



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“MODELADO DE UN REACTOR CATALÍTICO CON
DISTRIBUCIÓN DE OXÍGENO PARA LA
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO”**

TESIS DE MAESTRÍA

QUE PARA OBTENER GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

ING. QUÍM. ROBERTO CARLOS GÓMEZ SOSA

ASESOR:

DR. JOSÉ ALBERTO GALICIA AGUILAR

COASESOR:

DR. GAMALIEL CHE GALICIA

BUAP

H. Puebla Z., Pue, Noviembre de 2019



BUAP.

Oficio: FIQ/SIEP/080/2019

Mtra. María Elena Ruiz Velasco
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará el

Ing. Roberto Carlos Gómez Sosa

perteneciente a la generación 2017 con número de matrícula 217470552 y cuyo tema de tesis es: "MODELADO DE UN REACTOR CATALÍTICO CON DISTRIBUCIÓN DE OXÍGENO PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO". Dicho jurado está integrado por:

JURADO


Presidente	Dra. Mayra Ruiz Reyes
Secretario	Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis
Vocal	Dr. Gamaliel Che Galicia
Vocal	Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN:	29 de noviembre de 2019
HORA:	16:00 horas
LUGAR:	Facultad de Ingeniería Química FIQ7/302
DÍA:	Viernes

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 05 de noviembre de 2019


Dr. Irving Ruiz López
Secretario de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo
E-mail: irving.ruiz@correo.buap.mx

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del estudiante: Roberto Carlos Gómez Sosa

Matrícula: 217470552

Nombre del director: Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Nombre del codirector: Dr. Gamaliel Che Galicia

Título de la Tesis:

"MODELADO DE UN REACTOR CATALÍTICO CON DISTRIBUCIÓN DE OXÍGENO PARA LA
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO"

Comisión Revisora:

Presidente: Dra. Mayra Ruiz Reyes

Firma: 

Secretario(a): Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis

Firma: 

Vocal (1): Dr. Gamaliel Che Galicia

Firma: 

Vocal (2): Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Firma: 

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.

Fecha de examen: 29 de Noviembre de 2019

Hora: 16:00 Hrs

Día de la semana: Viernes

Lugar: 

Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado.- FIQ.- BUAP

Agradecimientos

Le doy gracias a Dios por la vida, la oportunidad y las fuerzas para llevar a cabo la culminación de este proceso, aunque no siendo digno de ello, me otorgó de su misericordia.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), por haberme abierto las puertas para poder estudiar esta maestría.

A la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) por brindarme el espacio y la oportunidad de seguir desarrollándome de manera académica, profesional y personal.

De manera especial al Dr. José Alberto Galicia Aguilar, por aceptarme como su alumno, por sus consejos, comentarios, recomendaciones y correcciones, las cuales impactaron no solo en el ámbito profesional, si no en el personal.

De manera particular al Dr. Gamaliel Che Galicia, por darme la oportunidad de embarcarme en este proyecto, por la gran paciencia que me tuvo y por la enorme cantidad de consejos, recomendaciones y conocimientos que me obsequió a lo largo de esta etapa.

A la Dra. Mayra Ruiz Reyes por su comprensión, apoyo, conocimiento y tiempo dedicado a la mejora de este trabajo.

Al Dr. Jenaro L. Varela Caselis por el tiempo dedicado a este trabajo y sus valiosas aportaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado a través de la beca para llevar a cabo mis estudios de posgrado.

Dedicatorias

Con mucho cariño, amor y gran respeto, a mi señor Padre Mauricio y mi señora Madre Irma, por siempre haber creído en mí, aunque yo mismo llegue a dudar de las decisiones que tomaba. Gracias por apostar por un servidor sin reservas y apoyarme aún más desde la distancia. Los amo eternamente y les estaré agradecido toda mi vida, por su ejemplo, dedicación y esfuerzo que ha sido un referente en sus vidas y que me han dejado una huella invaluable.

A mis hermanos Erick y Emanuel por brindarme momentos con diferentes matices, por su personalidad única y por el amor brindado, sepan que los quiero.

A mis amigos de tierras lejanas que desde la distancia estuvieron en muchos momentos importantes y maravillosos, gracias por su amistad que desde la infancia se forjó.

A los nuevos amigos que conocí durante este proceso, gracias por brindarme su amistad y dejar que formara parte de su vida, gracias por las alegrías y tristezas que compartimos, sepan que cada momento con ustedes, valió la pena.

A mis amigos y compañeros del laboratorio, siempre les estaré agradecido por escucharme y por aquellos espacios donde compartimos experiencias, conocimientos y calidad humana, sepan que donde sea que me encuentre, los llevaré en el corazón y les recordaré como si fuese la primera ocasión que nos conocimos.

*Éste no es el fin.
Ni siquiera es el principio del fin.
Tan sólo es el fin del principio.*
Winston Churchill

RESUMEN

El etileno es uno de los compuestos más importantes para la industria química. En la actualidad la producción industrial de esta olefina, se lleva a cabo principalmente a través de la pirólisis de etano o nafta, el cual requiere una alta cantidad de energía y produce grandes cantidades de gases de efecto invernadero. La deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-Et) es una alternativa para la producción de esta importante olefina. Esta reacción es atractiva desde el punto de vista económico y ambiental debido a que puede llevarse a cabo con el uso de un catalizador adecuado a temperaturas menores a 500 °C. Además, produce un menor número de subproductos y es una reacción exotérmica. Sin embargo, aún no existe un reactor a escala industrial desarrollado para la aplicación de este proceso debido a los diferentes retos inherentes a su escalamiento y al diseño del catalizador.

Algunos trabajos han propuesto el uso de un reactor tubular empacado con baja relación d_t/d_p (3.12), con un catalizador multimetálico a base MoVTenbO altamente activo y selectivo hacia etileno para la DHO-Et. No obstante, cuando dicho sistema opera a 480 °C existe la formación de puntos calientes que favorecen la selectividad de la reacción hacia los óxidos de carbono y ponen en riesgo la estructura del catalizador. Con la finalidad de proponer una solución a este tipo de problemas, diferentes autores han propuesto la dosificación del oxígeno para controlar la ruta de las reacciones involucradas utilizando la tecnología de las membranas. Es por ello que en este trabajo se presenta la simulación de un reactor catalítico tubular con permeación de oxígeno a través de una membrana, en el cual se analiza la viabilidad técnica del uso de este diseño y la influencia de las condiciones de operación sobre la selectividad y rendimiento a lo largo del reactor. El análisis del sistema se lleva a cabo utilizando un modelo matemático pseudohomogéneo acoplado a un modelo cinético confiable, así como parámetros de permeación y de transporte de calor desarrollados a través de experimentos por otros autores con la finalidad de describir adecuadamente la mayoría de los fenómenos presentes en el reactor.

En los resultados obtenidos, se observó que la dosificación de oxígeno a través de una membrana localizada en el interior del reactor, permite la obtención de una selectividad hacia etileno cercana al 90% sin la presencia de puntos calientes (zonas de incremento de temperatura) en el reactor, que difiere del caso de la permeación a través de una membrana localizada en una sección externa donde el calentamiento del reactor se efectúa de manera menos efectiva. También se demuestra que el aumento de la concentración de oxígeno a través de la presión de

permeación favorece las reacciones de oxidación, disminuyendo la selectividad hacia etileno y promoviendo la formación de puntos calientes a lo largo del reactor. Finalmente, se analizó el efecto de la permeación de oxígeno sobre la fracción de sitios en el catalizador y sobre la producción anualizada utilizando diferentes presiones de dosificación. Tales resultados reflejan una producción potencial de etileno a través de la DHO-Et en un reactor tubular con membrana localizada en la sección interna del tubo en el que se distribuye oxígeno. Por lo tanto, este reactor es una alternativa prometedora de tecnología emergente para la industria petroquímica.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
NOTACIÓN.....	X
INTRODUCCIÓN.....	XIII
CAPÍTULO 1	1
Antecedentes	1
1.1- ETILENO	2
1.2- PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO	4
1.2.1.- Pirólisis o Craqueo Térmico	4
1.2.2.- Fluid Catalytic Cracking (FCC) o Craqueo Catalítico Fluidizado	6
1.2.3.- Deshidrogenación catalítica directa	7
1.3- DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA CATALÍTICA DE ETANO	7
1.3.1.- Características termodinámicas de la reacción	8
1.3.2.- Tipos de catalizadores utilizados para la deshidrogenación oxidativa de etano	9
1.3.2.1- Catalizador óxido mixto multimetálico MoVTaNbO	10
1.3.2.2- Modelo cinético para la deshidrogenación oxidativa sobre el catalizador MoVTaNbO	12
1.4- MEMBRANAS	15
1.4.1.- Clasificación de las membranas	15
1.4.1.1- Membranas inorgánicas	16
1.5.- PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE CALOR EN REACTORES DE LECHO FIJO	17

1.6- MODELADO DE REACTORES CATALÍTICOS PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO A ETILENO	19
1.6.1.- Tipos de modelos para reactores de lecho fijo	19
1.6.2.- Modelado de reactores de lecho fijo para la DHO-Et.....	21
HIPÓTESIS	25
OBJETIVO	25
Objetivos particulares.....	25
CAPÍTULO 2	26
Métodos Teóricos	26
2.1.- DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN	27
2.2.- CONSIDERACIONES DEL MODELO MATEMÁTICO	28
2.2.1.- Modelo pseudohomogéneo para el reactor de lecho fijo con membrana externa (RME).....	29
2.2.2.- Modelo pseudohomogéneo para el reactor de lecho fijo con membrana interna.	35
2.3.- PARÁMETROS DE TRANSPORTE Y CONDICIONES DE OPERACIÓN..	37
2.3.1.- Parámetro de transferencia en la membrana.....	37
2.3.2.- Parámetro de transferencia de calor	39
2.3.3.- Parámetros para el cálculo de la caída de la presión	39
2.3.4.- Parámetros cinéticos y condiciones de operación	39
CAPÍTULO 3	43
Resultados y discusión.....	43
3.1.- COMPARACIÓN ENTRE LOS MÉTODOS DE DOSIFICACIÓN DE OXÍGENO	44
3.2.- INFLUENCIA DE LA DOSIFICACIÓN DE OXÍGENO EN EL RMI.....	48
3.2.1.- Efecto en la temperatura del reactor.....	48

3.2.2.- Efecto en los flujos molares dentro del reactor	51
3.2.3.- Fracción de sitios	55
3.3.- COMPARACIÓN ENTRE EL REACTOR DE LECHO FIJO CONVENCIONAL Y EL RMI.....	57
3.4.- ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA.....	59
CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	66
BIBLIOGRAFÍA.....	69
APÉNDICE A.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Diagrama que muestra los principales productos intermedios y finales derivados de las reacciones químicas aplicadas al etileno (Markit, 2019)	3
Figura 1.2.- Estructuras cristalinas propuestas para el catalizador MoVTaNbO: a) fase M1 (Te ₂ M ₂₀ O ₅₇) y b) fase M2 (Te _{0.33} MO _{3.33}) (Che-Galicia, 2016)	11
Figura 1.3.- Clasificación de las membranas inorgánicas	16
Figura 1.4.- Clasificación de los modelos matemáticos para reactores de lecho fijo (Froment et al., 2011; Iborra et al., 2013)-	20
Figura 2.1.- Esquema representativo del reactor de lecho fijo con membrana externa (RME), para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa catalítica de etano a etileno	27
Figura 2.2.- Esquema representativo del reactor de lecho fijo con membrana interna (RMI), para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa catalítica de etano a etileno	28
Figura 2.3.- Vista frontal del reactor de lecho fijo con membrana externa.....	29
Figura 2.4.- Vista frontal del reactor de lecho fijo con membrana interna	35
Figura 3.1.- Perfiles de fracción no convertida de etano para a) Reactor con membrana externa (RME) y b) Reactor con membrana interna (RMI), para dos temperaturas de operación del baño de sales (400 y 440 °C) y presión de dosificación de 1.2 atm.....	44
Figura 3.2.- Perfiles de flujos molares para el a) reactor con membrana externa (RME) y b) Reactor con membrana interna (RMI), a una temperatura de 440 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm.....	45
Figura 3.3.- Perfiles de temperatura para la oxidación del etileno, aplicando la dosificación de oxígeno a través: a) de una membrana interna (RMI) y b) membrana externa (RME), para una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm	46
Figura 3.4.- Perfiles de fracción no convertida y rendimiento hacia etileno a una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y presión de dosificación de 1.2 atm, para la	

dosificación con membrana externa (RME) línea punteada y membrana interna (RMI) línea sólida.....	47
Figura 3.5.- Perfiles de fracción no convertida de etano y rendimiento hacia etileno en reactor con membrana interna, para una temperatura de operación del baño de sales de 400 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm	48
Figura 3.6.- Perfiles de temperatura en el reactor de lecho fijo con membrana interna, obtenidos a tres condiciones de operación del baño de sales (400, 440 y 480 °C) para una presión de dosificación de a) 1.2 atm, b) 2.2 atm y c) 3.2 atm.	50
Figura 3.7.- a) Perfiles de fracción no convertida de etano y rendimiento hacia etileno para diferentes presiones de dosificación de oxígeno (1.2, 2.2 y 3.2 atm) a una temperatura del baño de sales de 480 °C y b) Perfiles de selectividad para las tres presiones de dosificación (1.2, 2.2 y 3.2 atm) a 480 °C.....	51
Figura 3.8.- Perfiles de flujo en función de la longitud del reactor para una temperatura de operación del baño de sales de 400 °C y presiones de dosificación a) 1.2, b) 2.2 y c) 3.2 atm.	54
Figura 3.9.- Diagrama de inflamabilidad para el etano a una temperatura de 400 °C y 1 atm de presión, donde CLO Concentración límite de oxígeno, LSI el límite superior de inflamabilidad y LII el límite inferior de inflamabilidad.....	55
Figura 3.10.- a) Perfiles de fracción de sitios a lo largo del reactor a diferentes temperaturas del baño de sales y b) perfiles de la fracción de sitios del oxígeno a diferentes temperaturas de operación	55
Figura 3.11.- a) Perfiles de temperatura obtenidos para el reactor de lecho fijo convencional (RC) y el reactor de lecho fijo con membrana interna (RMI) para una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm (RMI) y b) Perfiles de selectividad hacia etileno en ambos sistemas de reacción (RC y RMI).	57
Figura 3.12.- Perfiles de velocidad de reacción en función de la longitud del reactor, obtenidos para a) el reactor de lecho fijo convencional y b) el reactor de lecho fijo con membrana a una presión de dosificación de oxígeno de 1.2 atm.....	59

Figura 3.13.- Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre el estudio realizado de los factores A (Relación de etano/nitrógeno), B (Temperatura del baño de sales), C (Presión de dosificación) y D (Flujo volumétrico de alimentación) sobre la variable de respuesta (selectividad hacia etileno).	62
Figura 3.14.- Perfiles de fracción no convertida de etano y rendimiento hacia etileno para a) Reactor con alimentación de etano al 1%, b) 9 % y c) 18 %, según los valores propuestos en el análisis de sensibilidad, para una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm.	64
Figura 3.15.- Producción anual de etileno a través de un reactor multitubular con 10, 000 tubos, utilizando tres tipos de relaciones de alimentación de etano (1, 9 y 18%), temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm.	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Distribución de los productos de pirólisis para diferentes materias primas (Centro de Información Tecnológica (Chile), 1994)	4
Tabla 1.2.- Propiedades termodinámicas a temperatura estándar para la reacción principal de DHO y reacciones secundarias	8
Tabla 2.1.- Conjunto de constantes cinéticas del modelo ER para la DHO-Et	41
Tabla 2.2.- Dimensiones del reactor, dimensiones del catalizador, parámetros de la membrana y condiciones de operación utilizadas para el modelado matemático.	42
Tabla 3.1.- Resultados de la conversión de etano, selectividad y rendimiento hacia etileno, realizadas para 1.2, 2.2 y 3.2 atm de presión de dosificación y temperaturas de operación del baño de sales (400, 440 y 480 °C).	52
Tabla 3.2.- Codificación de los niveles estudiados durante el desarrollo de las simulaciones.	60
Tabla 3.3.- Factores y niveles estudiados en el diseño Box-Behnken para el reactor de lecho fijo con membrana.	61

Tabla A 1.- Constantes para el cálculo de la capacidad calorífica	80
Tabla A 2.- Constantes para el cálculo de las entalpías de reacción	81
Tabla A 3.- Constantes auxiliares para el cálculo de las propiedades del baño de sales.....	82

NOTACIÓN

a	Área de intercambio de calor/ Volumen de reactor, m^{-1}
A_i'	Logaritmo del factor pre exponencial, $mmol/g_{cat} h$
A_T	Área transversal del reactor, m^2
B_0	Parámetro geométrico de la membrana, m^2
C_p	Calor específico del fluido, $kJ/(kg K)$
$D_{i,j}$	Coef. de difusión molecular del componente i en j, m^2/s
D_j	Coef. de difusión de Bosanquet del componente j, m^2/s
$D_{j,k}$	Coef. de difusión de Knudsen del componente j, m^2/s
d_p	Diámetro de partícula, m
d_t	Diámetro del tubo, m
E_A	Energía de activación, kJ/mol
f	Factor de fricción, adimensional
F_j	Flujo molar del componente j, mol/hr
G	Densidad del flujo másico, kg/m^2s
g_c	Factor de conversión, en sistema métrico =1
$h_{i,o}$	Coef. convectivo de transferencia de calor, W/m^2K
j_H	Factor de Chilton-Colburn, adimensional
J_{O_2}	Flux de oxígeno, $mol/hr m^2$
K_0	Parámetro geométrico de la membrana, m
K	Constante de equilibrio de adsorción, Pa^{-1}
k_i	Constante de velocidad de reacción, $mmol/g_{cat} h$
L	Longitud del reactor, m
m	Orden de reacción parcial para el oxígeno
M_{AB}	Peso molecular promedio, $g/gmol$
Nu	Número de Nusselt, adimensional
P	Presión total en el lado reacción, Pa
Pr	Número de Prandtl, adimensional

P_c	Presión total de la coraza, Pa
p_i	Presión parcial del componente, Pa
R	Constante universal de los gases, kJ/mol K
Re	Número de Reynolds, adimensional
r_i	Velocidad de reacción específica, mmol/g _{cat} hr
S	Selectividad, mol de etileno/mol de etano final
T	Temperatura de reacción, K
T_0	Temperatura de alimentación, K
T_{bs}	Temperatura del baño de sales, K
T_c	Temperatura de la coraza, K
T^*, T_p	Temperatura promedio, K
U	Coef. global de transferencia de calor (reacción/ baño de sales), kJ/m ² hr K
U_c	Coef. global de transferencia de calor (baño de sales/Aire/O ₂), kJ/m ² hr K
X	Conversión, mol de etano inicial/mol de etano final
Y	Rendimiento, mol etileno/mol de etano
y_0	Fracción molar de la alimentación
z	Longitud axial, m
$\sum v_{A,B}$	Volúmenes de difusión para moléculas simples, cm ³ /mol

Letras griegas

ΔH_i	Entalpía de reacción específica, kJ/mol
ΔH_n°	Entalpía de adsorción estándar, kJ/mol
ΔS_n°	Entropía de adsorción estándar, kJ/mol
δ	Espesor de la membrana, m
ϵ	Fracción vacío m _f ³ /m _r ³
θ	Fracción de sitios
μ_j	Viscosidad del componente j, Pa·s

ρ_B	Densidad del lecho, $\text{kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3$
φ	Factor de forma de la partícula, adimensional

Subíndices

ar	Anulo de reacción
ax	Agente oxidante
bs	Baño de sales
me	Membrana exterior
mi	Membrana interior
mt	Membrana tubular
mte	Membrana tubular exterior
mti	Membrana tubular interior
tr	Tubo de reacción
ta	Tubo de alimentación de agente oxidante

INTRODUCCIÓN

La necesidad del ser humano por satisfacer las carencias a las que se vio expuesto a lo largo de los siglos, ha propiciado un excesivo uso, consumo y transformación de los materiales encontrados en la naturaleza, tanto renovables como no renovables. En este sentido, la humanidad ha logrado desarrollar tecnología de manera importante a partir de la revolución industrial en el siglo XVIII, aterrizando el conocimiento científico de manera aplicada y a su vez generando más y mejores formas de producción. Dentro de esta evolución científica/tecnológica, la industria química ha sido un pilar importante para el bienestar social produciendo una variedad de compuestos de alto valor agregado.

