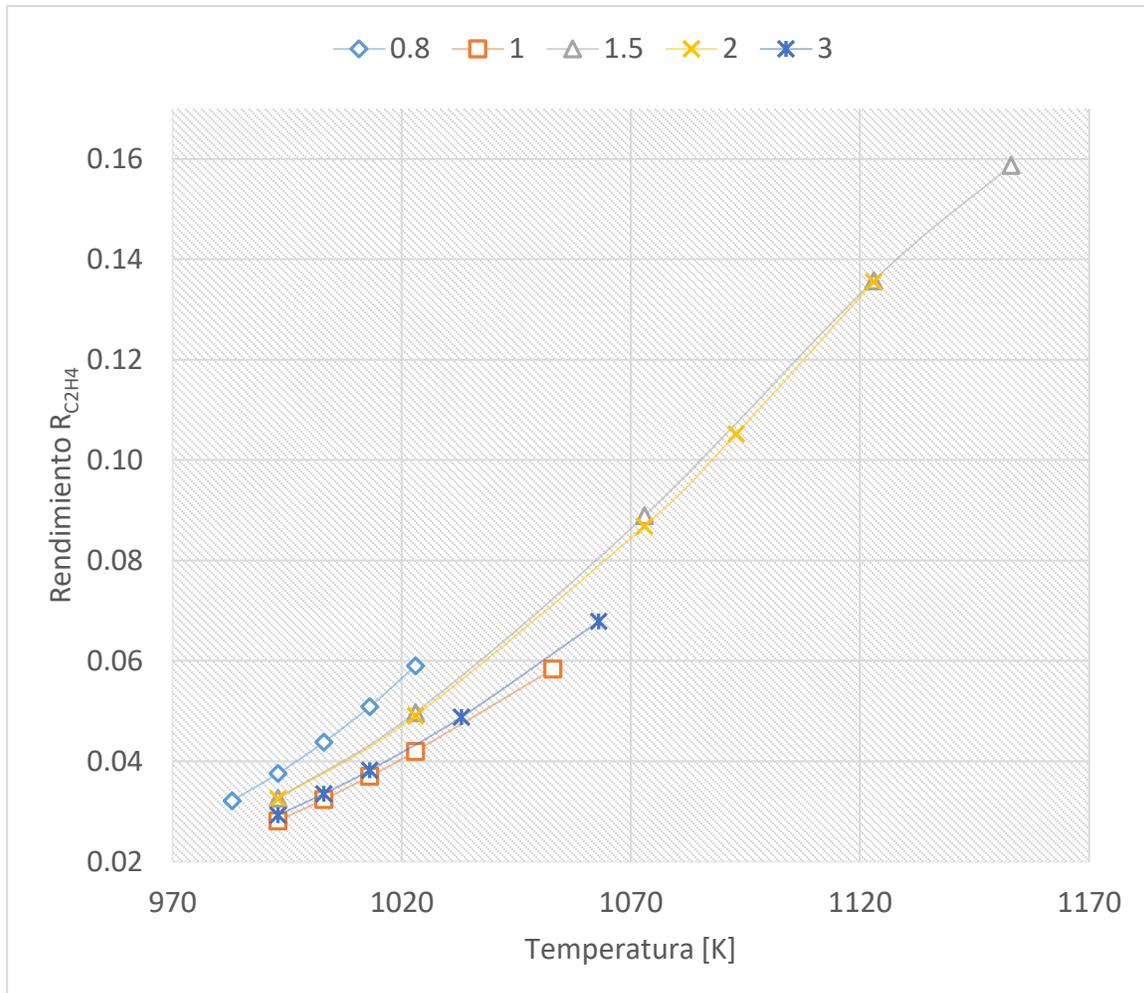
Conversión de Metano [ $X_{CH_4}$ ] vs Selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ]



Representación gráfica de los resultados obtenidos para la relación conversión [ $X_{CH_4}$ ] – selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] al variar la temperatura [T] en conjunto con la relación de alimentación molar [ $CH_4/O_2$ ]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una relación de alimentación fija como expreso en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado de la selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] para cada valor de la conversión de metano [ $X_{CH_4}$ ] alcanzado correspondiente.

Gráfica 7.7.4

Temperatura [T, K], Relación de Alimentación [CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>] vs Rendimiento [R<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]</sub>



Representación gráfica de los resultados obtenidos para el rendimiento [R<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]</sub>

 al variar la temperatura [T] en conjunto con la relación molar de alimentación [CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>]. Cada sucesión representada por un marcador diferente fue calculada a una relación de alimentación fija como expreso en el código de marcadores, así mismo cada punto en determinada sucesión representa el valor calculado del rendimiento [R<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] para la temperatura [T, K] correspondiente en el eje de las abscisas.</sub>

### **7.7.2 Análisis de resultados del efecto combinado de la variación de la temperatura – relación molar de alimentación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sobre caso base.**