El etileno es uno de los compuestos de mayor valor agragado de la industria química, el cual es un hidrocarburo insaturado con un doble enlace altamente reactivo. Esta materia prima tiene un alto valor, ya que a partir de éste se generan una extensa variedad de productos y compuestos. Por ejemplo el etilenglicol, el óxido de etileno, cloruro de vinilo, polietileno, etc, (Kirk et al., 2004). El etileno es la olefina con mayor demanda a nivel mundial y se estima un crecimiento anual de un 4% en los próximos años (Darvishi et al., 2018; Markit, 2019). No obstante, los procesos actuales para la producción de etileno son de naturaleza endotérmica lo cual representa un alto consumo energético, tales como la pirólisis de etano o nafta, el FCC (Craqueo catalítico fluido) y la deshidrogenación directa de etano, que por sus limitaciones termodinámicas se favorecen a temperaturas superiores a los 800 °C, 500 °C y 700 °C; respectivamente. Actualmente la pirólisis es el principal proceso para la producción de etileno, sin embargo, produce una gran variedad de reacciones secundarias, así como la formación de coque, lo cual incrementa los costos de producción debido a la complejidad de las operaciones de separación posteriores (Ghannadzadeh and Sadeqzadeh, 2016; Ren et al., 2008; Yancheshmeh et al., 2013). Esto ha motivado a la comunidad científica e industrial a buscar alternativas de producción de etileno más eficientes y con menor impacto ambiental; siendo la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-Et) uno de los procesos que mayor atención ha recibido en los últimos años (Cavani et al., 2007; Cavani and Trifirò, 1995; Centi et al., 2001; Imai et al., 1987; López Nieto et al., 2008; McCain and Charleston, 1985; Michaels et al., 1970; Shi et al., 2017; Walker et al., 1995; Zhu et al., 2014).

La DHO-Et es un proceso exotérmico el cual se puede llevar a cabo por debajo de los 500 °C con el uso de un catalizador adecuado. La formación de coque se reduce debido a la presencia

de oxígeno evitando la desactivación del catalizador (Cavani et al., 2007). Sin embargo, existen dos factores clave para lograr el desarrollo de esta tecnología; por una parte el catalizador y por otra el reactor. Dentro de la amplia gama de catalizadores (Au et al., 1999; Centi et al., 2001; Desponds et al., 1993; Elbadawi et al., 2016; Gaffney and Mason, 2018; Grabowski, 2006; Heracleous and Lemonidou, 2006; Klose et al., 2004; Luo and Wan, 1997; S et al., 2016; Zhu et al., 2014), el óxido mixto multimetálico a base de MoVTaNbO es uno de los sistemas más prometedores que se ha sido estudiado por diferentes grupos de investigación. Esto se debe a su alta selectividad hacia etileno y conversión de etano (Bhasin et al., 2001; Botella et al., 2005, 2004; Desponds et al., 1993; García-González et al., 2002; López Nieto et al., 2008, 2003; Nieto et al., 2004; Rahman et al., 2010; Valente et al., 2013, 2014). En relación al reactor, es habitual que las reacciones altamente exotérmicas se lleven a cabo en reactores de lecho empacado con baja relación de diámetro de tubo a partícula (d_t/d_p) menor a 5 (Castillo-Araiza and Lopez-Isunza, 2008), tal es el caso de la DHO-Et. En este sentido, se ha reportado el comportamiento de este tipo de reactores con baja relación de d_t/d_p (Che-Galicia, 2016; Che-Galicia et al., 2015; Lopez-Isunza, 1983). Sin embargo, este tipo de sistemas formación de puntos calientes, los cuales favorecen la producción de óxidos de carbono disminuyendo la selectividad hacia el etileno.

Una de las alternativas para mejorar dicho comportamiento en este tipo de reactor, es mediante el uso de membranas para dosificar la alimentación del oxígeno e incrementar la selectividad hacia etileno reduciendo la cantidad de calor generado a partir de las oxidaciones totales (Chalakov et al., 2007; Hsieh, 1996; Rodríguez et al., 2010; Téllez et al., 1997; Wei et al., 2013). Algunos trabajos reportan ciertas ventajas en el uso de reactores de membrana con la finalidad de mejorar la selectividad del producto deseado y reducir la formación de puntos calientes dentro del reactor, los cuales estudiaron diferentes compuestos, como el etano (Coronas et al., 1995), propano (Pantazidis et al., 1995; Ramos et al., 2000), butano (Téllez et al., 1997) y anhídrido maleico (Pedernera et al., 2000). Por lo tanto, en este trabajo se propone alimentar oxígeno de manera distribuida a lo largo de un reactor de lecho fijo para determinar su comportamiento bajo diferentes condiciones de operación.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

Resumen

En este capítulo se realiza una revisión bibliográfica sobre los principales temas que aborda esta investigación. Primero se proporciona una introducción de la producción de etileno en México, exponiendo los procesos utilizados en la actualidad para la producción de este compuesto. Posteriormente, se describe la reacción de DHO-Et y las características que ofrece como una alternativa para producir etileno, así como el catalizador más prometedor y su modelo cinético para llevar a cabo el desarrollo del proceso. Además, se realiza una descripción de las membranas, su clasificación y propiedades para su posible implementación en la operación de la DHO-Et. También se menciona la importancia de los parámetros de transferencia de calor utilizados para el comportamiento del reactor de lecho fijo a escala industrial. Finalmente, se presentan diferentes modelos matemáticos utilizados para esta reacción, así como los rendimientos de etileno.

1.1- ETILENO

El etileno es un compuesto orgánico el cual forma parte de la familia de los hidrocarburos insaturados, cuya fórmula química es C_2H_4 . Su estructura química se caracteriza por la unión de dos carbonos a través de un doble enlace. Es un gas incoloro de olor agradable, se inflama fácilmente al acercarse a una fuente de calor y en presencia de oxígeno, altamente soluble en éter y alcohol y ligeramente soluble en agua (Primo Yúfera, 1996; Westermann V., 1987).

Actualmente este compuesto es de alta importancia para la industria química y petroquímica, ya que se utiliza como materia prima para diversos procesos que generan compuestos químicos de alto valor, por ejemplo, el óxido de etileno, el policloruro de vinilo, etilenglicol, etanol, polietileno de baja y alta densidad, entre otros (ver Figura 1.1) (Darvishi et al., 2018). Varios estudios (Amghizar et al., 2017; Gaffney and Mason, 2018) reportan que la producción global de etileno fue de aproximadamente 179 MT (Millones de toneladas) en el 2018 y se espera que su producción aumente de un 3 – 4% por año en los próximos cinco años (Markit, 2019).

En México, PEMEX posee algunos complejos petroquímicos de alto impacto en la producción de etileno, como lo son el Complejo Petroquímico Morelos y La Cangrejera ubicados en el sureste del país, los cuales cuentan con una capacidad de producción de 2,866 y 2,563 miles de toneladas anuales, respectivamente. A su vez, la Secretaría de Energía (Petroquímicos, 2017), reporta que en el primer cuatrimestre del 2017 la producción de etileno en dichos complejos fue de 0.78 y 0.87 miles de toneladas diarias. Por otra parte la planta petroquímica “Etileno XXI” ubicada también en el sureste mexicano, es la mayor creada en América Latina, con una capacidad de producción instalada de 1 millón 50 mil toneladas anuales de etileno (IDESSA, 2011). En conjunto estas cifras posicionan a México como el segundo país de América Latina en producción de etileno, superado solo por Brasil.



Figura 1.1.-Diagrama que muestra los principales productos intermedios y finales derivados de las reacciones químicas aplicadas al etileno (Markit, 2019)

1.2- PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

En la actualidad el etileno se produce en su mayor parte por el proceso de pirólisis de hidrocarburos o también conocido como craqueo térmico de hidrocarburos. Sin embargo, existen otras rutas a través de las cuales se genera etileno en proporciones menores. A continuación se describen los procesos existentes para la producción de etileno.

1.2.1.- Pirólisis o Craqueo Térmico

La pirólisis o craqueo térmico es el proceso mediante el cual ocurre un rompimiento de moléculas de gran tamaño para transformarse en otras de menor peso molecular en ausencia de oxígeno (Klug, 2012). Actualmente este proceso es el más importante y de mayor uso para la producción de etileno en la industria, el cual produce cerca del 85% de las olefinas consumidas en el mundo (Ren et al., 2008; Sadrameli, 2016), siendo el etileno el compuesto principal.

Las materias primas utilizadas generalmente para este proceso son el etano y algunas fracciones livianas y pesadas como la nafta y el petróleo (Centro de Información Tecnológica (Chile), 1994); lo cual permite obtener diferentes porcentajes de productos como se observa en la Tabla 1.1.

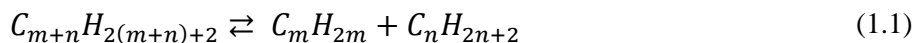
Tabla 1.1.- Distribución de los productos de pirólisis para diferentes materias primas (Centro de Información Tecnológica (Chile), 1994)

	Materia Prima				
	Etano	Propano	n-Butano	Gasolinas	Gasoil
Productos (%)					
Etileno	81.6	46.9	44.5	42.3	22.4
Propileno	2	18.7	17.2	15.9	11.6
Butadieno	3	2.9	4.4	4.7	4.9
Aromáticos	1	4	4.5	8.3	10.6

El proceso de pirólisis que utiliza como materia prima el etano, consiste en alimentar etano fresco y una mezcla de vapor de agua y gases de recicló a un horno para su calentamiento a una temperatura aproximada de 830 – 860 °C (Centro de Información Tecnológica (Chile), 1994;

Yancheshmeh et al., 2013), donde ocurren de manera general las siguientes reacciones (López Cabanes et al., 1989):

1. Ruptura de enlaces C – C



2. Deshidrogenación



Posteriormente los productos de reacción se conducen a una serie de etapas donde se enfrían hasta una temperatura cercana a los 600 °C, para que de manera consecutiva ingresen a un dispositivo de apagado reduciendo la temperatura de la mezcla drásticamente. De manera secuencial los gases se introducen a una serie de etapas de compresión (7 – 14 atm) pasándose por un lavado alcalino para remover las impurezas ácidas que pueden contener. Finalmente, la mezcla gaseosa se hace pasar por una torre de secado donde se elimina el contenido de humedad, los gases restantes entran a una serie de columnas de separación para obtener los productos en su mayor pureza (Centro de Información Tecnológica (Chile), 1994; Yancheshmeh et al., 2013). Por otra parte, el proceso de pirólisis con nafta o alguna otra fracción del petróleo es similar al procedimiento descrito para el craqueo del etano, variando en las condiciones de reacción a las cuales opera la etapa del calentamiento de la materia prima, ya que se vaporiza con vapor sobrecalentado en una relación 1/1 y se calienta en los hornos hasta una temperatura cercana a los 1000 °C. Posteriormente los productos de reacción se enfrían en otra sección a una temperatura mucho más baja (350 °C), para impedir la propagación de reacciones secundarias (Haribal et al., 2017).

Sin embargo, a pesar de que el proceso de craqueo térmico hoy en día permite obtener la mayor parte de la producción de etileno. Este presenta baja eficiencia térmica por la deposición de coque en el interior de los hornos, un rendimiento hacia etileno afectado por la cantidad de reacciones secundarias involucradas, costos de producción elevados debido a la dificultad de separación y generación de subproductos contaminantes (CO_x, NO_x). Los factores anteriores sumados al consumo energético reportado (27 – 31 GJ/ton etileno) (Haribal et al., 2017; Ren et

al., 2008, 2006), hacen de este proceso uno de los que requieren mayor capital de inversión y costos de producción de los que existen dentro de la industria química.

1.2.2.- Fluid Catalytic Cracking (FCC) o Craqueo Catalítico Fluidizado

El craqueo catalítico fluidizado o (Fluid Catalytic Cracking, FCC) es un proceso mediante el cual se descomponen moléculas grandes o de alto punto de ebullición, utilizando un catalizador sólido (principalmente una zeolita, Z30, Z280, Z1500) que se fluidiza para generar productos con moléculas más pequeñas de mayor valor agregado (Dalglish et al., 2007; Duda et al., 2018; Jarullah et al., 2017; Usman et al., 2017). A través de este proceso se obtiene la mayor parte de la gasolina que se utiliza en el mundo, así como también gasóleo, aceites ligeros, gas licuado de petróleo, gas seco (mezcla de metano, etileno, propileno e hidrógeno, entre otros) y coque (Dalglish et al., 2007; Jarullah et al., 2017; Sadeghbeigi, 2012).

Los componentes principales de una unidad de FCC son:

1. Sistema de precalentamiento
2. Riser
3. Regenerador

En el sistema de precalentamiento se eleva la temperatura de la materia prima mediante una serie de intercambiadores de calor en un rango de 372 a 540 °C. Posteriormente se transporta al reactor, donde se llevan a cabo las reacciones de craqueo (endotérmicas) con un tiempo de contacto entre la alimentación y el catalizador de entre 2 a 10 segundos. Los gases obtenidos son extraídos por la parte superior del reactor y canalizados a la sección de fraccionamiento y estabilización, mientras que el catalizador desactivado se dirige a la sección de regeneración donde se trata térmicamente para eliminar el contenido de coque y consecutivamente reintegrado a la sección de reacción (Dalglish et al., 2007; Jarullah et al., 2017; Sadeghbeigi, 2012).

No obstante, aunque el etileno es uno de los compuestos obtenido a través de este proceso, se ha reportado que la cantidad de gas seco producido puede representar de un 3 a un 6% en peso de los productos totales, cifras que no son capaces de satisfacer la demanda mundial de etileno que actualmente predomina (Cavani et al., 2007; Wang et al., 2017).

1.2.3.- Deshidrogenación catalítica directa

La palabra deshidrogenación hace referencia a la reacción que se lleva a cabo al remover hidrógeno de una molécula, principalmente un alcano (Grabowski, 2006; Jesús et al., 2011; Primo Yúfera, 1996), de acuerdo a la siguiente ecuación:



Esta reacción es altamente endotérmica, favoreciéndose a temperaturas elevadas (cerca de los 800 °C), para favorecer el rompimiento de los enlaces carbono–hidrógeno. De manera general las reacciones de deshidrogenación presentan las siguientes limitaciones propuestas por Grabowski 2006:

1. Restricciones termodinámicas sobre la conversión del alcano y la selectividad hacia el alqueno.
2. Presencia de reacciones secundarias
3. Formación de coque y constante desactivación del catalizador
4. Alto consumo energético

Para el caso específico de la deshidrogenación del etano, varios estudios han reportado que este proceso no es muy factible debido a que genera un bajo rendimiento hacia etileno y por lo tanto la temperatura debe incrementarse. Sin embargo, este hecho trae como resultado la formación de coque, un incremento de la presión de operación y una disminución en la selectividad global (Van Goethem et al., 2007).

1.3- DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA CATALÍTICA DE ETANO

Con el paso de los años, la comunidad científica e industrial se han dado a la tarea de buscar nuevas alternativas para la producción de etileno, lo cual se debe a la creciente demanda de este compuesto y a los diferentes aspectos que los actuales procesos presentan respecto a los costos de producción, niveles de consumo energético, rendimientos hacia etileno y problemas ambientales; lo que ha generado un interés por estudiar una ruta potencialmente efectiva para producir etileno (DHO-Et).

Este tipo de reacción comenzó a estudiarse aproximadamente a partir de 1978 (Burch et al., 1993; Cavani et al., 2007; Cavani and Trifirò, 1995; Centi et al., 2001; Imai et al., 1987; López Nieto et al., 2008; McCain and Charleston, 1985; Michaels et al., 1970; Shi et al., 2017; Walker

et al., 1995; Wilson et al., 1978; Zheng et al., 2008; Zhu et al., 2014), para diferentes alcanos ligeros (propano, butano); siendo el isobuteno uno de los primeros compuestos sintetizados a través de esta ruta (Cavani and Trifirò, 1995; Jesús et al., 2011). En los últimos años las investigaciones se han enfocado en la DHO-Et, logrando avances en la formulación de catalizadores específicos para el desarrollo de esta reacción.

1.3.1.- Características termodinámicas de la reacción

La deshidrogenación oxidativa se lleva a cabo en presencia de un aceptor de hidrógeno, como lo es el oxígeno molecular. Esta característica le proporciona al proceso la facilidad de superar los principales problemas técnicos de la deshidrogenación directa (Cavani and Trifirò, 1995). La introducción de un agente oxidante permite, como su nombre lo indica, oxidar el hidrógeno que se genera como producto de reacción de la deshidrogenación. Además como beneficio adicional, el uso industrial del oxígeno representa un bajo costo y genera un mínimo impacto ambiental (Grabowski, 2006).

Tabla 1.2.- Propiedades termodinámicas a temperatura estándar para la reacción principal de DHO y reacciones secundarias

Reacción	ΔH° a 25°C (kJ/mol)	ΔG° a 25°C (kJ/mol)
$C_2H_{6(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)}$	-104.86	-127.710
$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$	-1427.82	-1462.386
$C_2H_{6(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} + 3H_2O_{(g)}$	-861.84	-1006.083
$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	-1322.96	-1283.976
$C_2H_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$	-756.98	-851.491

En la Tabla 1.2 se muestra la termodinámica de la reacción principal de DHO-Et y las reacciones secundarias de oxidación. Como se puede observar, todas las reacciones que comprenden la deshidrogenación oxidativa son de naturaleza exotérmica. Sin embargo, la reacción principal es la que presenta el menor valor de entalpía de reacción, respecto a las reacciones secundarias. Por lo tanto, las reacciones secundarias representan una aportación de

calor muy importante durante la DHO-Et, las cuales pueden generar un efecto sobre la producción de etileno. Por otra parte, el cambio de la energía libre de Gibbs indica que todas las reacciones tienden a ser termodinámicamente viables debido a que pueden alcanzar un estado energéticamente estable, no obstante, las reacciones de oxidación presentan valores numéricos mayores de energía, lo que demuestra que tales reacciones tienden a ser más estables que la reacción de formación de etileno.

1.3.2.- Tipos de catalizadores utilizados para la deshidrogenación oxidativa de etano

En gran medida, el desarrollo de la tecnología para la aplicación de la DHO-Et ha consistido en la creación de un sistema catalítico que permita obtener altas selectividades y buenos rendimientos hacia el etileno. Estos sistemas se pueden resumir en dos grupos (Cavani and Trifirò, 1995; Chalakov et al., 2009; Grabowski, 2006):

1. Catalizadores basados en iones y óxidos alcalinos y alcalinotérreos.
2. Catalizadores a base de óxidos de metales de transición reducibles

Una de las características principales de los sistemas catalíticos del primer grupo, consiste en que muestran una selectividad del 30 – 32% de la reacción hacia el etileno a temperaturas superiores a los 600 °C para formar radicales etilo que reaccionan posteriormente en la fase gaseosa (Cavani and Trifirò, 1995; Grabowski, 2006). Otros estudios han reportado que la selectividad de estos sistemas catalíticos mejora cuando se utilizan compuestos clorados en la mezcla de alimentación o cuando el catalizador se encuentra dopado con halógenos; se cree que los radicales halogenuros generan una modificación en la superficie del catalizador que favorece la descomposición homogénea de la molécula de etano para generar los radicales etilo. Sin embargo, el uso de compuestos halogenados genera un efecto no deseado en el equipo, ya que acelera el proceso de corrosión del mismo y su recuperación genera un costo adicional (Burch et al., 1993; Cavani and Trifirò, 1995; Grabowski, 2006; Wilson et al., 1978). En otros estudios se han propuesto diferentes formulaciones de sistemas catalíticos que permiten alcanzar rendimientos hacia etileno, superiores al 30%, sin embargo son activos a temperaturas superiores a los 600 °C (Au et al., 1999; Burch et al., 1993; Cavani and Trifirò, 1995; Grabowski, 2006; Luo et al., 1997; Luo and Wan, 1997; Michaels et al., 1970; Védrine and Fecheté, 2016; Zhao et al., 2010).

Por otra parte, los catalizadores a base de óxidos de metales de transición han demostrado que son altamente activos, produciendo etileno con buen porcentaje de selectividad a temperaturas relativamente menores en comparación con los sistemas catalíticos de metales alcalinos y alcalinotérreos (Cavani and Trifirò, 1995; Grabowski, 2006). Estos catalizadores siguen siendo objeto de diferentes estudios y pruebas para comprender el mecanismo a través del cual ocurre la deshidrogenación oxidativa, así como para establecer las diferentes combinaciones de elementos y compuestos partícipes en la formulación del catalizador. Se ha reportado que los óxidos mixtos de Mo, V y Nb son activos en la oxidación a temperaturas cercanas a los 400 °C presentando una selectividad al etileno superior al 80%. También se ha reportado que mezclas de óxidos de vanadio dopados con diferentes metales (Co, Ni, Cr, Al, Sn) presentan selectividades favorables para etileno (Bondareva et al., 2015; Cavani and Trifirò, 1995; Grabowski, 2006; Heracleous and Lemonidou, 2005; Sadrameli, 2016; Védrine and Fechete, 2016). Sin embargo, existen distintos factores que influyen en la selectividad y actividad del catalizador como el tiempo de reacción, la composición de la mezcla de alimentación y la temperatura de reacción. Por lo tanto, actualmente se siguen desarrollando sistemas catalíticos de esta naturaleza (óxidos de metales de transición), los cuales permitan obtener los mejores resultados de conversión de etano, selectividad y rendimiento hacia etileno.

1.3.2.1- Catalizador óxido mixto multimetálico MoVTeNbO

Dentro del segundo grupo de catalizadores sintetizados para desarrollar la DHO-Et, se encuentran los óxidos metálicos binarios y los óxidos metálicos ternarios y cuaternarios (Botella et al., 2004; Desponds et al., 1993; Karim et al., 2003; López Nieto et al., 2010; Osawa et al., 2000; Xie et al., 2005). Dentro de este grupo, el óxido mixto multimetálico MoVTeNbO presenta una alta actividad catalítica y buen rendimiento hacia etileno por debajo de los 500 °C. En 1978 Wilson et al., publicó un estudio en el cual se analizaban óxidos mixtos de molibdeno y vanadio en conjunto con una variedad de metales (Ti, Ta, Cu, W, Fe, Nb, Mn) con los cuales se observó que el óxido MoVNb presentaba una conversión de etano cercana al 50% a una temperatura aproximada de 400 °C. Posteriormente, en 1985 James H. McCain et al., reportaron un procedimiento para llevar a cabo la DHO-Et a etileno a baja temperatura (350 -400 °C)

utilizando un catalizador de óxido de Mo, V, Nb, Sb y un metal de los grupos A o B de la tabla periódica; siendo el Te uno de los metales evaluados (McCain and Charleston, 1985).

Varios trabajos (Botella et al., 2004, 2001; García-González et al., 2002; López Nieto et al., 2003; Ueda et al., 2002; Valente et al., 2014; Védrine and Fecheté, 2016) se han enfocado en investigar las características del catalizador MoVTeNbO para poder explicar de qué forma se lleva a cabo la DHO-Et. Demostrando que las condiciones de preparación del catalizador tienen un efecto directo sobre la incorporación de los diferentes metales presentes en la formulación y proponiendo a partir de sus observaciones la existencia de dos fases cristalinas a las que denominan M1 y M2, (ver Figura 1.2) (Botella et al., 2004). Estas fases presentan estructuras del tipo ortorrómbica y hexagonal, respectivamente, que contenían los cuatro elementos metálicos. Se ha sugerido que la fase M1 está compuesta por una estructura cristalina ortorrómbica, $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) que está relacionada con la activación del alcano y que contiene los sitios más activos y selectivos para la DHO-Et, mientras que la M2 está compuesta por una combinación de estructuras pentagonales, hexagonales y heptagonales $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) y que es la fase que se relaciona con la alta selectividad hacia los productos de oxidación total (Botella et al., 2005, 2004; Che-Galicia, 2016; Millet et al., 2002; Valente et al., 2014).

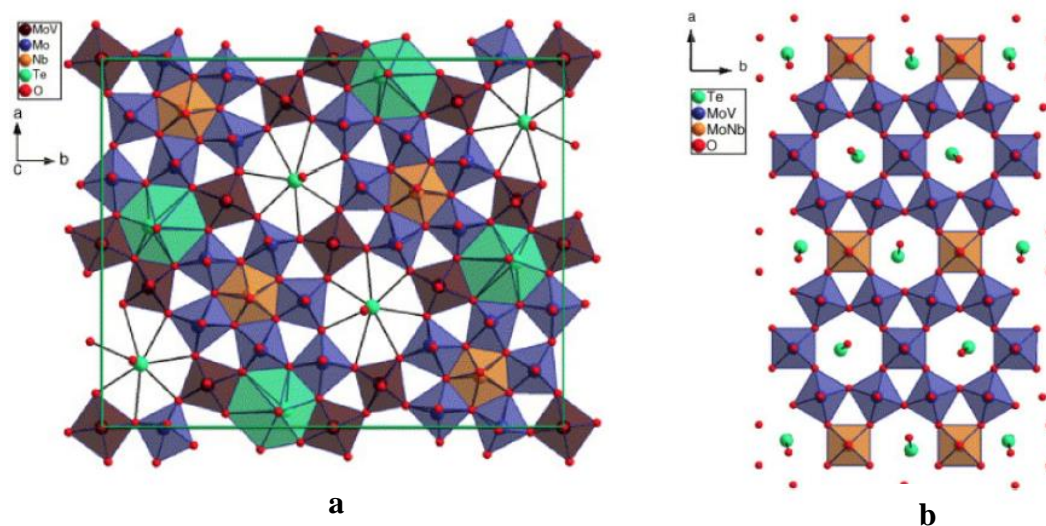


Figura 1.2.- Estructuras cristalinas propuestas para el catalizador MoVTeNbO: a) fase M1 ($\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$) y b) fase M2 ($\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$) (Che-Galicia, 2016)

En ambas fases el contenido de oxígeno no se define con precisión debido a que puede variar según el nivel de sustitución de los cationes del Mo por los cationes de V y Nb y por el número de oxígenos coordinados a los átomos de Te y el estado de oxidación de los cationes de Te; siendo este último metal, el elemento clave para la cristalización de las fases (Millet et al., 2002). También se ha reportado que este tipo de catalizadores presentan alta selectividad hacia etileno en el orden del 90% y valores de conversión de etano cercanos al 50% (Botella et al., 2004; Che-Galicia, 2016; Valente et al., 2013).

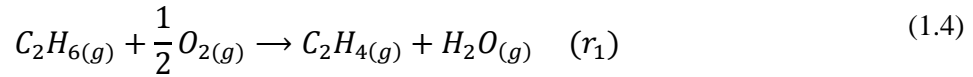
1.3.2.2- Modelo cinético para la deshidrogenación oxidativa sobre el catalizador MoVTeNbO

En lo que respecta a la reacción de DHO-Et, algunos investigadores han tratado de proponer modelos cinéticos para explicar el mecanismo de reacción (Chalakov et al., 2009; Heracleous and Lemonidou, 2005; Kao et al., 1994; Khan et al., 2017; Klose et al., 2004; Oyama et al., 1990; Shi et al., 2017; Valente et al., 2013; Védrine and Fechete, 2016). De manera particular Che-Galicia, 2016, desarrolló tres modelos cinéticos basados en los siguientes formalismos:

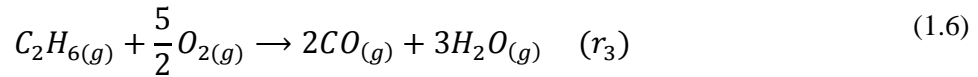
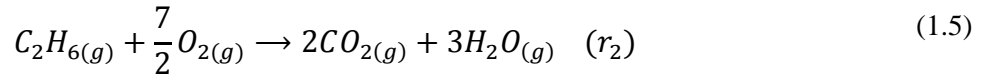
1. Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson (LHHW)
2. Eley-Rideal (ER)
3. Mars van Krevelen (MvK)

Para el desarrollo de estos modelos, se realizaron una serie de experimentos donde se utilizó un lecho catalítico de 0.60 g, con un tamaño promedio de partícula de 150 μm . Se alimentaron al reactor una mezcla de etano (o etileno), oxígeno y nitrógeno con distintas composiciones. En el primer grupo de experimentos se varió la temperatura en un intervalo de 400 a 480 $^{\circ}\text{C}$ y el espacio velocidad en un intervalo de 23 a 70 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h}/\text{mol}_{\text{etano}}$, mientras la presión parcial de entrada del etano, oxígeno y nitrógeno se mantuvo constante en 7, 5.5 y 65.6 kPa, respectivamente. El segundo grupo de experimentos se realizó a 440 $^{\circ}\text{C}$ y se varió la presión parcial de entrada de etano, mientras la del oxígeno se mantuvo constante, y se realizó también de manera inversa. El último grupo de experimentos se realizó alimentando etileno en lugar de etano a las mismas condiciones de operación utilizadas en el segundo conjunto de experimentos (Che-Galicia, 2016).

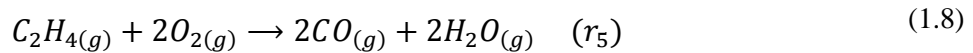
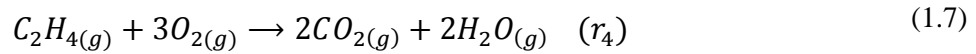
En la primera reacción (r_1) el etileno se forma a través de la deshidrogenación oxidativa:



En la segunda y tercera reacción (r_2 y r_3) el etano reacciona con el oxígeno para generar los óxidos de carbono y agua:



El etileno producido se oxida generando dióxido de carbono (r_4), monóxido de carbono (r_5) y agua:



El modelo LHHW supone un solo tipo de sitios activos en el catalizador (Che-Galicia, 2016), adsorción competitiva entre los reactivos y productos por los sitios activos, y adsorción disociativa del oxígeno. Los pasos de reacción son superficiales, se llevan a cabo rápidamente y son las etapas controlantes; mientras que las reacciones de adsorción y desorción se encuentran en quasi-equilibrio. En el caso del mecanismo ER se plantea que los únicos componentes adsorbidos en los sitios activos son el oxígeno y el agua, llevándose a cabo la adsorción del oxígeno de manera disociativa, mientras que la del agua es asociativa. También se supone que el etano reacciona desde la fase gas sin adsorberse, que los pasos de reacción superficiales se llevaban a cabo rápidamente y son las etapas controlantes; mientras que las reacciones de adsorción y desorción se encuentran en quasi-equilibrio. El mecanismo MvK considera que la reacción se lleva a cabo a través de ciclos oxido-reducción, donde el oxígeno de la red cristalina se restaura con el oxígeno de la fase gas.

Para poder seleccionar el modelo cinético que mejor representa la reacción de DHO-Et a etileno sobre el catalizador MoVTeNbO, se estimaron los parámetros cinéticos con la finalidad de comprobar que dichos resultados fueran capaces de representar los fenómenos fisicoquímicos de manera adecuada, además de ser estadísticamente significativos (Che-Galicia, 2016). Se realizó una comparación entre los flujos obtenidos de manera experimental para cada componente en el reactor, con los flujos obtenidos a través de la solución de los modelos. Se

observó que los formalismos LHHW y ER fueron los que mejor representaron los resultados experimentales, con un margen de error menor al 10%, mientras que la estimación de los parámetros cinéticos generados para cada modelo resultó ser mejor para el modelo ER, que tuvo un ajuste dentro del intervalo del 95% de confianza.

El criterio de información bayesiano (BIC) se utilizó para seleccionar el mejor modelo entre los formalismos LHHW y ER, el cual permitió demostrar que el modelo ER presentaba mejor ajuste respecto a los datos experimentales que el modelo de tipo LHHW. De esta manera, a través de los criterios estadísticos y experimentales se consideró que el mejor modelo cinético que representaba al proceso DHO-Et sobre el catalizador óxido mixto multimetálico MoVTenbO fue el modelo ER; el cual se presenta a continuación (Che-Galicia, 2016). Las ecuaciones 1.9 – 1.13 expresan las velocidades de reacción

$$r_1 = k_1 p_{C_2H_6} \theta_O \quad (1.9)$$

$$r_2 = k_2 p_{C_2H_6} \theta_O^{m_2} \quad (1.10)$$

$$r_3 = k_3 p_{C_2H_6} \theta_O^{m_3} \quad (1.11)$$

$$r_4 = k_4 p_{C_2H_4} \theta_O^{m_4} \quad (1.12)$$

$$r_5 = k_5 p_{C_2H_4} \theta_O^{m_5} \quad (1.13)$$

El balance global de la ecuación de sitios se representa a través de la ecuación 1.14:

$$\theta_* + \theta_O + \theta_{H_2O} = 1 \quad (1.14)$$

Las ecuaciones 1.15 y 1.16 definen la fracción de sitios ocupados por el oxígeno y el agua:

$$\theta_O = (K_{O_2} p_{O_2})^{\frac{1}{2}} \theta_* \quad (1.15)$$

$$\theta_{H_2O} = (K_{H_2O} p_{H_2O}) \theta_* \quad (1.16)$$

La ecuación de sitios activos que resulta de la combinación de las ecuaciones 1.14, 1.15 y 1.16 es:

$$\theta_* = \frac{1}{1 + (K_{O_2} p_{O_2})^{\frac{1}{2}} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (1.17)$$

1.4- MEMBRANAS

Se puede definir a una membrana como una fase permeable o semipermeable que normalmente se encuentra en forma de pared delgada, hecha de una variedad de materiales que van desde sólidos inorgánicos hasta diferentes tipos de polímeros (Sanchez Marcano and T. Tsotsis, 2002). La función de la membrana es controlar el intercambio de materiales entre dos fases fluidas adyacentes, para ello la membrana actúa como una barrera, que separa las diferentes especies controlando su velocidad relativa de transporte a través de sí misma (Sanchez Marcano and T. Tsotsis, 2002; Wei et al., 2013). Esta acción genera como resultado que una de las corrientes se encuentre enriquecida de uno de los componentes de interés, mientras que la otra corriente se agote del mismo. Los procesos de transporte a través de la membrana son el resultado de una fuerza impulsora, a la que se le puede asociar un gradiente de presión, temperatura, concentración, potencial eléctrico, etc.

Para efectuar la separación de las mezclas, las membranas dependen de dos parámetros: 1) la permeabilidad y 2) la selectividad. La permeabilidad se define como el flujo (molar o volumétrico) por unidad de área de membrana a través del grosor de la membrana y del tipo de fuerza impulsora, mientras que la selectividad se caracteriza por ser la capacidad de la membrana para separar dos especies moleculares dadas y que se define como la relación de las permeabilidades individuales para las dos especies (Sanchez Marcano and T. Tsotsis, 2002).

1.4.1.- Clasificación de las membranas

De manera general las membranas se clasifican de acuerdo al tipo de material de la capa permselectiva en orgánicas, poliméricas, inorgánicas, metálicas y de carbón, entre otras. El tipo de material utilizado en su fabricación depende del proceso de separación deseado, la temperatura de operación, la fuerza impulsora utilizada en la separación, la permeabilidad y selectividad requeridas y de los requisitos de estabilidad térmica y mecánica. En aplicaciones donde se combina el proceso de reacción con el de separación, la membrana debe presentar estabilidad a las condiciones de reacción (Ismail and David, 2001; Sanchez Marcano and T. Tsotsis, 2002).

Existen aplicaciones donde las membranas poliméricas u orgánicas no funcionan adecuadamente, por ejemplo a temperaturas elevadas o donde se utilizan altos esfuerzos

mecánicos, siendo las membranas inorgánicas recomendadas para este tipo de ambientes específicos.

1.4.1.1- Membranas inorgánicas

Este tipo de membranas tuvo su desarrollo antes de 1945, sin embargo su aplicación principal fue para fines militares o nucleares. A principios de 1980 se comenzó a usar con fines más generalizados mejorando sus propiedades para ser utilizadas de manera industrial (Ismail and David, 2001). Las membranas inorgánicas se han clasificado en dos categorías principales en función de su estructura: 1) Membranas inorgánicas porosas y 2) Membranas inorgánicas densas (no porosas), según se muestra en la Figura 1.3. Además las membranas inorgánicas porosas se pueden dividir en dos categorías atendiendo a sus características micro estructurales, siendo estas asimétricas y simétricas (Hsieh, 1996).