Para este análisis y de nuevo como en los anteriores buscamos que la conversión [ $X_{CH_4}$ ] y la selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ] sean máximas en primera instancia, tenemos que por la Gráfica 7.7.1 en la cual se representan las conversiones alcanzadas y en general estas aumentan a temperaturas altas para cada valor de relación molar de alimentación, de nueva cuenta se puede apreciar que el intervalo de temperaturas para cada relación de alimentación no es el mismo y de forma análoga este detalle ya se discutió en la sección anterior, que para ser breves estos fueron los intervalos en los que se logró convergencia en la secuencia programada en Mathematica. Retomando el análisis, hay dos valores de relación molar de alimentación que nos interesan, a saber: 1.5 y 2, para los cuales la conversión de metano es visiblemente mayor sobre los valores restantes. Por otro lado de la Gráfica 7.7.2 inspeccionaremos el valor de la selectividad para cada uno de los valores de alimentación, nuevamente se observa que el máximo valor de selectividad se encuentra a temperaturas altas y para las relaciones molares de alimentación 1.5 y 2 sabiendo esto y analizando esta vez la Gráfica 7.7.3 la cual relaciona simultáneamente la conversión [ $X_{CH_4}$ ] y la selectividad [ $S_{C_2H_4}$ ], el punto de operación en el que se prefiere operar es aquel en el que la selectividad y conversión sean de ser posible, ambas máximas esto nos lleva a buscar un punto entre los valores de 1.5 y 2 para la relación molar de alimentación y sus respectivas temperaturas. Si bien no es posible determinar tan solo con esto un punto donde ambas sean cantidades obtengan valores grandes recurriremos a la Gráfica 7.7.4 la cual nos muestra la relación de temperatura [T] y relación molar de alimentación metano-oxígeno con el rendimiento podemos observar que el rendimiento máximo se encuentra dentro del mismo intervalo antes resuelto lo cual afianza la predicción hecha.

## 7.8 Resultados finales.

En este punto se procede a evaluar los puntos intermedios antes mencionados, sobre el modelo junto con el resultado de flujo volumétrico y cantidad de catalizador obtenidos en el análisis anterior. Los puntos a evaluar son:

	<b>Cota inferior</b>	<b>Punto medio</b>	<b>Cota superior</b>
Temperatura (K)	1123	1139	1155
Relación molar de alimentación	2	1.75	1.5

## Resultados para cota inferior:

### Condiciones de Operación:

- Temperatura: 1123 K (°C)
- Presión: 101325 Pa (1 atm)
- Flujo Volumétrico: 0.001 m<sup>3</sup>/s (1 l/s)
- Velocidad de Fluidización: 0.1 m/s (10 cm/s)
- Catalizador: 6 kg
- Relación molar Metano/Oxígeno: 2
- Diámetro del Tubo: 0.114 m (11.4 cm)
- Altura del Lecho: 0.55 m (55.0 cm)

### Tabla de concentraciones:

<b>Entrada</b>	<b>Salida</b>
Metano: 3.10	Metano: 0.97
	Etileno: 0.42
	CO: 0.35
	CO <sub>2</sub> : 0.39
	*mol/m <sup>3</sup>

Selectividad,  $[S_{C_2H_4}] = 1.2$

Rendimiento,  $[R_{C_2H_4}] = 0.135$

Conversión,  $[X_{CH_4}] = 70\%$

## Resultados para punto medio:

### Condiciones de Operación:

- Temperatura: 1139k (°c)
- Presión: 101325 pa (1 atm)
- Flujo Volumétrico: 0.001 m<sup>3</sup>/s (1 l/s)
- Velocidad de Fluidización: 0.1 m/s (10 cm/s)
- Catalizador: 6 kg
- Relación Molar Metano/Oxígeno: 1.75
- Diámetro del Tubo: 0.114 m (11.4 cm)
- Altura del Lecho: 0.55 m (55.0 cm)

### Tabla de concentraciones:

<b>Entrada</b>	<b>Salida</b>
Metano: 2.7	Metano: 0.56
	Etileno: 0.43
	CO: 0.36
	CO <sub>2</sub> : 0.39

\*mol/m<sup>3</sup>

Selectividad, [S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>] = 1.19

Rendimiento, [R<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>] = 0.160

Conversión, [X<sub>CH<sub>4</sub></sub>] = 70%

## Resultados para cota superior:

### Condiciones de Operación:

- Temperatura: 1155k (°c)
- Presión: 101325 pa (1 atm)
- Flujo Volumétrico: 0.001 m<sup>3</sup>/s (1 l/s)
- Velocidad de Fluidización: 0.1 m/s (10 cm/s)
- Catalizador: 6 kg
- Relación mol metano/oxígeno: 1.5
- Diámetro del tubo: 0.114 m (11.4 cm)
- Altura del Lecho: 0.55 m (55.0 cm)

### Tabla de concentraciones:

<b>Entrada</b>	<b>Salida</b>
Metano: 2.43	Metano: 0.079
	Etileno: 0.39
	CO: 0.40
	CO <sub>2</sub> : 0.38

\*mol/m<sup>3</sup>

Selectividad, [S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>]= 0.98

Rendimiento, [R<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>]= 0.160

Conversión, [X<sub>CH<sub>4</sub></sub>]= 96%

Analizando los tres casos anteriores podemos decir que los resultados son bastante ajustados, siendo para el punto medio los valores más equilibrados (considerando sólo los valores de conversión  $[X_{CH_4}]$  y selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  altas) los cuales en definitiva son los valores y las condiciones que nos permitirán tener un mejor punto de operación y bajo las consideraciones hechas, un mayor rendimiento de nuestro reactor, que en comparación con el caso base las mejoras sobre selectividad rendimiento y conversión son mucho mejores. Llevándonos así a concluir que modificando los valores de las variables seleccionadas podemos obtener nuevos y mejores valores para las cantidades conversión  $[X_{CH_4}]$  y selectividad  $[S_{C_2H_4}]$