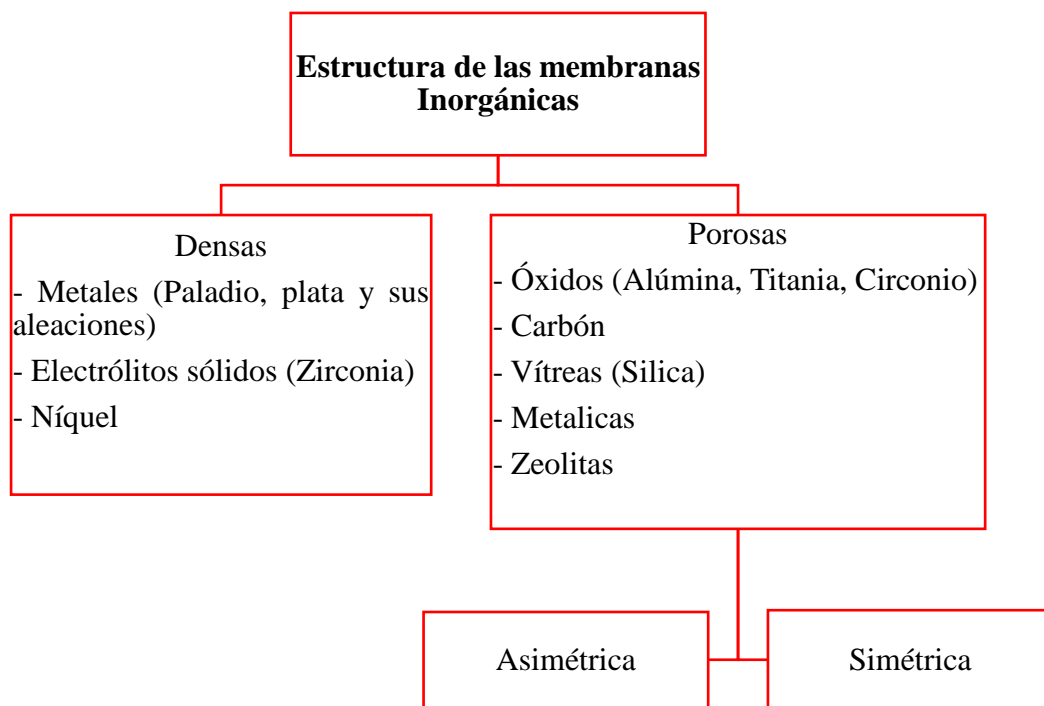


Figura 1.3.- Clasificación de las membranas inorgánicas

Las membranas porosas con poros de más de 0.3 nm generalmente funcionan como tamices para moléculas y partículas grandes. Membranas vítreas, metálicas, de alúmina, de circonio, de zeolitas y de carbono se utilizan comercialmente como membranas porosas. Por otra parte, las membranas densas están hechas de paladio y sus aleaciones, plata, níquel y circonio, utilizadas principalmente para separación de componentes gaseosos y el transporte se produce a través de partículas cargadas; sin embargo este tipo de membranas tienen una aplicación industrial limitada debido a su baja permeabilidad en comparación con las membranas inorgánicas porosas.

1.5.- PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE CALOR EN REACTORES DE LECHO FIJO

El estudio del transporte de calor en reactores de lechos fijos es de gran importancia. Sin embargo, estos estudios presentan un grado de complejidad sobre todo cuando las reacciones son altamente exotérmicas o endotérmicas. Los reactores de lecho fijo son sistemas complejos para los cuales no existe un modelo detallado que explique en su totalidad la cantidad de fenómenos de transferencia de calor que se pueden llevar a cabo. Uno de los entornos más habituales para efectuar el estudio de la transferencia de calor, es en ausencia de reacción química con la finalidad de observar el desarrollo de los fenómenos de calor sin la intervención de los efectos generados por la reacción química.

Para la determinación de los coeficientes de transferencia en los lechos empacados es necesario conocer los diferentes mecanismos de transferencia de calor que existen en este. Éstos han sido estudiados en trabajos anteriores (Che-Galicia, 2016; Yagi and Kunii, 1957) y se presentan a continuación:

- a) Conducción a través del sólido: El calor se transmite a través de la superficie de la partícula con mayor temperatura hasta la de menor temperatura, es decir del centro del lecho a la pared del tubo, paralelo a la dirección de flujo de calor del fluido (Che-Galicia, 2016; Yagi and Kunii, 1957).
- b) Transferencia de calor a través de la superficie de contacto del sólido: Este tipo de mecanismo depende de la conductividad del material y de las áreas de contacto entre las partículas. Este fenómeno depende de la forma de empacamiento de las partículas sólidas

y de la geometría de dicha partícula, siendo mayor en partículas donde exista una mayor área de contacto entre las mismas (Che-Galicia, 2016; Yagi and Kunii, 1957).

- c) Conducción a través de la película de fluido cerca del punto de contacto sólido-sólido: Se asume que existe una película entre dos partículas que se mantiene a una temperatura promedio entre estas, por lo que la transferencia de calor ocurre de la partícula de mayor temperatura a la de menor (Che-Galicia, 2016; Yagi and Kunii, 1957).
- d) Conducción dentro del fluido: Se tiene conocimiento de que si el número de Reynolds de partícula es superior a 40, este fenómeno es insignificante en comparación con la transferencia de calor por mezclado turbulento (Che-Galicia, 2016; Yagi and Kunii, 1957).
- e) Transferencia de calor por mezclado turbulento: Mecanismo de transferencia radial que presenta mayor contribución en el lecho fijo, atribuido al grado de mezclado y choque de las moléculas del fluido que circulan a través del lecho (Che-Galicia, 2016; Yagi and Kunii, 1957).

Todos los fenómenos anteriores, se agrupan en los parámetros de transferencia de calor efectivos, definidos como la conductividad térmica radial (k_{er}) y el coeficiente de transferencia de calor en la pared (h_w). La importancia de calcular dichos parámetros radica en la certeza de los resultados que se generan cuando son utilizados para determinar el comportamiento de la temperatura dentro del reactor; por lo que obtener valores adecuados de dichos parámetros permite obtener un grado de confianza en aplicaciones posteriores. Che-Galicia, 2016, estimó los parámetros de transferencia de calor en un reactor a escala industrial incorporando los efectos de la hidrodinámica dentro del mismo.

Para ello utilizó datos obtenidos a partir de las observaciones de temperatura en la dirección axial y radial. Los parámetros obtenidos debido a este trabajo, permitieron obtener un ajuste adecuado de los perfiles de temperatura para el reactor, que se comprobó de manera experimental.

1.6- MODELADO DE REACTORES CATALÍTICOS PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO A ETILENO

El modelado matemático es una herramienta que permite la solución de problemas complejos a través de la representación de un fenómeno de estudio por medio de un modelo matemático que contiene variables y parámetros con la finalidad de obtener información que permita entender y/o comprender el proceso (Kishurim et al., 2013). Esta herramienta ha sido parte en la mayoría de las disciplinas de la ciencia, siendo la ingeniería química una de ellas; ya que a través del desarrollo de modelos es posible explicar los fenómenos que ocurren en los diferentes procesos.

Dentro de la ingeniería química, una de las áreas en las cuales el modelado tiene un alto impacto es la ingeniería de reacciones, ya que es importante proporcionar el conocimiento necesario sobre el desarrollo de las reacciones químicas y la dependencia de las diferentes variables con las que tienen relación. Esto con la finalidad de entenderse, controlarse y en la medida de lo posible optimizarse generando un impacto en variables como la productividad, seguridad operacional y calidad. En la actualidad no existe en operación un reactor a escala industrial en el cual se desarrolle la DHO-Et, por lo que se trabaja en el diseño del reactor.

1.6.1.- Tipos de modelos para reactores de lecho fijo

Los reactores catalíticos de lecho empacado son aquellos equipos que ponen en contacto una corriente de fluido con un catalizador sólido (Levenspiel, 1999). Durante mucho tiempo han sido uno de los reactores con mayor aplicación en la industria química debido a su fácil construcción y a la diversidad de reacciones que pueden llevarse a cabo bajo su configuración. El amplio uso de estos reactores en la industria (Andrigo et al., 1999), ha generado un interés en entender los fenómenos que intervienen durante la producción de un compuesto generando diferentes alternativas de estudio. Éstas dependen del grado de complejidad del proceso, del esquema de reacción, de la sensibilidad a las perturbaciones y del grado de precisión con el que se conocen los parámetros cinéticos y de transporte (Froment et al., 2011). Dentro de las metodologías propuestas para el modelado de un reactor de lecho empacado, existen dos categorías que se utilizan generalmente las cuales se muestran en la Figura 1.4.

Los modelos propuestos en la Figura 1.4 se clasifican según el orden de complejidad y de la precisión con el que se conocen los parámetros de transporte, tales como los coeficientes de

dispersión en dirección axial y radial. . Las primeras dos divisiones consisten en el número de fases consideradas para la simulación, siendo los modelos pseudohomogéneos aquellos que no consideran la presencia del catalizador. En contraste, los modelos heterogéneos consisten en ecuaciones que consideran la fase fluida y el catalizador. Posteriormente en el orden de complejidad se encuentran las dimensiones en las cuales se llevan a cabo los diferentes transportes de masa y energía; para ello el modelo más básico considera que ambos transportes (masa y energía) se llevan a cabo únicamente en dirección axial de manera ideal (flujo tapón). Se puede suponer un cierto grado de mezclado al considerar el fenómeno de dispersión en la dirección axial o una combinación de dispersión de masa y energía en la dirección axial y radial. El modelo básico de la categoría heterogénea considera solo el transporte de manera ideal (flujo pistón), pero distingue entre las fases fluido y sólido. El siguiente modelo toma en cuenta los gradientes dentro del catalizador, mientras que los modelos bidimensionales consideran ecuaciones diferentes para la fase sólida y fluida en la dirección axial y radial.

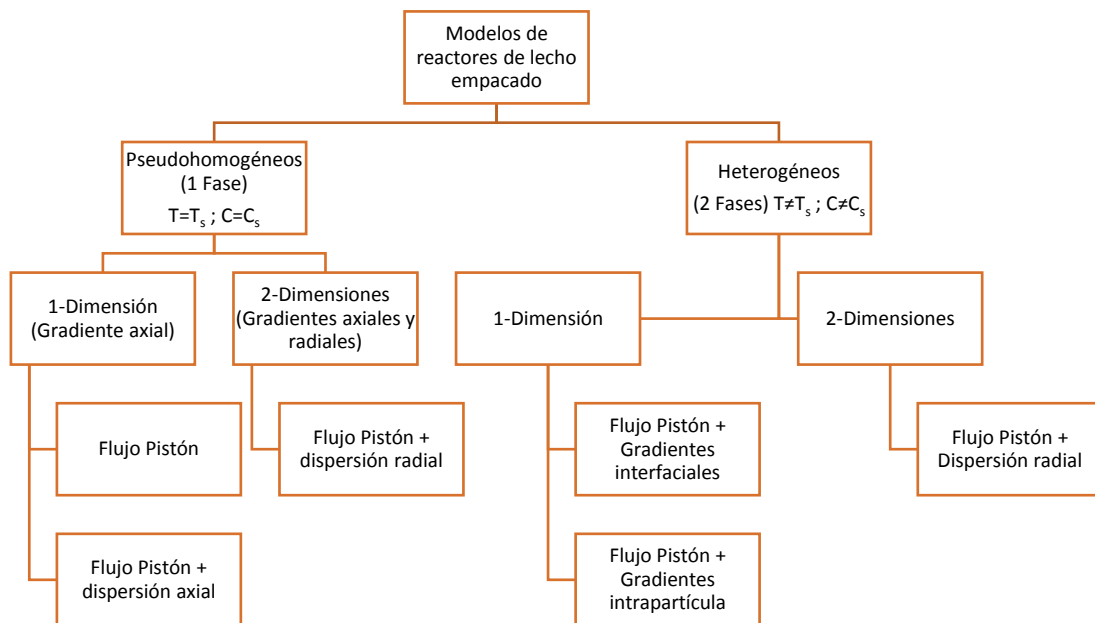


Figura 1.4.- Clasificación de los modelos matemáticos para reactores de lecho fijo (Froment et al., 2011; Iborra et al., 2013)-

1.6.2.- Modelado de reactores de lecho fijo para la DHO-Et.

Existen diversos trabajos que se han desarrollado para estudiar la reacción de DHO-Et en reactores de lecho empacado. Yang et al., 2008, desarrollaron un modelo a través de dinámica de flujo computacional (CFD) en el cual propusieron un esquema de 8 reacciones, una de las cuales era del tipo reversible y correspondía a la generación del etileno e hidrógeno a partir del etano. Las simulaciones se realizaron en el intervalo de temperaturas entre 700 – 965 °C utilizando la cinética de un catalizador del tipo Pt-Sn. El modelo planteado para la simulación fue pseudohomogéneo unidimensional. Se obtuvieron conversiones del 78 al 82.5% y selectividades hacia etileno del 90%. Por otra parte López et al., 2008 desarrollaron un modelo pseudohomogéneo unidimensional, utilizando un esquema de tres reacciones y una cinética desarrollada para un catalizador del tipo óxido mixto a base de Ni-Nb-O (Heracleous and Lemonidou, 2006). Los autores proponen dos tipos de arreglos para la operación del proceso. En el primer arreglo consideraron una etapa de lecho empacado, mientras que en el segundo arreglo propusieron el uso de dos etapas de lecho empacado con alimentación intermedia de aire entre ambos lechos. Además utilizan dos diferentes geometrías de los pellets de catalizador (esférico y cilindro hueco). Las condiciones de la alimentación de la mezcla de reacción fueron una presión de 5 atm, una temperatura de 367.5 °C para el primer arreglo y 375 °C para el segundo arreglo. Al término de las simulaciones se concluye que es posible desarrollar la reacción de DHO-Et bajo ambas configuraciones de reactor, manteniendo bajas presiones parciales de oxígeno y una alta área de transferencia de calor debido al incremento de la temperatura en el lecho catalítico. También se menciona que los pellets con geometría de tipo cilindro permiten reducir la caída de presión en el lecho y manejar un mayor caudal de gas, además de que existía un efecto positivo en la distribución de la alimentación de oxígeno.

Otro de los estudios fue realizado por Hamel et al., 2008, consiste en llevar a cabo el análisis basado en modelos de dos tipos de reactores en conjunto con una parte experimental. La parte experimental consiste en un reactor de lecho empacado convencional y en un reactor de lecho empacado con membrana utilizando una configuración de tres elementos en cascada. Se utilizó el esquema de reacciones propuesto para un catalizador del tipo $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual considera cinco reacciones en las que tres de ellas interviene el etano y dos el etileno (Klose et al., 2004). El modelado de los reactores se resolvió utilizando el software COMSOL considerando un modelo en una dimensión pseudohomogéneo. Posteriormente, los reactores experimentales

fueron modelados en el intervalo de temperaturas entre 480 - 630 °C, llegándose a observar resultados diferentes entre ambos casos de estudio, obteniéndose un valor de rendimiento mayor en los reactores de membrana. Para el caso del sistema de tres reactores en cascada fue de 31.6%, para el reactor con membrana de una sola etapa fue de 26.5% mientras que para un reactor de lecho empacado convencional fue de 25.6 %.

Rodríguez y colaboradores (Rodríguez et al., 2010) implementaron un modelo pseudohomogéneo unidimensional para un reactor multitubular empacado convencional y para un reactor empacado con membrana, utilizando un esquema de tres reacciones y la cinética planteada para un catalizador del tipo óxido mixto Ni-Nb-O. En el desarrollo del trabajo compararon las diferentes variables operacionales de los reactores, tales como la temperatura en el reactor, el flujo de alimentación, la presión de alimentación (5 atm), la densidad del lecho y para el caso del reactor de membrana, el flujo de oxígeno y la presión de permeación (5 – 6.147 atm). Se observó un comportamiento distinto en ambos reactores, siendo una de las principales diferencias la temperatura en el reactor, ya que en el caso del reactor de membrana se observó la presencia de una zona de elevada temperatura que influyó en un decremento de la selectividad hacia etileno atribuido a la baja capacidad térmica del gas que se utilizó para enfriar la reacción en comparación con el sistema convencional, donde el agente enfriante mantuvo un perfil ligeramente estable. También se concluye que el aumento de la densidad del lecho genera efectos opuestos en ambas configuraciones de reactores, ya que en el reactor empacado tradicional favorece la aparición de puntos calientes en el reactor, mientras que en el reactor de membrana se genera un mayor consumo del oxígeno permeado favoreciendo la selectividad hacia etileno. Los autores concluyen que el reactor de membrana es capaz de alcanzar una alta selectividad y una producción de etileno significativa, debido a las bajas presiones parciales de oxígeno dentro del reactor que permiten controlar la generación de calor favoreciendo la reacción de menor exotermicidad.

En otro estudio realizado por los mismos autores (Rodriguez et al., 2010), analizaron el modelado de un reactor multitubular empacado con membrana, proponiendo para ello un modelo pseudohomogéneo en dos dimensiones, utilizando la misma cinética propuesta para un catalizador del tipo óxido mixto Ni-Nb-O. Observaron la viabilidad de utilizar un modelo bidimensional para representar los perfiles de concentración y temperatura en coordenadas axiales y radiales, así como la influencia de las principales variables de operación en el

rendimiento del reactor. Se concluye que el reactor de membrana permite obtener perfiles de temperatura más estables que los obtenidos en un reactor de lecho empacado convencional y mejor producción de etileno.

Otros autores (Darvishi et al., 2013), utilizaron un modelo pseudohomogéneo unidimensional para representar la DHO-Et en un reactor empacado con una y con dos etapas, el cual cuenta con alimentaciones intermedias de aire. Dentro de sus conclusiones se determina que el uso de una alimentación de oxígeno distribuida a través de un número de inyecciones mejora significativa en el rendimiento del reactor en términos de selectividad hacia etileno y conversión de etano. A su vez se observa que el problema de los puntos calientes en el reactor se minimiza aplicando dosificación de oxígeno.

Che-Galicia et al, 2015, realizaron el modelado de un reactor de lecho empacado con relación de diámetro de tubo y diámetro de partícula de 3.12 mediante un modelo heterogéneo bidimensional. Este modelo utiliza la cinética propuesta para un óxido mixto multimetálico MoVTaNbO considerando cinco reacciones. Por otra parte, los parámetros de transferencia de calor se estimaron en ausencia de reacción química en un reactor escala industrial considerando el efecto de la hidrodinámica. Se estudió el efecto en la variación de la temperatura de operación del enfriante y del flujo de alimentación. Se pudo observar que la temperatura del enfriante es una de las variables más importantes, la cual afecta la conversión de etano y la selectividad hacia etileno. Esto se debe a la formación de puntos calientes a temperaturas mayores de 440 °C, lo cual representa un posible daño a la estructura del catalizador. Además estos puntos calientes aceleran la velocidad de reacción favoreciendo las reacciones de oxidación total. Asimismo, se realizó un análisis de sensibilidad paramétrica que demostrando que la temperatura de operación del agente refrigerante y la concentración de etano en la alimentación son variables significativas que influyen directamente en el rendimiento del reactor.

Otro estudio realizado en 2017 (Skoufa et al., 2017) utilizó la cinética de la deshidrogenación oxidativa sobre un catalizador óxido mixto Ni-Nb-O, desarrollando un modelo pseudohomogéneo unidimensional. El objetivo del trabajo consistió en definir las condiciones óptimas de operación, temperatura, presión de alimentación, relación molar de alimentación y dosificación de oxígeno. Se estudió una dosificación de aire por etapas a través del reactor, lo cual incremento la selectividad hacia etileno y la conversión de etano, y a su vez impactó en una

reducción de la demanda de enfriamiento, lo que llevó a una propuesta de inyección de oxígeno en cuatro secciones a lo largo del reactor.

Darvishi et al., 2018, desarrollaron un estudio para producir etileno en un reactor empacado multitubular con membrana, realizando el modelado a través de un modelo pseudohomogéneo unidimensional utilizando la cinética propuesta para un catalizador del tipo óxido mixto Ni-Nb-O. Como parte de los resultados, se determinó que el aumento de la presión de alimentación provoca una disminución en la conversión de etano y en la producción de etileno. También se logró un aumento del consumo de oxígeno al elevar las temperaturas de operación, mientras que al incrementar el espesor de la membrana se obtuvo una ligera disminución en la conversión de etano y en la selectividad hacia etileno, sin embargo al trabajar bajo condiciones óptimas de operación se obtuvo un aumento de más del 30% en la conversión de etano.