<b>Caso base:</b>	<b>Caso optimizado:</b>																								
<p>Condiciones de Operación:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura: 1093k (°C)</li> <li>• Presión: 101325 Pa (1 atm)</li> <li>• Flujo Volumétrico: 0.0035 m<sup>3</sup>/s (3.5 l/s)</li> <li>• Velocidad de Fluidización: 0.34 m/s (34 cm/s)</li> <li>• Catalizador: 4 kg</li> <li>• Relación Molar Metano/Oxígeno: 2.5</li> <li>• Diámetro del Tubo: 0.114 m (11.4 cm)</li> <li>• Altura del Lecho: 0.51 m (51.0 cm)</li> </ul> <p>Tabla de concentraciones:</p> <table border="1" data-bbox="259 1230 753 1537"> <thead> <tr> <th>Entrada</th> <th>Salida</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Metano: 3.71</td> <td>Metano: 2.34</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Etileno: 0.21</td> </tr> <tr> <td></td> <td>CO: 0.38</td> </tr> <tr> <td></td> <td>CO<sub>2</sub>: 0.29</td> </tr> <tr> <td></td> <td>*mol/m<sup>3</sup></td> </tr> </tbody> </table> <p>Selectividad, <math>[S_{C_2H_4}] = 0.57</math></p> <p>Rendimiento, <math>[R_{C_2H_4}] = 0.06</math></p> <p>Conversión, <math>[X_{CH_4}] = 37\%</math></p>	Entrada	Salida	Metano: 3.71	Metano: 2.34		Etileno: 0.21		CO: 0.38		CO <sub>2</sub> : 0.29		*mol/m <sup>3</sup>	<p>Condiciones de Operación:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura: 1139k (°C)</li> <li>• Presión: 101325 Pa (1 atm)</li> <li>• Flujo Volumétrico: 0.001 m<sup>3</sup>/s (1 l/s)</li> <li>• Velocidad de Fluidización: 0.1 m/s (10 cm/s)</li> <li>• Catalizador: 6 kg</li> <li>• Relación Molar Metano/Oxígeno: 1.75</li> <li>• Diámetro del Tubo: 0.114 m (11.4 cm)</li> <li>• Altura del Lecho: 0.55 m (55.0 cm)</li> </ul> <p>Tabla de concentraciones:</p> <table border="1" data-bbox="902 1230 1360 1537"> <thead> <tr> <th>Entrada</th> <th>Salida</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Metano: 2.7</td> <td>Metano: 0.56</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Etileno: 0.43</td> </tr> <tr> <td></td> <td>CO: 0.36</td> </tr> <tr> <td></td> <td>CO<sub>2</sub>: 0.39</td> </tr> <tr> <td></td> <td>*mol/m<sup>3</sup></td> </tr> </tbody> </table> <p>Selectividad, <math>[S_{C_2H_4}] = 1.19</math></p> <p>Rendimiento, <math>[R_{C_2H_4}] = 0.160</math></p> <p>Conversión, <math>[X_{CH_4}] = 70\%</math></p>	Entrada	Salida	Metano: 2.7	Metano: 0.56		Etileno: 0.43		CO: 0.36		CO <sub>2</sub> : 0.39		*mol/m <sup>3</sup>
Entrada	Salida																								
Metano: 3.71	Metano: 2.34																								
	Etileno: 0.21																								
	CO: 0.38																								
	CO <sub>2</sub> : 0.29																								
	*mol/m <sup>3</sup>																								
Entrada	Salida																								
Metano: 2.7	Metano: 0.56																								
	Etileno: 0.43																								
	CO: 0.36																								
	CO <sub>2</sub> : 0.39																								
	*mol/m <sup>3</sup>																								

---

# **CAPÍTULO 8**

## **CONCLUSIONES**

---

---

---

---

---

## 8. CONCLUSIONES.

### 8.1 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS ADICIONALES.

De forma breve concluimos que: se pudo simular un reactor de lecho fluidizado utilizando el modelo de Kunni-Levenspiel y reproducir la reacción de acoplamiento oxidativo de metano (OCM), vía su solución numérica utilizando Wolfram Mathematica, que a través de la variación hecha de cuatro parámetros que son: **flujo volumétrico de alimentación  $[v_0]$ , cantidad de catalizador  $[m_{cat}]$ , temperatura de operación  $[T]$  y la relación molar de alimentación  $[CH_4/O_2]$**  se pueden modificar los valores obtenidos de **conversión  $[X_{CH_4}]$  y selectividad  $[S_{C_2H_4}]$** .