HIPÓTESIS

Modelar la dosificación de oxígeno en el reactor de lecho fijo permitirá establecer las condiciones de operación, al mismo tiempo que se podrá prevenir la formación de puntos calientes en el reactor, responsables de reacciones no deseables durante la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano.

OBJETIVO

Modelar el comportamiento de un reactor catalítico de lecho fijo con distribución de oxígeno para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno

Objetivos particulares

1. Establecer los balances de materia y energía para el reactor de lecho fijo.
2. Evaluar el método de dosificación de oxígeno.
3. Comparar el desempeño del reactor con dosificación de oxígeno con el reportado en la literatura sin la dosificación de oxígeno.
4. Realizar un análisis de sensibilidad paramétrica

CAPÍTULO 2

Métodos Teóricos

Resumen

En este capítulo se realiza una descripción de las configuraciones de los reactores propuestos para efectuar el desarrollo de la reacción de DHO-Et. Se proponen dos modelos que varían de acuerdo a la distribución de oxígeno a través de la membrana. De manera específica se puntualizan los parámetros de transporte utilizados (coeficientes globales de transferencia de calor y coeficientes para la permeación del gas a través de la membrana), así como la importancia que estos representan y la obtención de los mismos. La parte final de dicho capítulo contiene los parámetros cinéticos según el mecanismo Eley-Rideal desarrollado para la formulación catalítica MoVTenbO y las condiciones de operación del reactor, así como las ecuaciones utilizadas para describir el comportamiento del reactor.

2.1.- DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

Para este trabajo, el desarrollo de la reacción de DHO-Et a etileno se lleva a cabo a través de un reactor de lecho empacado con membrana, en el cual se dosifica una corriente de alimentación de oxígeno, esto con el objetivo de mantener bajas concentraciones de este reactivo dentro del reactor y favorecer la reacción expresada en la Ecuación 1.4. Se proponen dos configuraciones las cuales se muestran en las Figuras 2.1 y 2.2. El modelo cinético que se utiliza se desarrolló por Che-Galicia et al., 2015 para el óxido mixto multimetálico MoVTenbO.

La Figura 2.1 muestra la alimentación del agente oxidante (aire/O₂) a través de un tubo concéntrico que contiene la membrana tubular empacada con el catalizador (RME), mientras que la Figura 2.2 muestra la alimentación del agente oxidante distribuido a través de la membrana tubular localizada dentro del tubo empacado con el catalizador (RMI). En ambas figuras se distinguen dos zonas: el lado reacción o zona de reacción empacada con el catalizador y el lado membrana o zona de membrana, donde se alimenta el oxígeno permeado.

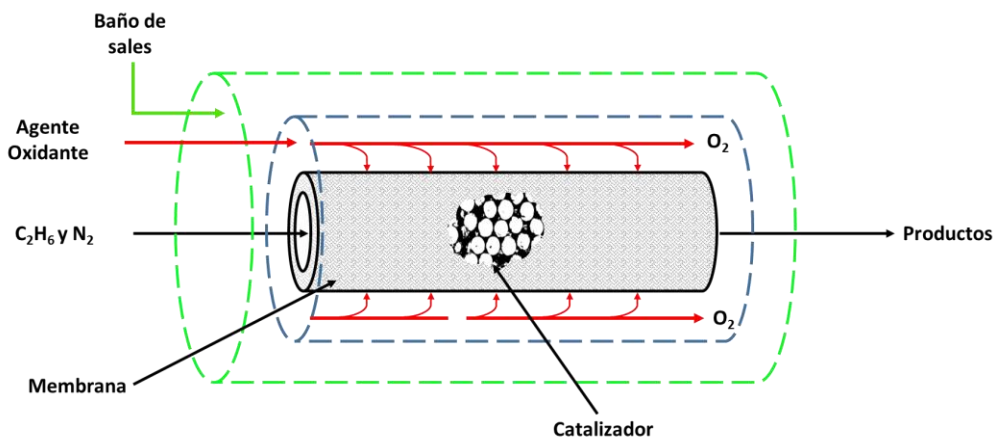


Figura 2.1.- Esquema representativo del reactor de lecho fijo con membrana externa (RME), para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa catalítica de etano a etileno

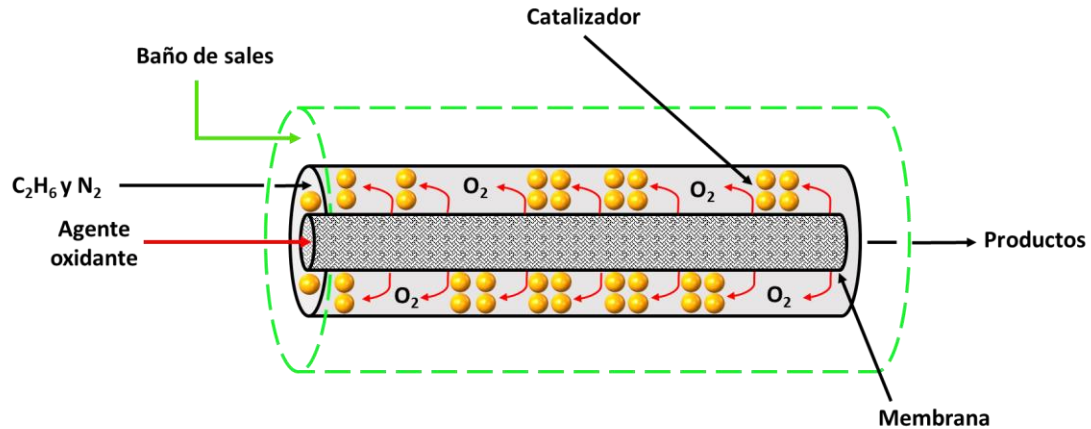


Figura 2.2.- Esquema representativo del reactor de lecho fijo con membrana interna (RMI), para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa catalítica de etano a etileno

2.2.- CONSIDERACIONES DEL MODELO MATEMÁTICO

El modelado matemático se desarrolló utilizando las ecuaciones generales del balance de materia y energía para cada sistema de reacción propuesto en las Figuras 2.1 y 2.2. Se obtuvieron dos modelos pseudohomógenos que se describen en las siguientes secciones considerando lo siguiente:

- El sistema se supone en estado estacionario.
- Los reactivos y productos presentan un comportamiento correspondiente a la ley de los gases ideales.
- El fluido es newtoniano.
- La membrana está compuesta de un material cerámico e inerte, altamente permselectiva al oxígeno, esto es, sólo es permeable al oxígeno.
- La dispersión de masa y calor se consideran despreciables, en comparación con los términos convectivos, debido a una alta relación L/D , por lo que solo se consideran los gradientes de masa respecto a la dirección del flujo (Fazlinezhad et al., 2019; Skoufa et al., 2017), mientras que los efectos de los gradientes de calor axiales y radiales son considerados en el coeficiente global de transferencia de calor.
- Las reacciones de DHO-Et se llevan a cabo en la superficie externa de las partículas del catalizador no poroso, donde la resistencia al transporte en la interfase sólido-

fluido se desprecia, debido a la alta velocidad del fluido, por lo que se considera un modelo pseudohomogéneo (Darvishi et al., 2018).

- Las propiedades físicas de las corrientes de gas no presentan una variación significativa a diferentes valores de temperatura utilizados en la simulación, por lo que se consideran constantes.

2.2.1.- Modelo pseudohomogéneo para el reactor de lecho fijo con membrana externa (RME).

En este modelo se considera que existen tres tubos concéntricos en los cuales fluye un fluido distinto (ver Figura 2.3). El catalizador se ubica dentro de la membrana tubular a través de la cual se alimentó una mezcla diluida de etano. El agente oxidante se introdujo en el primer anulo y el baño de sales fluyó por el segundo anulo.

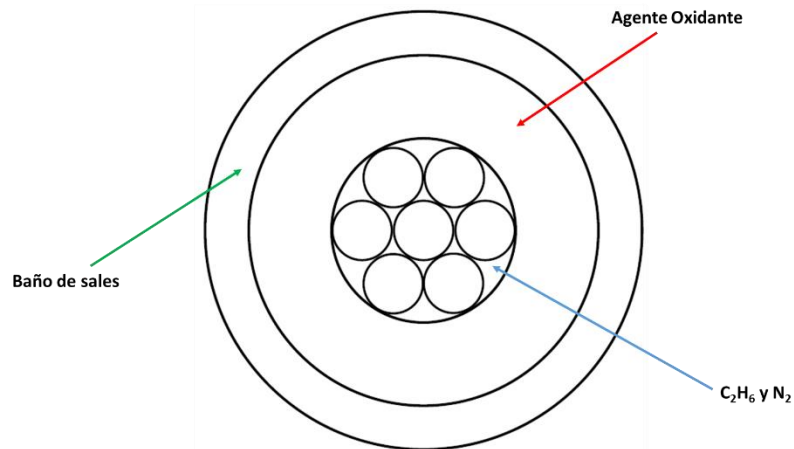


Figura 2.3.- Vista frontal del reactor de lecho fijo con membrana externa

El planteamiento del modelo se desarrolla como se describe a continuación:

1. Balance de moles en el tubo de reacción

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} = 0$$

$$F_{j|z} - F_{j|z+\Delta z} + \rho_B A_T R_j \Delta z = 0$$

Dividiendo entre Δz y reordenando:

$$\frac{F_j|_{z+\Delta z} - F_j|_z}{\Delta z} = \rho_B A_T R_j$$

La ecuación final queda expresada como:

$$\frac{dF_j}{dz} = \rho_B A_T R_j \quad (2.1)$$

Siendo $j = C_2H_6, C_2H_4, CO, CO_2$ y H_2O , A_T el área transversal del tubo, ρ_B la densidad del lecho catalítico; mientras que R_j son las velocidades de reacción global, que se expresan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} R_{C_2H_6} &= -r_1 - r_2 - r_3 \\ R_{O_2} &= -0.5r_1 - 3.5r_2 - 2.5r_3 - 3r_4 - 2r_5 \\ R_{C_2H_4} &= r_1 - r_4 - r_5 \\ R_{CO} &= 2r_3 + 2r_5 \\ R_{CO_2} &= 2r_2 + 2r_4 \\ R_{H_2O} &= r_1 + 3r_2 + 3r_3 + 2r_4 + 2r_5 \end{aligned}$$

2. Balance de moles para el oxígeno permeado a través de la membrana tubular

Flujo de Entrada – Flujo de Salida + Flujo permeado – Consumo = Acumulación

$$F_{O_2}|_z - F_{O_2}|_{z+\Delta z} + J_{O_2} \pi d_{tr} \Delta z - A_T \rho_B R_{O_2} \Delta z = 0$$

$$F_{O_2}|_z - F_{O_2}|_{z+\Delta z} + J_{O_2} \pi d_{tr} \Delta z = A_T \rho_B R_{O_2} \Delta z$$

$$[F_{O_2}|_z - F_{O_2}|_{z+\Delta z} = -A_T \rho_B R_{O_2} \Delta z - J_{O_2} \pi d_{tr} \Delta z]$$

$$F_{O_2}|_z - F_{O_2}|_{z+\Delta z} = -\Delta z (A_T \rho_B R_{O_2} + J_{O_2} \pi d_{tr})$$

Desarrollando se tiene:

$$\frac{dF_{O_2}}{dz} = A_T \rho_B R_{O_2} + J_{O_2} \pi d_{tr} \quad (2.2)$$

donde F_{O_2} es el flujo de oxígeno en el reactor, J_{O_2} es el flux de oxígeno permeado y d_{tr} es el diámetro del tubo de reacción.

3. El flux permeado a través de la membrana es calculado a través de la siguiente expresión (Jesús et al., 2011; Pedernera et al., 2000; Rodriguez et al., 2010)

$$J_{O_2} = -\frac{1}{RT_p} \left[\frac{D_j}{\delta} (p_{trO_2} - p_{taO_2}) + \frac{B_0}{\delta \mu_{O_2}} p_{taO_2} (P - P_{ta}) \right] \quad (2.3)$$

donde R es la constante universal de los gases, T_p es temperatura promedio, D_j es el coeficiente de difusión de Bosanquet, δ es el espesor de la membrana, p_{trO_2} es la presión parcial de oxígeno en el lado reacción, p_{taO_2} es la presión parcial del oxígeno en el tubo de alimentación del agente oxidante, P es la presión total en el lado reacción, P_{ta} es la presión total en el tubo de alimentación del agente oxidante, B_0 , es un parámetro geométrico de la membrana, y μ_{O_2} es la viscosidad del oxígeno

4. Balance de energía en el lado reacción

*Fujo de calor procedente de los alrededores + Energía de Entrada
– Energía de Salida = Velocidad de acumulación de energía*

$$\Delta \dot{Q} + \sum F_j H_j|_V - \sum F_j H_j|_{V+\Delta V} + J_{O_2} \Delta A_{tr} C p_{O_2} (T_{ta} - T) = 0$$

$$\Delta \dot{Q} = Ua \Delta V (T_{ta} - T)$$

Donde:

$$a = \text{Área de intercambio} = \frac{A_{envolvente}}{V_{reactor}} = \frac{\pi d_{tr} L}{\frac{\pi d_{tr}^2 L}{4}} = \frac{4}{d_{tr}}$$

Sustituyendo $\Delta \dot{Q}$, dividiendo la ecuación entre ΔV y aplicando el límite, cuando $\Delta V \rightarrow 0$, se obtiene:

$$Ua(T_{ta} - T) - \frac{d \sum F_j H_j}{dV} + J_{O_2} \Delta A_{tr} C p_{O_2} (T_{ta} - T) = 0$$

Desarrollando la derivada:

$$Ua(T_{ta} - T) - \sum \frac{dF_j}{dV} H_j - \sum F_j \frac{dH_j}{dV} + J_{O_2} \Delta A_{tr} C p_{O_2} (T_{ta} - T) = 0$$

Desarrollando la ecuación de entalpía $\frac{dH_j}{dV} = C p_j \frac{dT}{dV}$, se obtiene:

$$Ua(T_{ta} - T) - \sum R_j \Delta H_{R_{xj}} - \sum F_j C p_j \frac{dT}{dV} + J_{O_2} a \Delta V C p_{O_2} (T_{ta} - T) = 0$$

$$a(U + J_{O_2} C p_{O_2})(T_{ta} - T) - \sum R_j \Delta H_{R_{xj}} = \sum F_j C p_j \frac{dT}{dV}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{a(U + J_{O_2} C p_{O_2})(T_{ta} - T) - \sum R_j \Delta H_{R_{xj}}}{\sum F_j C p_j}$$

$$\frac{1}{A_{tr}} \frac{dT}{dz} = \frac{a(U + J_{O_2} C p_{O_2})(T_{ta} - T) - \sum R_j \Delta H_{R_{xj}}}{\sum F_j C p_j}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_T}{\sum F_j C p_j} \left[a(U + J_{O_2} C p_{O_2})(T_{ta} - T) - \rho_B \sum R_j \Delta H_{R_{xj}} \right] \quad (2.4)$$

donde T_{ta} es la temperatura del tubo que transporta al agente oxidante, U es el coeficiente global de transferencia de calor en el lado reacción, $C p_j$ es la capacidad calorífica a presión constante (Ver Anexo A) y $\Delta H_{R_{xj}}$ es la entalpía de reacción (Ver Anexo A).

5. Ecuación para determinar la caída de presión en el tubo de reacción (Che-Galicia, 2016; Ergun and Orning, 1949)

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{G}{\rho g_c d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{1028(1 - \varepsilon)\mu}{d_p} + 1.15G \right] \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{F_T}{F_{T0}} \right) \quad (2.5)$$

donde ε es la fracción de vacío, d_p es el diámetro de partícula en el lecho, ρ la densidad del gas, g_c factor de conversión, G es la densidad del flujo másico, μ la viscosidad del gas, P_0 , T_0 y F_{T0} son las condiciones iniciales de presión, temperatura y flujo total de alimentación.

6. Balance de materia en el tubo que transporta al agente oxidante

Flujo de Entrada – Flujo de Salida – Flujo permeado + Generación = 0

$$\begin{aligned}
 F_{taO_2|z} - F_{taO_2|z+\Delta z} - J_{O_2}\pi d_{tr}\Delta z &= 0 \\
 (F_{taO_2|z} - F_{taO_2|z+\Delta z} = J_{O_2}\pi d_{tr}\Delta z)(-1) \\
 \frac{-F_{taO_2|z} + F_{taO_2|z+\Delta z}}{\Delta z} &= -J_{O_2}\pi d_{tr} \\
 \frac{dF_{taO_2}}{dz} &= -J_{O_2}\pi d_{tr} \tag{2.6}
 \end{aligned}$$

7. Balance de energía en el tubo que transporta al agente oxidante

*Fujo de calor procedente de los alrededores + Energía de Entrada
– Energía de Salida = Velocidad de acumulación de energía*

$$\begin{aligned}
 \Delta\dot{Q} + \sum F_j H_j|V - \sum F_j H_j|V+\Delta V &= 0 \\
 \Delta\dot{Q} &= U_{ta}a\Delta V(T_{bs} - T_{ta})
 \end{aligned}$$

Donde:

$$a_{ta} = \text{Área de intercambio} = \frac{A_{envolvente}}{V_{reactor}} = \frac{\pi d_{eta}L}{\frac{\pi d_{eta}^2 L}{4}} = \frac{4}{d_{eta}}$$

Sustituyendo $\Delta\dot{Q}$, dividiendo la ecuación entre ΔV y aplicando en el límite, cuando $\Delta V \rightarrow 0$, se obtiene:

$$U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta}) - \frac{d \sum F_j H_j}{dV} = 0$$

Desarrollando la derivada:

$$U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta}) - \sum \frac{dF_j}{dV} H_j - \sum F_j \frac{dH_j}{dV} = 0$$

Desarrollando la ecuación de entalpía $\frac{dH_j}{dV} = C_{pj} \frac{dT}{dV}$, se obtiene:

$$U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta}) - \sum r_j \Delta H_{Rxj} - \sum F_j C p_j \frac{dT}{dV} = 0$$

Debido a que en el tubo donde se alimenta el agente oxidante no se lleva a cabo ninguna reacción, el segundo término se desprecia:

$$U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta}) - \sum F_{taO_2} C p_{O_2} \frac{dT_{ta}}{dV} = 0$$

Reordenando:

$$\begin{aligned} U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta}) &= \sum F_{taO_2} C p_{O_2} \frac{dT_{ta}}{dV} \\ \frac{dT_{ta}}{dV} &= \frac{U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta})}{F_{taO_2} C p_{O_2}} \\ \frac{1}{A_{Tta}} \frac{dT_{ta}}{dz} &= \frac{U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta})}{F_{taO_2} C p_{O_2}} \\ \frac{dT_{ta}}{dz} &= \frac{A_{Tta}}{F_{taO_2} C p_{O_2}} [U_{ta}a_{ta}(T_{bs} - T_{ta})] \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde la U_{ta} es el coeficiente global de transferencia de calor entre el baño de sales y el agente oxidante que fluye en el segundo tubo del sistema, T_{ta} es la temperatura del tubo que transporta al agente oxidante y F_{taO_2} el flujo molar de oxígeno en el tubo de alimentación del agente oxidante.