Adicionalmente se tiene que un posible punto de operación para el que se observó notables mejoras en cuanto a conversión  $[X_{CH_4}]$  y selectividad  $[S_{C_2H_4}]$  sobre el caso de estudio base dentro de los intervalos de estudio es el siguiente:

#### ***Condiciones de Operación:***

*Temperatura: 1139k (°C)*

*Presión: 101325 Pa (1 atm)*

*Flujo Volumétrico: 0.001 m<sup>3</sup>/s (1 l/s)*

*Velocidad de Fluidización: 0.1 m/s (10 cm/s)*

*Catalizador: 6 kg*

*Relación Molar Metano/Oxígeno: 1.75*

*Díámetro del Tubo: 0.114 m (11.4 cm)*

*Altura del Lecho: 0.55 m (55.0 cm)*

---

---

## 8.2 COMENTARIOS ADICIONALES.

Si bien el trabajo anterior es una buena aproximación ésta puede refinarse y adaptarse según las exigencias o rigor dados. Se presentó en este trabajo un enfoque creativo que intenta simplificar y aproximar de forma adecuada el sistema de un reactor de lecho fluidizado y la reacción de acoplamiento oxidativo de metano “OCM” para entender la fenomenología elemental implicada y obtener resultados coherentes entre el modelo matemático/físico y la dinámica real del sistema. Un elemento crucial e importante para el desarrollo de este trabajo fue la herramienta de cómputo Mathematica utilizada para obtener las soluciones del modelo matemático empleado y demostrar que eligiendo ciertas variables se puede modificar el valor de la conversión y selectividad en este sistema de reacción. Si bien hoy día existen y se han desarrollado tecnologías y técnicas que permiten obtener soluciones más realistas éstas están basadas en elementos y fenómenos básicos como el modelo que se utilizó, siendo cuestión de tiempo, recursos y escrutinio lo determinante para requerir un tipo de análisis u otro. Este tipo de herramientas aumentan el poder de cálculo integrando de forma más fácil los fenómenos o matemáticas que se consideren pertinentes al problema, hecho que se cumplió en este trabajo con el software Mathematica. Esto nos lleva a ponderar este trabajo y a exaltarlo por la metodología diseñada la cual desde el inicio pretendió aplicar los recursos y teoría disponibles de forma adecuada con un enfoque práctico.

Más aún, este análisis abre las puertas hacia la mejora de este trabajo, a través de la investigación e implementación de técnicas que suplan las consideraciones o simplificaciones aquí tomadas de modo tal que este cuente con mayor detalle soportándose en el estudio fenomenológico básico aquí hecho. Un paso posterior pertinente podría ser integrar la reacción en fase gas aplicado a un modelo a tres dimensiones que implemente la transferencia de las tres cantidades fundamentales (masa, momento, energía) de forma integral bajo un enfoque de CDF (computer

fluid dynamics) por ejemplo soportados por técnicas de discretización del modelo matemático como el método del elemento finito para su solución numérica vía software etc. Siendo el fin encontrar una solución viable y fiel a la idea de este trabajo: la aplicación de la técnica a el aprovechamiento responsable de los recursos y la transformación de estos en productos químicos de mayor valor para el beneficio humano como en la reacción de oxidación acoplada de metano (OCM) estudiada en este trabajo para la conversión de metano en etileno: producto de extremo valor en la industria química.

---

# 9

## APÉNDICES

---

---

---

---

---

## 9. APÉNDICES

### 9.1 Apéndice A: *Difusividad.*

En gases, la difusividad aumenta con la temperatura, y disminuye al aumentar la presión, también disminuye al aumentar el peso molecular. En un gas a baja presión, la difusividad es independiente de la concentración, por lo que se cumple que  $D_{AB}=D_{BA}$ . Para nuestros fines utilizaremos como una aproximación el modelo de difusividad en fase gaseosa a baja presión a saber: el modelo cinético de Chapman Eskong.

$$D_{AB} = \frac{0.002662T^{1.5}}{PM_{AB}^{0.5}\sigma_{AB}^2\Omega_D}$$

Dónde:

$D_{AB}$  = Difusividad de A en B (cm<sup>2</sup>/s)

P = Presión (bar)

M = Media armónica de pesos moleculares [g/mol]

$\sigma_{AB}$  = Diámetro de colisión

$\Omega_D$  = Integral de colisión

T = Temperatura [K]

El modelo anterior se basa en el modelo de Lennard-Jones para la energía potencial de interacción ( $\varphi_{AB}$ ) entre una molécula A y una molécula B:

$$\varphi_{AB}(r) = 4\varepsilon_{AB} \left[ \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right]$$

Donde  $\varepsilon_{AB}$  (energía característica, que se suele usar dividida entre la constante de Boltzmann  $\kappa$ ) y  $\sigma_{AB}$  (diámetro de colisión) son parámetros que dependen de las moléculas que interactúan y se obtienen a partir de los valores de las sustancias puras:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{\kappa^2}\right)^{0.5}$$