8. Caída de presión en el tubo que transporta al agente oxidante (Bird et al., 1987).

Partiendo de la ecuación que se muestra a continuación:

$$v_{ta} = \left(\frac{P_{ta0} - P_{ta}}{8\mu_{ax}z} \right) \left[\frac{1 - \kappa^4}{1 - \kappa^2} - \frac{1 - \kappa^2}{\ln(1/\kappa)} \right]$$

Se desarrolla la ecuación diferencial 2.8

$$\frac{dP_{ta}}{dz} = - \frac{8v_{ta}\mu_{ax}}{R_{ta}^2 \left[\frac{1 - \kappa^4}{1 - \kappa^2} - \frac{1 - \kappa^2}{\ln(1/\kappa)} \right]} \quad (2.8)$$

Donde la velocidad se calcula a través de la siguiente expresión:

$$v_{ta} = \frac{\dot{v}_{ta}}{A_{Tta}}$$

2.2.2.- Modelo pseudohomogéneo para el reactor de lecho fijo con membrana interna.

Para este modelo se considera que existen tres tubos concéntricos en los cuales fluye un fluido (ver Figura 2.4). La membrana tubular se ubicó en el centro del tubo de reacción creando un anulo en el cual se empacó el catalizador y se alimentó la mezcla de reacción (C_2H_6 y N_2), en el segundo anulo fluyeron las sales para efectuar la transferencia de calor en la zona de reacción.

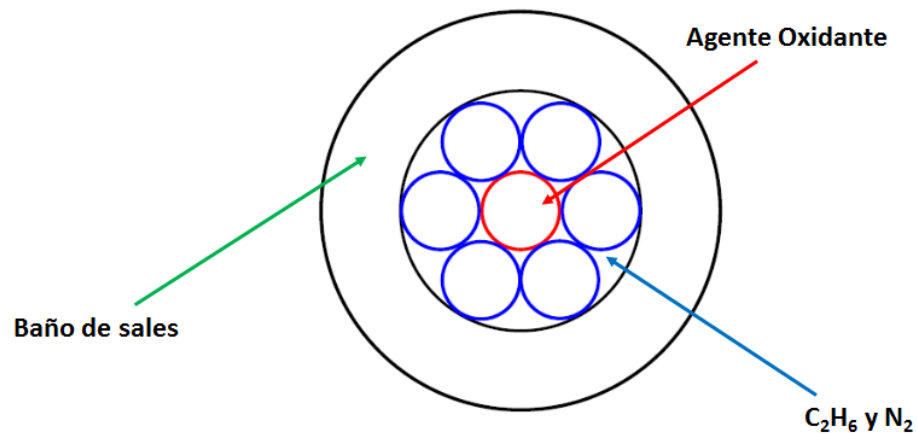


Figura 2.4.- Vista frontal del reactor de lecho fijo con membrana interna

El planteamiento del modelo se desarrolló de manera similar al descrito en la sección 2.2.1, por lo que a continuación solo se presentan las ecuaciones resultantes:

1. Balance de moles en el anulo de reacción

$$\frac{dF_j}{dz} = \rho_B A_{Tar} R_j \quad (2.9)$$

Donde A_{Tar} es el área transversal del anulo de reacción.

2. Balance de moles para el oxígeno permeado a través de la membrana tubular

$$\frac{dF_{O_2}}{dz} = A_{Tar}\rho_B R_{O_2} + J_{O_2}\pi d_{mt} \quad (2.10)$$

Donde d_{mt} es el diámetro de la membrana tubular.

3. El flux permeado a través de la membrana es calculado a través de la siguiente expresión (Jesús et al., 2011; Pedernera et al., 2000; Rodriguez et al., 2010):

$$J_{O_2} = -\frac{1}{RT_p} \left[\frac{D_j}{\delta} (p_{arO_2} - p_{mtO_2}) + \frac{B_0}{\delta\mu_{O_2}} p_{mtO_2} (P - P_{mt}) \right] \quad (2.11)$$

Donde p_{mtO_2} es la presión parcial del oxígeno en la membrana tubular, p_{arO_2} la presión parcial de oxígeno en el anulo de reacción y P_{mt} es la presión total en la membrana tubular.

4. Balance de energía en el anulo de reacción.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_{Tar}}{\sum F_j C p_j} \left[a(U + J_{O_2} C p_{O_2})(T_{bs} - T) - \rho_B \sum R_j \Delta H_{Rxxj} \right] \quad (2.12)$$

5. Ecuación para determinar la caída de presión en el anulo de reacción.

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho g_c d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{1028(1 - \varepsilon)\mu}{d_p} + 1.15G \right] \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{F_T}{F_{T0}} \right) \quad (2.13)$$

6. Balance de materia en la membrana tubular

$$\frac{dF_{mtO_2}}{dz} = -J_{O_2}\pi d_{mt} \quad (2.14)$$

donde el F_{mtO_2} es el flujo molar de oxígeno en la membrana tubular.

7. Balance de energía en la membrana tubular

$$\frac{dT_{mt}}{dz} = \frac{A_{Tmt}}{F_{mtO_2} C p_{O_2}} [U_{mt} a_{mt} (T - T_{mt})] \quad (2.15)$$

La T_{mt} se define como la temperatura en la membrana tubular, U_{mt} como el coeficiente global de transferencia de calor entre el lecho catalítico y el flujo de gases de reacción y A_{Tmt} es el área transversal de la membrana tubular.

8. Caída de presión en el tubo que transporta al agente oxidante (Bird et al., 1987)

Partiendo de la ecuación que se muestra a continuación:

$$v_{mt} = \left(\frac{P_{mt0} - P_{mt}}{8\mu_{ax}z} \right) R_{mt}^2$$

Se desarrolla la ecuación 2.16

$$\frac{dP_{mt}}{dz} = - \frac{8v_{mt}\mu_{ax}}{R_{mt}^2} \quad (2.16)$$

En donde P_{mt} es la presión en la membrana tubular, v_{mt} es la velocidad en la membrana tubular, μ_{ax} es la viscosidad del agente oxidante y R_{mt} es el radio de la membrana tubular.

2.3.- PARÁMETROS DE TRANSPORTE Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

En el diseño de reactores, para poder generar predicciones con un grado de certidumbre aceptable, es necesario contar con un modelo cinético preciso y con parámetros de transporte que representen con la mayor certeza posible la transferencia de calor y masa existentes, así como el comportamiento dinámico del fluido. Para ello, en este trabajo se presentan en los siguientes apartados los parámetros principales de transferencia del fluido y los utilizados para representar el comportamiento de transporte a través de la membrana tubular, así como las condiciones de operación utilizadas.

2.3.1.- Parámetro de transferencia en la membrana

El proceso de transporte del oxígeno a través de la membrana es uno de los elementos importantes dentro del desarrollo del trabajo, ya que de este factor depende que la reacción de deshidrogenación oxidativa se lleve a cabo. Para seleccionar los parámetros adecuados, se realizó una revisión bibliográfica que permitió reunir las variables y ecuaciones necesarias para efectuar los cálculos matemáticos.

La membrana propuesta presenta las siguientes características (Pedernera et al., 2000):

- De material cerámico, fabricada de alúmina comercial e impregnada con MgO y $Mg(NO_3)_2$, que puede soportar temperaturas superiores a los 800 °C.
- Inerte, para evitar que genere algún efecto en la reacción.

- Porosa, con la finalidad de que el flujo de gas sea permeable hacia la zona de reacción.

Para obtener la ecuación y los parámetros que describen el transporte de masa a través de las membranas tubulares, se llevaron a cabo dos conjuntos de experimentos. El primero de ellos se desarrolló para obtener una idea sobre la interacción de las diferentes variables (parámetros estructurales de la membrana, presiones parciales de los diferentes componentes, gradiente de presión total) sobre los flujos de permeación a ambos lados de la membrana, en ausencia de reacción. Para ello se realizaron mediciones de gases puros y mezclas binarias (N₂, He, O₂) y se plantearon las ecuaciones de acuerdo al DGM (Dusty- Gas Model). El segundo conjunto de experimentos se realizó con la presencia de la reacción, utilizando las siguientes condiciones de operación:

- Tipo de gases utilizados: O₂ y O₂ + He.
- Temperaturas de operación: 375 – 450 °C.
- Presión de dosificación: 1.8 – 2.9 atm
- Flujo de gases de 200 – 500 cm³(N)/min

El coeficiente de difusión de Bonsanquet (D_j) utilizado en las ecuaciones del cálculo de los flux de permeación presentados en las ecuaciones 2.3 y 2.11 se define a través las siguientes expresiones:

$$D_j = \left(\frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{j,k}} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

$$D_{j,k} = K_0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi PM}} \quad (2.18)$$

donde D_{j,k} es el coeficiente de difusión de Knudsen, PM es el peso molecular del oxígeno, T la temperatura promedio del oxígeno, D_j es el coeficiente de difusión molecular (Ver Anexo A) (Green and Perry, 2008).

Las constantes K₀ y B₀ definidas como parámetros geométricos estructurales de la membrana, son el resultado de las mediciones experimentales de las permeaciones de gases a través de la membrana y dependen de la tortuosidad y porosidad del material de la misma.

2.3.2.- Parámetro de transferencia de calor

La transferencia de calor es otro de los fenómenos que presenta gran relevancia en la reacción de DHO-Et. Para ello el uso de los coeficientes globales de transferencia de calor en las ecuaciones, se obtuvieron bajo las siguientes consideraciones (Ver Anexo A).

El coeficiente utilizado en las ecuaciones 2.4 y 2.12 (U), denominando coeficiente global de transferencia entre el lecho catalítico y el baño de sales; corresponde al valor reportado por Chel-Galicia et al., 2015, que se obtuvo de manera experimental al realizar los estudios en ausencia de reacción química, mientras que los coeficientes globales utilizados en las ecuaciones 2.7 y 2.15 se calcularon a partir de las ecuaciones expresadas en la sección A.3 (Anexo A), donde se requiere de las propiedades térmicas del baño de sales y del lecho catalítico, así como de los gases de reacción.

2.3.3.- Parámetros para el cálculo de la caída de la presión

Las expresiones para calcular la variación de la presión a lo largo del reactor en la sección de la reacción, en las ecuaciones 2.5 y 2.13 correspondientes a la ecuación de Ergun, presentan una diferencia respecto a las constantes de contribución viscosas e inerciales que comúnmente son utilizados (1028 y 1.15); estos provienen de una aproximación obtenida a partir de datos experimentales realizados por Castillo-Araiza et al., 2007, ya que estos valores son específicos para cada geometría de lecho-catalizador, siendo en este trabajo estudiado un lecho catalítico con las dimensiones similares a las utilizadas en este trabajo.

2.3.4.- Parámetros cinéticos y condiciones de operación

Los parámetros cinéticos utilizados para el desarrollo de las ecuaciones previas, se muestran a continuación en la Tabla 2.1.

La Tabla 2.2 muestra en conjunto las condiciones de operación utilizados para realizar las simulaciones.

Las dimensiones de las tuberías propuestas en los diseños fueron obtenidas de las bibliografías específicas para dichos datos (Ludwing, 1999; Scholler and Bleckmann, 2018).

El sistema de ecuaciones diferenciales de cada modelo, fué resuelto utilizando la función ode15s de Matlab Mathworks, el cual esta basado en el método de Runge-Kutta de 4to orden, utilizando 250 puntos de integración para reducir la incertidumbre de solución.

Una vez, obtenidos los perfiles de flujo para cada reactor se procedió a calcular la conversión de etano aplicando la formula siguiente:

$$X = \frac{F_{C_2H_6} \text{ alimentado} - F_{C_2H_6} \text{ a la salida}}{F_{C_2H_6} \text{ alimentado}} \quad (2.19)$$

El rendimiento se obtuvo, aplicando la ecuación 2.20:

$$Y = \frac{\text{Número de moles del producto } n}{\text{Número de moles de etano alimentado}} \quad (2.20)$$

$$n = C_2H_4, CO_2, CO, H_2O,$$

Así como la selectividad que fue obtenida a través de la ecuación 2.21:

$$S = \frac{F_{C_2H_4}}{(F_{C_2H_6} \text{ entrada} - F_{C_2H_6} \text{ salida})} \quad (2.21)$$

Tabla 2.1.- Conjunto de constantes cinéticas del modelo ER para la DHO-Et

Parámetro	Valor estimado	Unidad	Parámetro	Valor estimado	Unidad
A'_1	5.50 E+00	$\frac{mmol}{g_{cat}h}$	$E_{A,5}$	1.32 E+02	$\frac{kJ}{mol}$
A'_2	6.86 E-01	$\frac{mmol}{g_{cat}h}$	$-\Delta S_{O_2}^\circ$	2.15 E+02	$\frac{J}{mol K}$
A'_3	1.58 E+00	$\frac{mmol}{g_{cat}h}$	$-\Delta S_{H_2O}^\circ$	4.20 E+01	$\frac{J}{mol K}$
A'_4	2.60 E+00	$\frac{mmol}{g_{cat}h}$	$-\Delta H_{O_2}^\circ$	4.56 E+01	$\frac{J}{mol K}$
A'_5	7.87 E-01	$\frac{mmol}{g_{cat}h}$	$-\Delta H_{H_2O}^\circ$	1.28E+02	$\frac{J}{mol K}$
$E_{A,1}$	9.05 E+01	$\frac{kJ}{mol}$	m_2	9.22 E-01	
$E_{A,2}$	1.65 E+02	$\frac{kJ}{mol}$	m_3	9.06 E-01	
$E_{A,3}$	1.50 E+02	$\frac{kJ}{mol}$	m_4	1.23 E+00	
$E_{A,4}$	1.39 E+02	$\frac{kJ}{mol}$	m_5	9.05 E-01	

Tabla 2.2.- Dimensiones del reactor, dimensiones del catalizador, parámetros de la membrana y condiciones de operación utilizadas para el modelado matemático.

Parámetro		Valor		Unidad
Lado Reacción				
F_0		166.369		<i>mol /hr</i>
T_0		200		$^{\circ}C$
P_0		1		<i>atm</i>
<i>Fracción de C_2H_6</i>		0.09		
<i>Fracción de N_2</i>		0.91		
T_b		200		$^{\circ}C$
Lado membrana				
F_{m0}		68.965		<i>mol /hr</i>
T_{m0}		200		$^{\circ}C$
P_{m0}		1.2		<i>atm</i>
<i>Fracción de O_2</i>		0.21		
<i>Fracción de N_2</i>		0.79		
Dimensiones del reactor y catalizador				
L		2.5		<i>m</i>
d_{tr}		0.0256		<i>m</i>
d_a		0.0525		<i>m</i>
d_{mte}	d_{mti}	0.0351	0.0082	<i>m</i>
d_p		0.0082		<i>m</i>
ε		0.48		
ρ_L		75		<i>kg_{cat} /m³</i>
Membrana				
$K_{0,me}$	$K_{0,mi}$	23.1×10^{-10}	7.51×10^{-10}	<i>m</i>
$B_{0,me}$	$B_{0,mi}$	11.5×10^{-17}	1.49×10^{-17}	<i>m²</i>
δ		0.00175		<i>m</i>
k		16.06		<i>W /m K</i>

CAPÍTULO

3

Resultados y discusión

Resumen

En este capítulo se presentan las simulaciones del comportamiento de los reactores de lecho empacado con membrana para la DHO-Et. Se analizan los perfiles de las dos propuestas planteadas de dosificación de oxígeno y se discuten los resultados obtenidos. De los resultados se selecciona la mejor propuesta de dosificación y se analizan los efectos de esta sobre la temperatura del reactor, los flujos molares y la fracción de sitios catalíticamente activos. Una vez analizados los efectos en el reactor, se realizó una comparación entre dicho reactor y el comportamiento de un reactor de lecho empacado convencional, analizando las diferencias obtenidas respecto a los perfiles de temperatura y selectividad de ambos casos. Se concluyó que la dosificación de oxígeno mejora la selectividad hacia etileno y disminuye la formación de puntos calientes. Se determinó que las variables de mayor impacto en la sensibilidad paramétrica fueron la temperatura y la presión de dosificación de oxígeno, que modifican de manera significativa la concentración de etileno al incrementarse. Finalmente, se muestra una producción anualizada de etileno bajo distintas presiones de dosificación y una breve discusión sobre el comportamiento asociado a tales tendencias.

3.1.- COMPARACIÓN ENTRE LOS MÉTODOS DE DOSIFICACIÓN DE OXÍGENO

La alimentación de oxígeno es una de las principales variables a través de la cual se puede llevar a cabo la DHO-Et. En las Figuras 3.1a y 3.1b se observa el perfil de la fracción no convertida de etano para ambos modelos de dosificación, donde se aprecia que la conversión de etano a 400 °C es menor que la obtenida a 440 °C, esto como resultado de la activación de la reacción a 400 °C. Por otra parte, se muestra una fracción no convertida mayor para el reactor con membrana externa (RME) a 440 °C, en comparación con el reactor de membrana interna (RMI), sin embargo la diferencia de los valores numéricos de los parámetros estructurales geométricos de las membranas utilizadas en la simulación; tuvieron un papel importante sobre estos resultados, ya que para el caso de la membrana tubular externa, los valores numéricos de los parámetros fueron mayores que los utilizados con la membrana localizada en el centro del tubo, lo que ocasiono que los flujos permeados fueran diferentes, siendo mayor la permeación en el reactor con membrana externa. Esta mayor permeación permitió la presencia de mayor concentración de oxígeno y por lo tanto, una mayor cantidad de etano reaccionó.

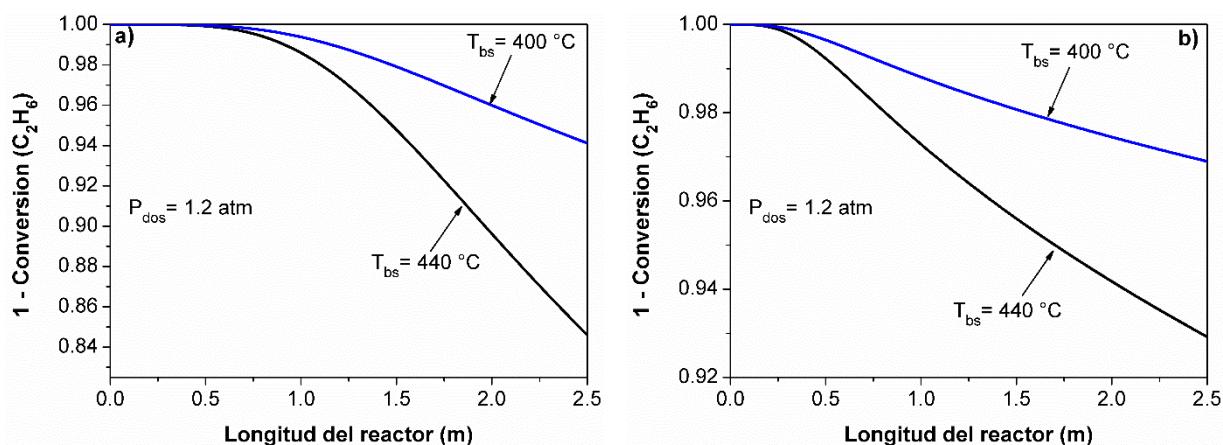


Figura 3.1.- Perfiles de fracción no convertida de etano para a) Reactor con membrana externa (RME) y b) Reactor con membrana interna (RMI), para dos temperaturas de operación del baño de sales (400 y 440 °C) y presión de dosificación de 1.2 atm.