$\sigma$  y  $\varepsilon/\kappa$  son valores reportados y se recomienda que vengan de la misma fuente bibliográfica. La integral de colisión  $\Omega_D$  (Tabla 1.1) se puede consultar tabulada en función de la temperatura adimensional  $T^*$ , definida como:

$$T^* = \frac{\kappa T}{\varepsilon_{AB}}$$

**Integral de colisión (Lennard-Jones)**

$T^*$	$\Omega_{\mu}=\Omega_k$	$\Omega_{\sigma}$	$T^*$	$\Omega_{\mu}=\Omega_k$	$\Omega_{\sigma}$	$T^*$	$\Omega_{\mu}=\Omega_k$	$\Omega_{\sigma}$
0.25	3.0353	2.8611	1.65	1.2633	1.1544	4.1	0.9637	0.8801
0.30	2.8458	2.6502	1.70	1.2486	1.1412	4.2	0.9587	0.8753
0.35	2.6791	2.4705	1.75	1.2347	1.1287	4.3	0.9539	0.8708
0.40	2.5316	2.3164	1.80	1.2216	1.1168	4.4	0.9493	0.8664
0.45	2.4003	2.1832	1.85	1.2092	1.1056	4.5	0.9448	0.8622
0.50	2.2831	2.0675	1.90	1.1975	1.0950	4.6	0.9406	0.8581
0.55	2.1781	1.9664	1.95	1.1865	1.0849	4.7	0.9365	0.8541
0.60	2.0839	1.8776	2.00	1.1760	1.0754	4.8	0.9326	0.8503
0.65	1.9991	1.7993	2.1	1.1565	1.0576	4.9	0.9288	0.8467
0.70	1.9226	1.7299	2.2	1.1388	1.0413	5.0	0.9252	0.8431
0.75	1.8535	1.6680	2.3	1.1227	1.0265	6.0	0.8948	0.8128
0.80	1.7909	1.6127	2.4	1.1079	1.0129	7.0	0.8719	0.7895
0.85	1.7341	1.5630	2.5	1.0943	1.0004	8.0	0.8535	0.7707
0.90	1.6825	1.5181	2.6	1.0817	0.9888	9.0	0.8382	0.7551
0.95	1.6354	1.4774	2.7	1.0700	0.9781	10	0.8249	0.7419
1.00	1.5925	1.4405	2.8	1.0591	0.9681	12	0.8026	0.7201
1.05	1.5533	1.4067	2.9	1.0489	0.9588	14	0.7844	0.7026
1.10	1.5173	1.3758	3.0	1.0394	0.9500	16	0.7690	0.6879
1.15	1.4843	1.3474	3.1	1.0304	0.9418	18	0.7556	0.6753
1.20	1.4539	1.3212	3.2	1.0220	0.9341	20	0.7439	0.6643
1.25	1.4259	1.2971	3.3	1.0141	0.9268	25	0.7196	0.6416
1.30	1.4000	1.2746	3.4	1.0066	0.9199	30	0.7003	0.6236
1.35	1.3760	1.2538	3.5	0.9995	0.9133	35	0.6844	0.6087
1.40	1.3538	1.2344	3.6	0.9927	0.9071	40	0.6710	0.5962
1.45	1.3331	1.2163	3.7	0.9864	0.9012	50	0.6491	0.5758
1.50	1.3139	1.1993	3.8	0.9803	0.8956	75	0.6111	0.5405
1.55	1.2959	1.1834	3.9	0.9745	0.8902	100	0.5855	0.5167
1.60	1.2791	1.1685	4.0	0.9690	0.8850	150	0.5512	0.4850

Valores calculados con las correlaciones de Neufeld citadas en Reid *et al.*, 1987.

## 9.2 Apéndice B: Viscosidad.

En 1893 William Sutherland, un físico de Australia, publicó una relación entre la viscosidad dinámica,  $\mu$ , y la temperatura absoluta,  $T$ , de un gas ideal. Esta fórmula, a menudo llamada ley de Sutherland, se basa en la teoría cinética de los gases ideales y un potencial intermolecular ideal. La ley de Sutherland todavía es de uso general y a menudo da resultados bastante precisos con un error de menos de un pequeño porcentaje en un amplio intervalo de temperaturas. La ley de Sutherland se puede expresar como:

$$\mu = \mu_{ref} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{T_{ref} + S}{T + S} \right)$$

Dónde:

$T_{ref}$  = Temperatura de referencia

$\mu_{ref}$  = Viscosidad a la  $T_{ref}$  temperatura de referencia

$S$  = Temperatura de Sutherland (única para cada compuesto)

$T$  = Temperatura de a la cual se quiere la viscosidad

Para aproximar la viscosidad de una mezcla de gases se utiliza la siguiente relación:

$$\mu_{gas} = \sum x_i \mu_i$$

\*suma sobre índice repetido

Donde:

$\mu_i$  = Viscosidad del  $i$ -ésimo componente

$x_i$  = Fracción molar del  $i$ -ésimo componente

### 9.3 Apéndice C: *Densidad.*

Una aproximación de esta propiedad de una mezcla de gases es a través del modelo de gas ideal, siempre y cuando este se encuentre a temperaturas altas y presiones relativamente bajas. Del modelo de gas ideal se tiene que:

$$PV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$C = \frac{P}{RT} ; C = \frac{n}{V}$$

$$M \cdot C = \frac{M \cdot P}{RT} ; M = \text{masa molar}$$

$$\rho = \frac{M \cdot P}{RT} ; \rho = M \cdot C$$

Así para el i-ésimo componente se tiene que:

$$\rho_i = \frac{M_i P}{RT}$$

Y para la densidad total de una mezcla de gases:

$$\rho_{gas} = \sum x_i \rho_i$$

\*suma sobre índice repetido

Donde:

P= presión del sistema

V= volumen del sistema

R= Constante universal de los gases

$T$ = Temperatura del sistema

$M$ = masa molar

$\rho$ = Densidad

---

# 10

## GLOSARIO

---

---

---

---

---

## 10. GLOSARIO

$C_i^b$	Concentración del i-ésimo componente en la burbuja
$C_i^c$	Concentración del i-ésimo componente en la nube
$C_i^e$	Concentración del i-ésimo componente en la emulsión
$h_s$	Altura del lecho fijo
$A_c$	Área transversal del reactor
$A_s$	Área de la partícula
$C_{Ab}$	Concentración de A en la burbuja
$C_{Ac}$	Concentración de A en la nube
$C_{Ae}$	Concentración de A en la emulsión
$C_{Bb}$	Concentración de B en la burbuja
$C_{Bc}$	Concentración de B en la nube
$C_{Be}$	Concentración de B en la emulsión
$D_t$	Diámetro del tubo / reactor
$E_{a,j}$	Energía de activación de la j-ésima reacción
$K_{O_2,j}$	Constante de equilibrio de O <sub>2</sub> de la j-ésima reacción
$K_{CO_2,j}$	Constante de equilibrio de CO <sub>2</sub> de la j-ésima reacción
$K_{bc}$	Coefficiente de transferencia de masa burbuja - nube
$K_{ce}$	Coefficiente de transferencia de masa nube - emulsión
$V_p$	Volumen de la partícula
$W_{Abc}$	Número de moles de A transferidos de la burbuja a la nube por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja
$W_{Bbc}$	Número de moles de B transferidos de la burbuja a la nube por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja
$W_s$	Masa total de las partículas de catalizador
$d_{pi}$	Diámetro de la i-ésima partícula
$d_b$	Diámetro promedio de las burbujas
$d_{b0}$	Diámetro inicial promedio de la burbuja
$d_{bm}$	Diámetro de burbuja máximo

$d_p$	Diámetro de la partícula
$f_i$	Fracción de la i-ésima partícula
$k_{0,j}$	Coefficiente cinético de la j-ésima reacción
$q_0$	volumen de intercambio entre la burbuja y la nube por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja
$q_b$	Volumen de gas que fluye de la burbuja a la nube por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja
$q_c$	Volumen de gas que fluye desde la nube a la burbuja por unidad de tiempo por unidad de volumen de la burbuja
$u_0$	Velocidad inicial
$u_b$	Velocidad promedio de las burbujas
$u_{br}$	Velocidad de ascenso promedio de las burbujas
$u_e$	Velocidad del gas en la emulsión
$u_{mf}$	Velocidad mínima de fluidización
$u_s$	Velocidad de sólidos en movimiento
$u_t$	Velocidad terminal o de escape
$\Delta H_{adO_2,j}$	Entalpía de adsorción de O <sub>2</sub> de la j-ésima reacción
$\Delta H_{adCO_2,j}$	Entalpía de adsorción de CO <sub>2</sub> de la j-ésima reacción
$\varepsilon_{mf}$	Porosidad a velocidad mínima de fluidización
$\varepsilon_s$	Porosidad del lecho fijo
$\rho_c$	Densidad de las partículas de catalizador
$\rho_g$	Densidad del gas
$\Delta P$	Diferencia de presión
$d_b$	Diámetro de la burbuja
$h$	Altura del lecho en cualquier instante t
$u_{mf}$	Velocidad de fluidización mínima
$\alpha\delta$	Fracción del lecho que consiste en estelas
$\gamma_b$	Volumen de catalizador en las burbujas
$\gamma_c$	Volumen de catalizador en las nubes
$\gamma_e$	Volumen de catalizador en las emulsión

$\delta$	Fracción del lecho ocupado por las burbujas
$\epsilon_{mf}$	Porosidad del lecho a fluidización mínima
$Re$	Numero de Reynolds
$Sh$	Número de Sherwood
$Sc$	Número de Schmidt
$U$	Velocidad del fluido
$g$	Constante gravitatoria
$P$	Presión
$R$	Constante Universal de los Gases Ideales
$T$	Temperatura
$\epsilon$	Porosidad del lecho en cualquier instante t
$\eta$	Término gravitacional
$\mu$	Viscosidad del fluido
$\psi$	Esfericidad