En la Figura 3.2 se presentan los flujos molares que se obtienen en el reactor, para los dos casos de estudio a 440 °C, se muestra una acumulación importante de oxígeno que no reacciona dentro del reactor y que llega a un valor cercano a la concentración de etano. Tal efecto es diferente para la Figura 3.2b, donde los flujos de productos y del oxígeno se mantienen en una

baja concentración. Es importante señalar que un comportamiento similar al reactor de membrana externa (Figura 3.2a), no se recomienda, ya que representa un riesgo operacional por las características de inflamabilidad de la mezcla.

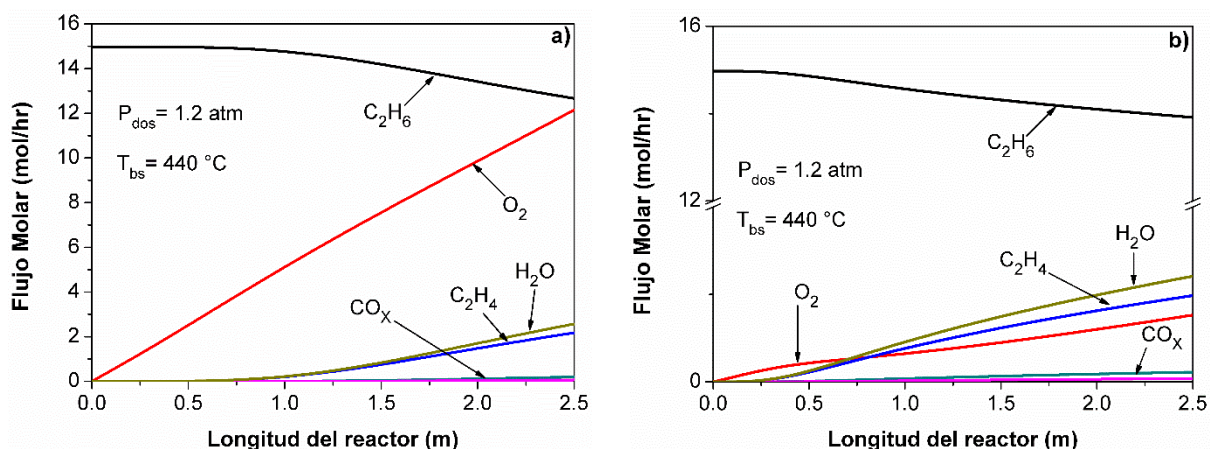


Figura 3.2.- Perfiles de flujos molares para el a) reactor con membrana externa (RME) y b) Reactor con membrana interna (RMI), a una temperatura de 440 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm.

La Figura 3.3, muestra los perfiles de temperatura del oxígeno alimentado (TO_2) y del reactor (TR) para los dos escenarios de dosificación (ver Figura 2.1 y Figura 2.2). Estos perfiles se estudiaron a una temperatura de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm, valores que se proponen dentro de los rangos de temperatura y presión utilizados en trabajos previos (Che-Galicia et al., 2015, 2014; Pedernera et al., 2000; Rodríguez et al., 2010). En la Figura 3.3a se puede observar que el calentamiento dentro del reactor se lleva a cabo de manera más lenta ya que a partir de 2 m se comienza a alcanzar la temperatura de operación del baño de sales (480 °C), mientras que en la Figura 3.3b el calentamiento se lleva a cabo de manera más acelerada ya que a partir de 0.5 m se comienza a llegar a la temperatura de operación. Estos comportamientos se pueden atribuir al mecanismo de calentamiento que existe entre el agente refrigerante, el flujo de oxígeno y el reactor. Para el caso del RME (Reactor con membrana externa) la transferencia de calor ocurre del baño de sales al flujo de oxígeno y posteriormente del oxígeno al lecho catalítico. En este caso, se observa una transferencia de calor deficiente (Figura 3.3a), donde la temperatura de reacción se alcanza a partir de 2 m. Esto se atribuye a la baja capacidad térmica del oxígeno que se ve reflejado como un mal conductor de calor. Para el caso del RMI (Reactor con membrana interna), se observa una transferencia de calor mucho mejor (Figura 3.3b), ya que el baño de sales transfiere su energía al lecho catalítico y sucede la

transferencia hasta la tubería interna en la cual circula el oxígeno. Aunado a lo anterior, existe el efecto del calentamiento que ocurre por la generación de calor a través de las reacciones que se efectúan dentro del reactor, lo cual contribuye en cierta forma al calentamiento de la corriente de oxígeno y debido a que la membrana interna se encuentra en el centro del reactor, el contacto directo con las partículas del catalizador y los gases de reacción, pueden ser elementos que influyen en la rapidez de calentamiento de la corriente de gas.

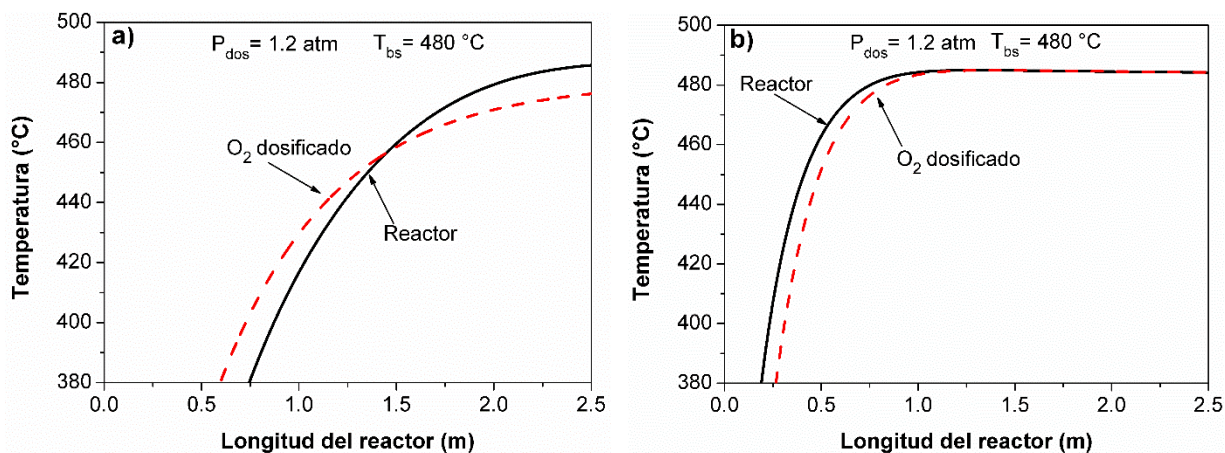


Figura 3.3.-Perfiles de temperatura para la oxidación del etileno, aplicando la dosificación de oxígeno a través: a) de una membrana interna (RMI) y b) membrana externa (RME), para una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm

En la Figura 3.4 se ilustran los perfiles de rendimiento de los óxidos de carbono y la selectividad del etileno en función de la longitud. Se muestran ambos perfiles representando los dos casos de estudio que se analizaron (RME con líneas punteadas y RMI con líneas sólidas). Se observa que la selectividad hacia etileno decrece para ambos reactores, sin embargo para el RMI esta presenta un valor ligeramente menor en comparación con el RME, pues a menor longitud comienza a presentarse un valor menor de esta fracción. No obstante los resultados del rendimiento hacia los óxidos de carbono muestran que en contraste con el RME, se obtienen valores menores de ambos compuestos; lo que permite deducir que la forma de dosificación del oxígeno genera un impacto en esta variable (selectividad), ya que existe una mayor permeación de oxígeno en el reactor de membrana externa que incrementa la concentración de este reactivo, favoreciendo la formación de óxidos de carbono, a través de las reacciones de oxidación que se ven beneficiadas.

Una de las razones por la cual se observa el valor de la selectividad hacia etileno cercano a un 90% en el reactor de membrana externa, es la velocidad de calentamiento en el reactor, ya que en el perfil de temperatura de la Figura 3.3a, la mayor parte de la longitud del reactor no alcanza la temperatura de 480 °C, lo que limita el pleno desarrollo de las reacciones de oxidación como se observa en el RMI, donde la mayor parte del reactor alcanza la temperatura que impone el baño de sales a corta distancia, a partir de los 0.5 metros. Con base a lo anterior se puede suponer que al no llegar a la zona de 480 °C, las reacciones de oxidación del etileno consumen una menor cantidad de moles que los consumidos en el RMI, lo que se refleja en una mejor selectividad hacia etileno.

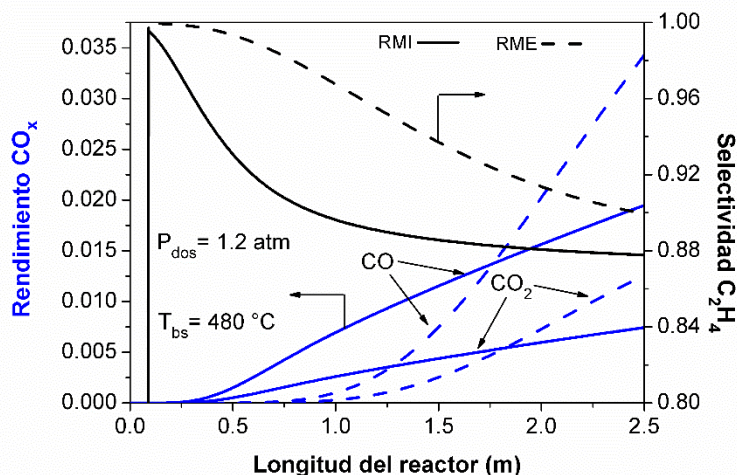


Figura 3.4.- Perfiles de fracción no convertida y rendimiento hacia etileno a una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y presión de dosificación de 1.2 atm, para la dosificación con membrana externa (RME) línea punteada y membrana interna (RMI) línea sólida.

La temperatura es una variable que se relaciona directamente con el rendimiento y la selectividad en el reactor. Con base en el perfil de temperatura mostrado en las figuras anteriores, se puede descartar el uso de un reactor de lecho empacado con membrana externa. La Figura 3.3b demuestra que el calentamiento es deficiente bajo esa configuración siendo necesario contar con una mayor longitud de reactor para alcanzar un comportamiento similar al RMI. La obtención de un mayor rendimiento para los óxidos de carbono implicaría que las reacciones de oxidación parciales y totales se vean beneficiadas con respecto a la reacción de importancia (producción de etileno). Estos resultados concuerdan con lo reportado por Pedrera, Mallada, Menendez, & Santamaría, 2000, que concluyen que la dosificación de

oxígeno a través de una membrana interna mejora el desempeño obtenido en la reacción de la síntesis de anhídrido maleico, que se lleva a cabo a través de una oxidación parcial catalítica.

3.2.- INFLUENCIA DE LA DOSIFICACIÓN DE OXÍGENO EN EL RMI.

La Figura 3.5 presenta la fracción no convertida de etano y el rendimiento hacia etileno en función de la longitud del reactor de lecho empacado con membrana interna (RMI) a las condiciones de operación de 400 °C del baño de sales y 1.2 atm de presión de dosificación de oxígeno. Las tendencias de ambas variables que se observan en el gráfico, coinciden con el comportamiento reportado por otros autores (Rodriguez et al., 2010; Shi et al., 2017; Skoufa et al., 2017), quienes desarrollaron estudios a través de simulaciones en reactores con membrana para la reacción DHO-Et. En esta figura se aprecia que la conversión del etano es pequeña, al igual que el rendimiento de etileno, efecto que se atribuye en gran parte a la temperatura de operación, la cual es la que activa la reacción.

A través de los datos que se generan en la simulación, se lleva a cabo un análisis detallado de los efectos producidos de esta propuesta tecnológica en la producción de etileno.

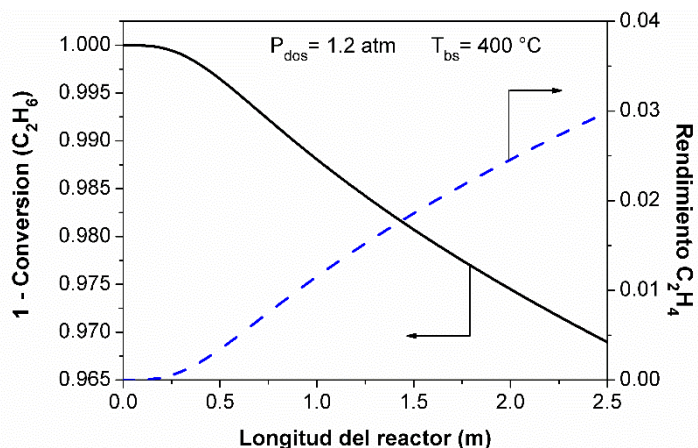


Figura 3.5.- Perfiles de fracción no convertida de etano y rendimiento hacia etileno en reactor con membrana interna, para una temperatura de operación del baño de sales de 400 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm

3.2.1.- Efecto en la temperatura del reactor

Como se presentó en el capítulo 2 y se confirmó en la sección anterior, la propuesta más apropiada para llevar a cabo la reacción DHO-Et es a través del reactor con membrana colocada en el centro del tubo de reacción o RMI. Con la finalidad de estudiar el comportamiento de este

reactor, se llevaron a cabo las siguientes simulaciones considerando tres presiones de suministro, que fueron: 1.2, 2.2 y 3.2 atm. En la Figura 3.6 se observa el perfil de temperaturas en función de la longitud del reactor, para las presiones de dosificación anteriormente escritas. La zona de calentamiento en el reactor corresponde a un intervalo de 0 a 0.5 m y a partir de este valor, la temperatura presenta un comportamiento asintótico hasta los 2.5 m de longitud. A lo largo del reactor se presenta un comportamiento suavizado de la temperatura para todos los casos de estudio. Se observa una tendencia similar para las Figuras 3.6b y 3.6c, en donde los perfiles térmicos obtenidos a 400 y 440 °C, se comportan de manera análoga a la Figura 3.6a. Estos comportamientos parecen indicar que la transferencia de calor entre el baño de sales y la zona de reacción es suficiente para remover el calor generado por las reacciones presentes, aunque están presentes todas las reacciones, el calor generado no sobrepasa la capacidad de remoción de calor del baño de sales. No obstante, se muestra un comportamiento diferente para los perfiles de 480 °C a las presiones de 2.2 y 3.2 atm, siendo el evento térmico más visible en la Figura 3.6c, que alcanza una temperatura cercana a los 490 °C. Este comportamiento se atribuye a una mayor concentración de oxígeno dentro del reactor, generado por una presión de permeación más elevada que en los casos donde se utilizó 1.2 y 2.2 atm. Una mayor concentración de oxígeno dentro del reactor favorece las reacciones que producen óxidos de carbono, debido a que de manera estequiométrica las reacciones de oxidación requieren de una cantidad mayor de oxígeno para desarrollarse, esto como consecuencia produce la generación de calor que se comprueba según la termodinámica en la Tabla 2.1, donde puede observarse que los valores de las energías de activación de las reacciones 2 – 5 son un orden de magnitud superior a la reacción que produce el etileno (Ecuación 2.1). Con lo cual, se forma la aparición de un punto caliente cercano a los 500 °C, temperatura que podría ser perjudicial para la actividad catalítica, según lo reportado por Valente et al., 2014.

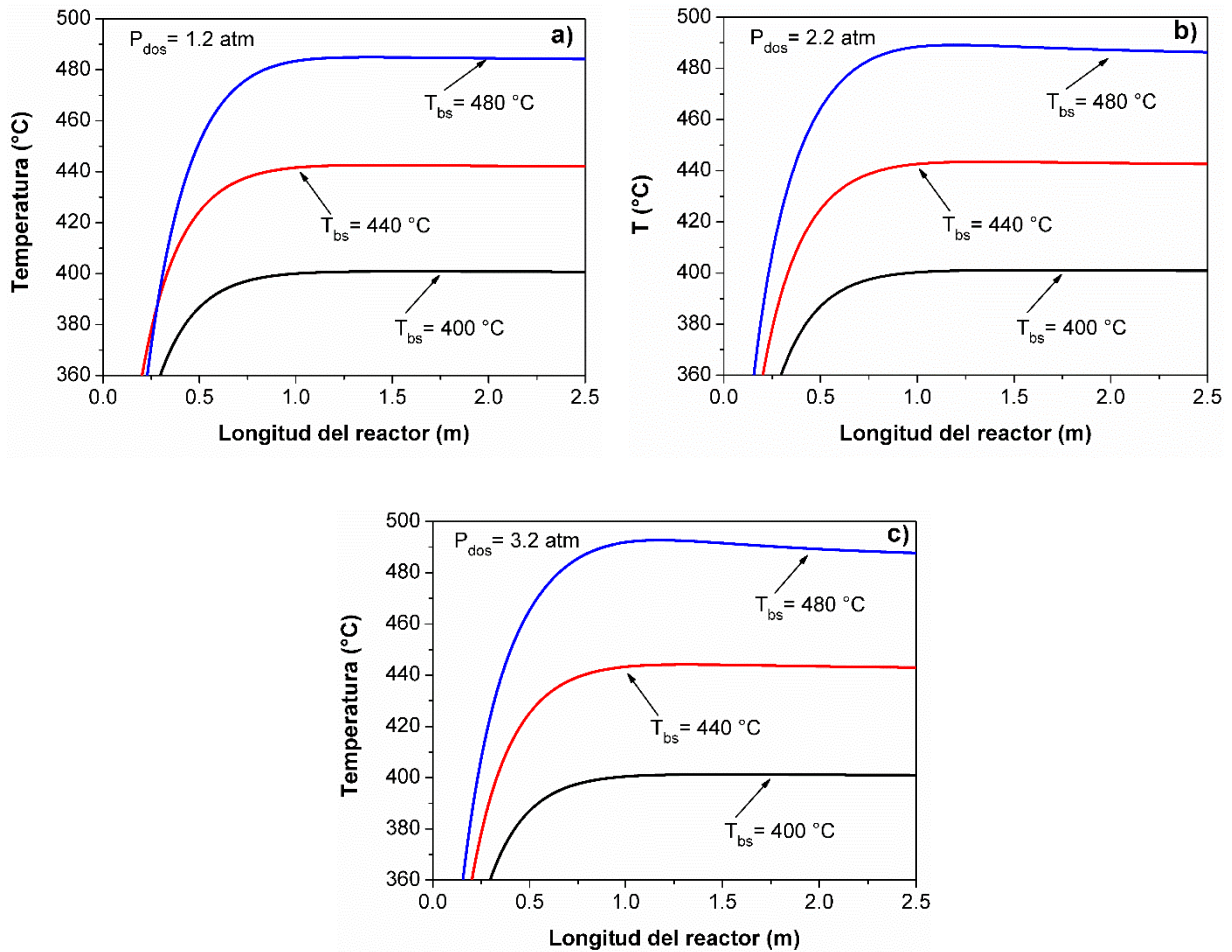


Figura 3.6.- Perfiles de temperatura en el reactor de lecho fijo con membrana interna, obtenidos a tres condiciones de operación del baño de sales (400, 440 y 480 °C) para una presión de dosificación de a) 1.2 atm, b) 2.2 atm y c) 3.2 atm.