---

# 11

## REFERENCIAS

---

---

---

---

## 11. REFERENCIAS

- [1] Wikipedia, Consumo y recursos energéticos a nivel mundial, 2016 [en línea]. Disponible en:<[https://es.wikipedia.org/wiki/Consumo\\_y\\_recursos\\_energ%C3%A9ticos\\_a\\_nivel\\_mundial](https://es.wikipedia.org/wiki/Consumo_y_recursos_energ%C3%A9ticos_a_nivel_mundial)>.
- [2] Dianlet, R. Coll Francés, Nuevas tecnologías para la monetización de reservas de gas, 2016 [en línea]. Disponible en:<<http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2924807>>
- [3] Central Intelligence Agency, Country Comparison Natural Gas Proved Reserves, 2016 [en línea]. Disponible en:<<http://web.archive.org/web/20130309174844/https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2179rank.html>>
- [4] C. Perego, R. Bortolo, and R. Zennaro. Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience. *Catalysis Today*, 142(1-2):9 - 16, 2009.
- [5] PEMEX Gas y Petroquímica Básica, Estadística Operativas, 2016 [en línea]. Disponible en:<<http://www.gas.pemex.com.mx/PGPB/Conozca+Pemex+Gas/Estad%C3%ADsticas/>>
- [6] <http://www.genewsroom.com/press-releases/five-percent-worlds-natural-gas-wasted-ge-report-says-226447>
- [7] Jasimuz Zaman. Oxidative processes in natural gas conversion. *Fuel Processing Technology*, 58(2-3):61-81, 1999.
- [8] J. R. H. Ross, A. N. J. Van Keulen, M. E. S. Hegarty, and K. Seshan. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catalysis Today*, 30(1-3):193 - 199, 1996. Proceedings of the 1st Global Conference of Young Chinese Scientist on Catalysis Science and Technology.
- [9] Beata Michalkiewicz. Partial oxidation of methane to formaldehyde and methanol using molecular oxygen over Fe-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 277(1-2):147 - 153, 2004.
- [10] A. Smieskov, P. Hudec, N. Kumar, T. Salmi, D.Yu. Murzin, and V. Jork. Aromatization of methane on Mo modified zeolites: Influence of the surface and structural properties of the carriers. *Applied Catalysis A: General*, 377(1-2):83 - 91, 2010.
- [11] D.Y. Wang, Q.B. Kan, N. Xu, P. Wu, and T.H. Wu. Study on methane aromatization over MoO<sub>3</sub>/HMCM-49 catalyst. *Catalysis Today*, 93-95:75 - 80, 2004. Selections from the presentations of the 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis.

- [12] G. E. Keller and M. M. Bhasin. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts. *Journal of Catalysis*, 73(1):9 - 19, 1982.
- [13] L. Mleczko and M. Baerns. Catalytic oxidative coupling of methane reaction engineering aspects and process schemes. *Fuel Processing Technology*, 42(2-3):217 - 248, 1995. *Trends in Natural Gas Utilisation*.
- [14] Louis Olivier, Stphane Haag, Helmut Pennemann, Christian Hofmann, Claude Mirodatos, and Andre C. van Veen. High-temperature parallel screening of catalysts for the oxidative coupling of methane. *Catalysis Today*, 137(1):80 - 89, 2008. *Recent Developments in Combinatorial Catalysis Research and High-Throughput Technologies*.
- [15] F.M. Dautzenberg, J.C. Schlatter, J.M. Fox, J.R. Rostrup-Nielsen, and L.J. Christiansen. Catalyst and reactor requirements for the oxidative coupling of methane. *Catalysis Today*, 13(4):503 - 509, 1992.
- [16] Sergei Pak and Jack H. Lunsford. Thermal effects during the oxidative coupling of methane over Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> and Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/MgO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 168(1):131 - 137, 1998.
- [17] H. Tominaga K. Omata, S. Hashimoto and K. Fujimoto. Oxidative coupling of methane using a membrane reactor. *Applied Catalysis*, 51:L1- L4, 1989.
- [18] Subhash Bhatia, Chua Yen Thien, and Abdul Rahman Mohamed. Oxidative coupling of methane (OCM) in a catalytic membrane reactor and comparison of its performance with other catalytic reactors. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3):525 - 532, 2009.
- [19] Yaping Lu, Anthony G. Dixon, William R. Moser, and Yi Hua Ma. Oxidative coupling of methane in a modified [gamma]-alumina membrane reactor. *Chemical Engineering Science*, 55(21):4901 - 4912, 2000.
- [20] Y. K. Kao, L. Lei, and Y. S. Lin. Optimum operation of oxidative coupling of methane in porous ceramic membrane reactors. *Catalysis Today*, 82(1-4):255 - 273, 2003. *5th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors*.

- [21] Christof Hamel, Sascha Thomas, Kuno Schdlich, and Andreas Seidel-Morgenstern. Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions. *Chemical Engineering Science*, 58(19):4483 - 4492, 2003.
- [22] Anna Lee Y. Tonkovich and Robert W. Carr. A simulated countercurrent moving-bed chromatographic reactor for the oxidative coupling of methane: Experimental results. *Chemical Engineering Science*, 49(24, Part 1):4647 - 4656, 1994. *Chemical Reaction Engineering: Science & Technology, Thirteenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering*.
- [23] J. H. Edwards and R. J. Tyler. The oxidative coupling of methane in a uidised bed reactor. *Catalysis Today*, 4(3-4):345 - 354, 1989.
- [24] Vasant R. Choudhary, Balu S. Uphade, and Shafeek A. R. Mulla. Oxidative Coupling of Methane over a Sr-Promoted La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Supported on a Low Surface Area Porous Catalyst Carrier. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(9):3594 - 3601, 1997.
- [25] V. R. Choudhary, S. A. R. Mulla, and B. S. Uphade. Oxidative Coupling of Methane over SrO Deposited on Di\_erent Commercial Supports Precoated with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(6):2142{2147, 1998.
- [26] Jiaxin Wang, Lingjun Chou, Bing Zhang, Huanling Song, Jun Zhao, Jian Yang, and Shuben Li. Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by di\_erent methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245(1-2):272 - 277, 2006.
- [27] Haitao Liu, Xiaolai Wang, Dexin Yang, Runxiong Gao, Zhonglai Wang, and Jian Yang. Scale up and stability test for oxidative coupling of methane over Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub> catalyst in a 200 ml \_xed-bed reactor. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17(1):59 - 63, 2008.2
- [28] U. Pannek and L. Mleczko. Comprehensive model of oxidative coupling of methane in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 51(14):3575 - 3590, 1996.
- [29] Octave Levenspiel Dazio Kunni. *Fluidization Engineering*. BUTTERWORTH HEINEMANN, 1991.
- [30] Daizo Kunii and Octave Levenspiel. Bubbling Bed Model. Model for Flow of Gas through a Fluidized Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7(3):446 - 452, 1968.

[31] Joachim Werther. Scale-up modeling for fluidized bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 47(9-11):2457 - 2462, 1992. TWELFTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING CHEMICAL REACTION ENGINEERING TODAY.

[32] Joachim Werther. Fluidization technology development - the industry/academia collaboration issue. *Powder Technology*, 113(3):230 - 241, 2000.

[33] J. H. Edwards and R. J. Tyler. The oxidative coupling of methane in a fluidised-bed reactor. *Catalysis Today*, 4(3-4):345 - 354, 1989.

[34] M. Baerns Z. Stansch, L. Mleczko. *Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO Catalyst*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:2568 - 2579, 1997.

[35] Worapon Kiatkittipong, Tomohiko Tagawa, Shigeo Goto, Suttichai Assabumrungrat, Kampol Silpasup, and Piyasan Praserttham. Comparative study of oxidative coupling of methane modeling in various types of reactor. *Chemical Engineering Journal*, 115(1-2):63 - 71, 2005.

[36] <http://www.umich.edu/~elements/5e/15chap/pdf/FluidizedBed.pdf>

[37] Baerns, M.; Buyevskaya, O.; Mleczko, L. Direct Conversion of Methane to C<sub>2</sub> Hydrocarbons: Is There a Prospect for the Future. *Proceedings of the European Applied Research Conference on Natural Gas EUROGAS'94*; Holmen, A., Magnussen, B. F., Eds.; SINTEF: Oslo, 1994

[38] Tonkovich, A. L.; Carr, R. W.; Aris, R. Enhanced C<sub>2</sub> yields from Methane Coupling by Means of a Separative Chemical Reactor. *Science* 1993, 262, 221.

[39] Jiang, Y.; Yentekakis, I. V.; Vayenas C. G. *Science* 1994, 264, 1563. Lacombe, S.; Durjanova, Z.; Mleczko, L.; Mirodatos, C. A Kinetic Modelling of the Oxidative Coupling of Methane over Lanthanum Oxide in Connection with Mechanistic Studies. *Chem. Eng. Tech.* 1995, 18, 216.

[40] Mleczko, L.; Baerns, M. Catalytic Oxidative Coupling of Methane: Reaction Engineering Aspects and Process Schemes. *Fuel Proc. Tech.* 1995, 42, 217.

[41] Lehmann, L.; Baerns, M. Kinetic Studies of the Oxidative Coupling of Methane over a NaOH/CaO Catalyst. *J. Catal.* 1991, 135, 467.

[42] Ekstrom, A. The Oxidative Coupling of Methane: Reaction Pathways and their Process Implications. In Methane Conversion by Oxidative Processes, Fundamental and Engineering Aspects; Wolf, E. E., Ed.; Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

[43] Becker, S.; Baerns, M. Oxidative Coupling of Methane over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO Catalysts: Effect of Bulk and Surface Properties on Catalytic Performance. *J. Catal.* 1991, 128, 512.

[a] K. T. Do, J. H. Edwards, and R. J. Tyler. The catalytic oxidative coupling of methane: I. Comparison of experimental performance data from various types of reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(3):327 - 336, 1995.

[b] L. Mleczko, U. Pannek, M. Rothaemel, and M. Baerns. Oxidative coupling of methane over a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO catalyst. Optimization of reaction conditions in a bubbling fluidized-bed reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74(2):279 - 287, 1996.

[c] L. Mleczko, U. Pannek, V. M. Niemi, and J. Hiltunen. Oxidative Coupling of Methane in a Fluidized-Bed Reactor over a Highly Active and Selective Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(1):54 - 61, 1996.

[d] R. Andorf and M. Baerns. Oxidative coupling of methane in fluidized- and packed fluidized bed reactors. *Catalysis Today*, 6(4):445 - 452, 1990.

[e] R. Andorf, L. Mleczko, D. Schweer, and M. Baerns. Oxidative coupling of methane in a bubbling fluidized bed reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(4):891 - 897, 1991.

[f] Africa Santos, Jesus Santamaria, and Miguel Menendez. Oxidative Coupling of Methane in a Fluidized Bed at Low Fluidizing Velocities. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(5):1581-1587, 1995.

[g] E. Marco, A. Santos, M. Menendez, and J. Santamara. Fluidization of agglomerating particles: influence of the gas temperature and composition on the fluidization of a Li/MgO catalyst. *Powder Technology*, 92(1):47 - 52, 1997.

[h] T.E. Broadhurst and H.A. Becker, *AIChE J.*, 21, 238 (1975).

[i] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization Engineering* (New York: Wiley, 1968)

[j] J. F. Davidson and D. Harrison, *Fluidized Particles* (New York: Cambridge University Press, 1963).

[k] J. F. Davidson and D. Harrison, *Fluidized Particles* (New York: Cambridge University Press, 1963).

[l] S. Mori and C. Y. Wen, *AIChE J.*, 21, 109 (1975).