Ese comportamiento obtenido, es reportado por Rodriguez et al., 2010, Darvishi et al., 2018, donde se atribuye el efecto de una concentración mayor de oxígeno dentro del reactor, al gradiente de presión utilizado para permear el oxígeno hacia el interior del reactor, lo cual provoca el incremento de la temperatura dentro del mismo favoreciendo de esta forma las reacciones de oxidación.

La Figura 3.7a representa la fracción no convertida de etano (líneas solidas) y el rendimiento de etileno (líneas punteadas) a una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C, obtenidos para cada presión de dosificación (1.2, 2.2 y 3.2 atm), en función de la longitud. Como se observa mientras la presión aumenta, la fracción no convertida de etano también, comportamiento que se refleja en la misma tendencia con el rendimiento hacia etileno. El

resultado de incrementar la presión de dosificación se observa al presentarse una mejora de la conversión de etano, por lo que a mayor presión, mayor concentración de oxígeno y esto produce que exista mayor interacción de los reactivos que forman los diferentes productos, mientras que el rendimiento que también se incrementa, permite suponer que al reaccionar mayor cantidad de moles de etano, se produce más etileno, por lo tanto el rendimiento se incrementa debido a que es un cociente.

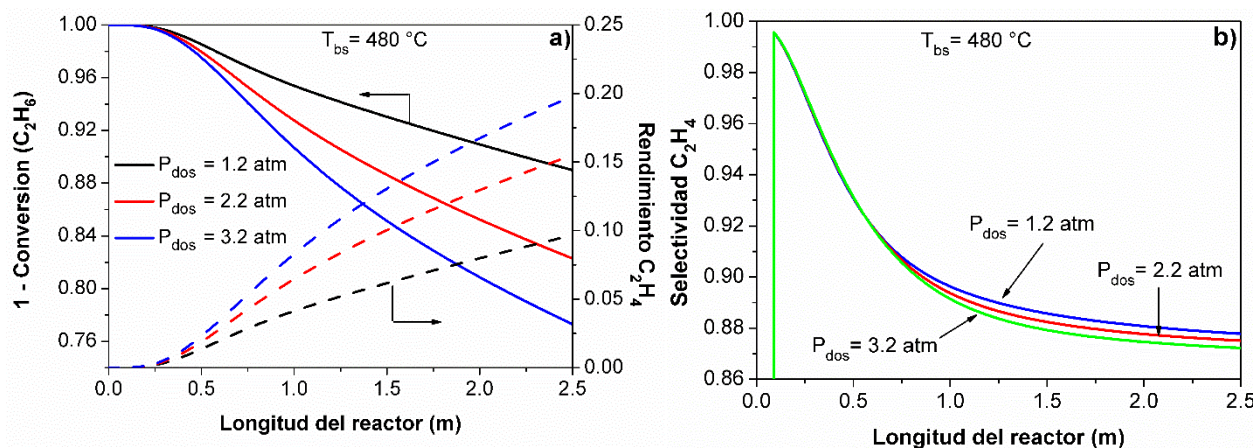


Figura 3.7.- a) Perfiles de fracción no convertida de etano y rendimiento hacia etileno para diferentes presiones de dosificación de oxígeno (1.2, 2.2 y 3.2 atm) a una temperatura del baño de sales de $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ y b) Perfiles de selectividad para las tres presiones de dosificación (1.2, 2.2 y 3.2 atm) a $480\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No obstante, en contraste con los parámetros anteriores; la selectividad (Figura 3.7b) registra una diferencia mínima entre los perfiles estudiados a las diferentes presiones de dosificación, donde se observa que el incremento de la presión genera una variación poco significativa sobre selectividad hacia etileno. Puede suponerse que por el contrario, aumentar la presión a la corriente de oxígeno, económicamente generaría un impacto por el consumo eléctrico necesario para una operación continua del reactor. De esta manera se puede argumentar que operar a una presión baja como lo es 1.2 atm sería una opción viable técnica, operativa y económicamente.

3.2.2.- Efecto en los flujos molares dentro del reactor

Se realizaron nueve simulaciones en las cuales se varió la temperatura de operación del baño de sales (400 , 440 y $480\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la presión de dosificación del oxígeno (1.2, 2.2 y 3.2 atm). En la Tabla 3.1 se presentan la conversión de etano, así como la selectividad y rendimiento hacia

etileno. Los datos muestran que conforme se aumenta la presión de dosificación, conversión de etano aumenta para las tres temperaturas analizadas. Sin embargo, se observa que la selectividad hacia etileno presenta valores muy similares entre sí, pero que disminuyen paulatinamente, presentando su valor menor a 3.2 atm y 480 °C.

Tabla 3.1.- Resultados de la conversión de etano, selectividad y rendimiento hacia etileno, realizadas para 1.2, 2.2 y 3.2 atm de presión de dosificación y temperaturas de operación del baño de sales (400, 440 y 480 °C).

	P (atm)								
	1.2			2.2			3.2		
T (°C)	400	440	480	400	440	480	400	440	480
Conversión C₂H₆ (%)	3.103	7.080	11.01	3.856	9.383	17.70	4.40	11.04	22.70
Selectividad C₂H₄ (%)	96.3	93	87.8	96.3	93	87.5	96.4	93.1	87.2
Rendimiento C₂H₄ (%)	3	6.6	9.6	3.7	8.7	15.5	4.2	10.2	19.8

Los valores tabulados resumen los resultados obtenidos debido a la naturaleza de la reacción, ya que, al incrementarse la temperatura, la velocidad de reacción aumenta y la conversión del etano se favorece, no así la selectividad, ya que el etileno sufre oxidación y se consume, para generar los óxidos de carbono.

Otro comportamiento que se aprecia en la Tabla 3.1 es la tendencia numérica de la selectividad hacia etileno, debido a que no muestra una diferencia significativa con respecto al aumento de la presión de dosificación. Una de las razones de que se genere esta escasa diferencia en la selectividad, se debe a que las velocidades de reacción se ven débilmente afectadas por los cambios en la presión parcial de oxígeno, hecho que puede observarse con los valores numéricos de los órdenes de reacción, que se encuentran en valores cercanos a 1, según se muestra en la Tabla 2.1.

La Figura 3.8 muestra los perfiles de flujo de los reactivos y productos en función de la longitud del reactor obtenidos a las diferentes presiones de operación y temperatura de operación del baño de sales de 400 °C. Se observa que la concentración de oxígeno en cada escenario se mantuvo por arriba de los productos de reacción.

El comportamiento obtenido en cada simulación, comprueba que el aumento de la presión de dosificación de oxígeno, incrementa la concentración de este componente en el reactor, lo que provoca una acumulación en el sistema, debido a que la velocidad de reacción a esta temperatura sigue siendo mucho menor en contraste con las otras temperaturas de operación. Se tiene conocimiento de que a esta temperatura comienza la activación de las reacciones, y por lo tanto existe la producción de óxidos de carbono, agua y etileno. También se puede observar en cada gráfica que los perfiles de etileno y agua son similares, mientras que los óxidos de carbono tienen una mínima presencia, lo que genera, una alta selectividad de etileno. Sin embargo, operar el reactor a la temperatura de 400 °C, parece no ser viable, debido a que la acumulación del oxígeno en el reactor y la presencia de los hidrocarburos tienden a formar mezclas inflamables, generando una condición de riesgo. Esta conclusión también es obtenida por otros autores que han observado una acumulación de oxígeno en sus sistemas (Darvishi et al., 2018; Jesús et al., 2011; Rodriguez et al., 2010), que se genera al aumentar la presión de dosificación.

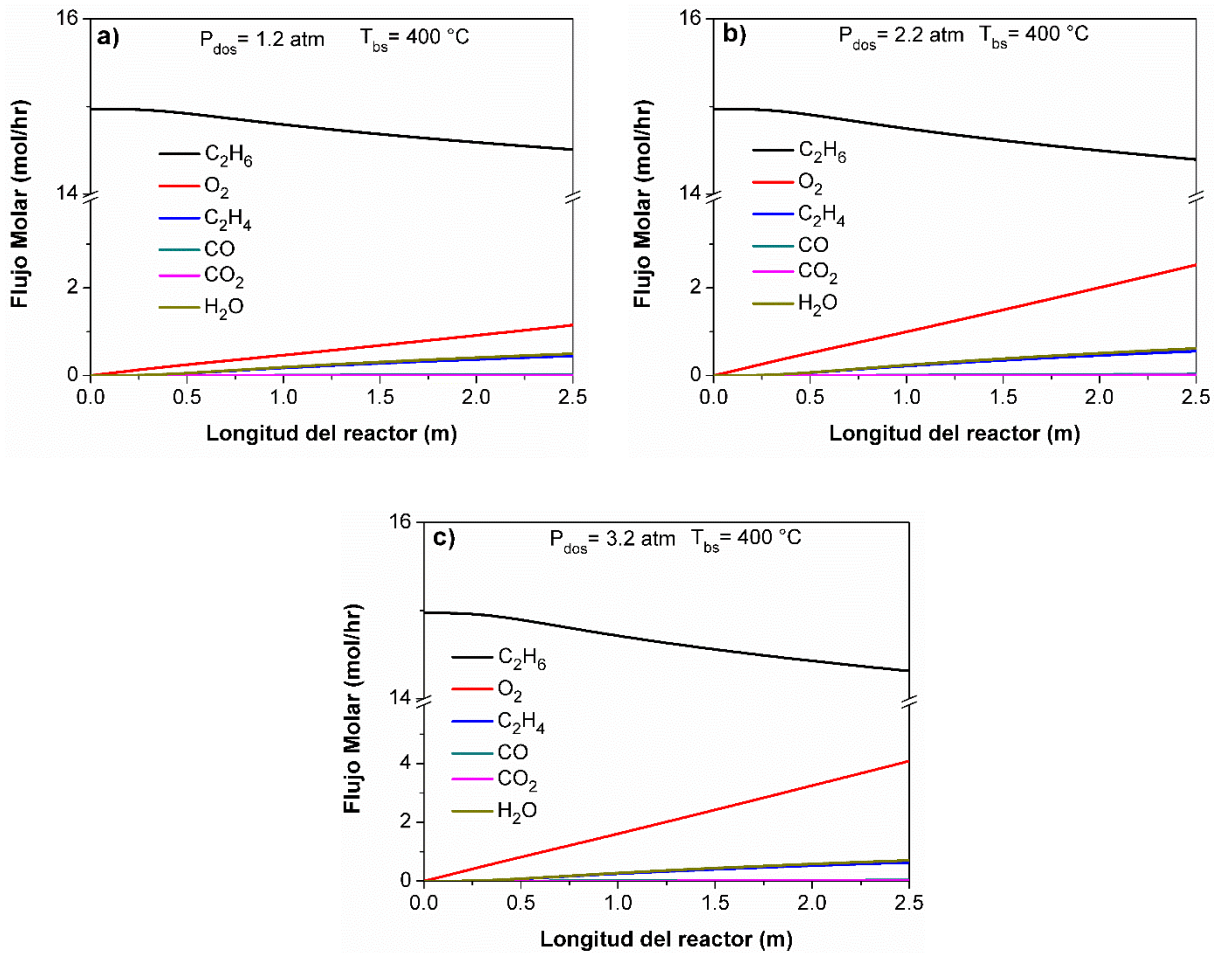


Figura 3.8.- Perfiles de flujo en función de la longitud del reactor para una temperatura de operación del baño de sales de 400 °C y presiones de dosificación a) 1.2, b) 2.2 y c) 3.2 atm.

En la Figura 3.9 se presenta un diagrama de inflamabilidad creado a partir de los datos calculados según la bibliografía (Louvar and Crowl, 2011); donde se muestra la zona de inflamabilidad del etano en combinación con oxígeno y el nitrógeno. Dicho diagrama permite observar el rango de operación respecto a las mezclas de reactivos introducidas al reactor, siendo esta zona limitada para bajas concentraciones del oxígeno y altas concentraciones del inerte. Lo que permite suponer que a través del incremento de la presión de dosificación la composición de la mezcla gaseosa en el reactor eventualmente se encontrará en la zona de riesgo inflamable.

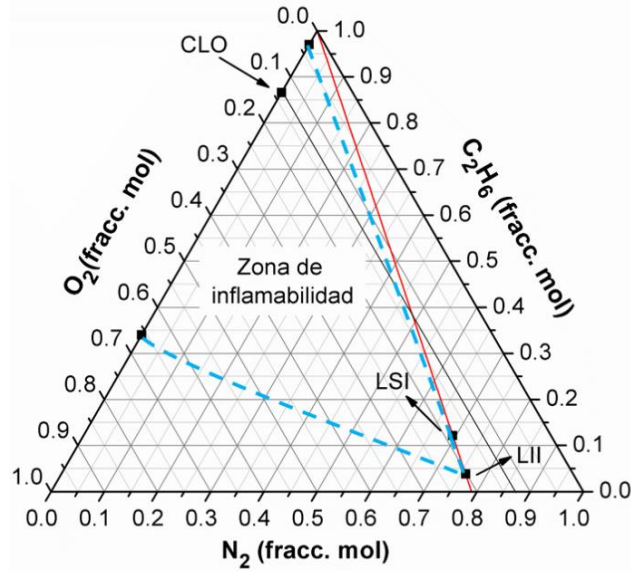


Figura 3.9.- Diagrama de inflamabilidad para el etano a una temperatura de 400 °C y 1 atm de presión, donde CLO Concentración límite de oxígeno, LSI el límite superior de inflamabilidad y LII el límite inferior de inflamabilidad.

3.2.3.- Fracción de sitios

Parte del carácter selectivo de todo catalizador se debe en gran manera a la presencia de sitios catalíticamente activos que orientan la reacción hacia la obtención de los productos de reacción deseados. Para el caso del catalizador MoVTenBo se presentan en la Figura 3.10 los perfiles de las fracciones de sitios, que se obtuvieron aplicando las ecuaciones 1.15, 1.16 y 1.17.

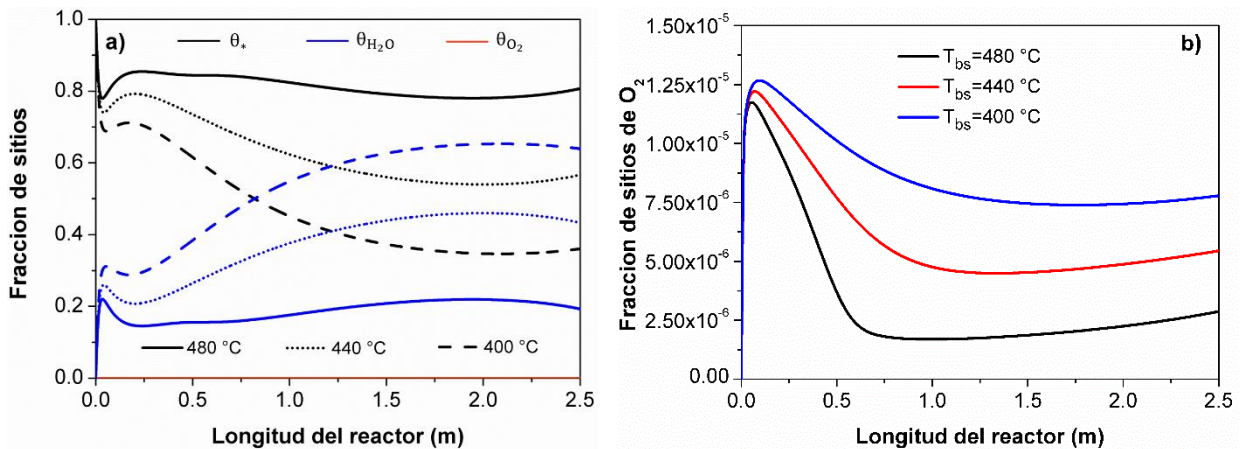


Figura 3.10.- a) Perfiles de fracción de sitios a lo largo del reactor a diferentes temperaturas del baño de sales y b) perfiles de la fracción de sitios del oxígeno a diferentes temperaturas de operación

En la Figura 3.10a se observan tres tipos de fracciones representadas a las diferentes condiciones de operación del baño de sales (400, 440 y 480 °C), donde se puede apreciar que la superficie del catalizador se encuentra ocupada principalmente por agua y sitios vacíos, mientras que la fracción correspondiente al oxígeno es mínima, siendo apenas perceptible en dicha gráfica. Conforme se incrementa la temperatura la fracción de sitios vacíos aumenta y los sitios ocupados por el agua disminuyen. Este efecto es muy importante, debido a que en trabajos anteriores estos perfiles mostraron un comportamiento distinto (Che-Galicia, 2016; Che-Galicia et al., 2015), ya que, la fracción de sitios vacíos disminuía, mientras que la del agua aumentaba hasta llegar a ser mayor al 70%. Así mismo, se observa que la dosificación de oxígeno favorece a que exista una mayor concentración de sitios vacíos y una menor concentración de sitios ocupados por agua, condición no deseable en el catalizador, dado que inhibían la reacción principal y las reacciones de oxidación. Estos resultados se pueden suponer debido al control de la temperatura que se obtiene al dosificar la alimentación de oxígeno, donde la exotermicidad de la reacción es controlada al haber bajas concentraciones de oxígeno y favoreciendo la reacción principal, de esta manera la energía necesaria para la adsorción del agua en los sitios disminuye, evitando así su acumulación. De manera que esta gráfica nos permite deducir que trabajar a temperaturas cercanas a los 480 °C, es más benéfico que a bajas temperaturas, cuando existe dosificación, siendo los sitios vacíos los que ocupan la mayor parte de la fracción total del catalizador, que como consecuencia, permiten que el desarrollo de la reacción se lleve a cabo.

Por otra parte la Figura 3.10b, muestra los perfiles específicamente de la fracción de oxígeno, que presentan un comportamiento decreciente respecto a la temperatura de operación y respecto a la longitud del reactor, se aprecia que a temperatura de 480 °C existe una menor concentración de este reactivo absorbido en los sitios, lo que concuerda con la idea de la rapidez con la cual reacciona y que se beneficia al incrementarse la temperatura, dando como resultado menor cantidad de oxígeno en los sitios del catalizador, que determinan la distribución de los productos a lo largo del reactor.

3.3.- COMPARACIÓN ENTRE EL REACTOR DE LECHO FIJO CONVENCIONAL Y EL RMI

Se realizó un análisis entre el reactor de lecho fijo con membrana y un reactor de lecho fijo convencional. En la Figura 3.11a se presenta el perfil de temperaturas obtenidos en ambos reactores para una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C, y una presión de dosificación en la membrana tubular interna de 1.2 atm, en función de la longitud. Se observa que la temperatura en el reactor de lecho fijo convencional presenta un máximo a 540 °C, ubicado en el intervalo de 0.5 a 1.0 m de longitud del reactor. Este fenómeno no logra desarrollarse dentro del reactor con membrana, ya que el perfil de temperaturas en este sistema, presenta un comportamiento asintótico que se estabiliza hasta la longitud final del reactor. El calentamiento en el reactor catalítico convencional inicia antes de los 0.25 m, comportamiento atribuido a la transferencia de calor que existe entre el baño de sales y el lecho fijo únicamente, sin embargo en el sistema con membrana se aprecia un efecto provocado por la alimentación de oxígeno en el anulo formado entre el tubo de reacción y el de alimentación de oxígeno, donde el calor tiene que ser transferido del baño de sales, al lecho catalítico y de allí hacia la membrana tubular, lo cual hace que se recorra la distancia de calentamiento en el reactor de membrana.

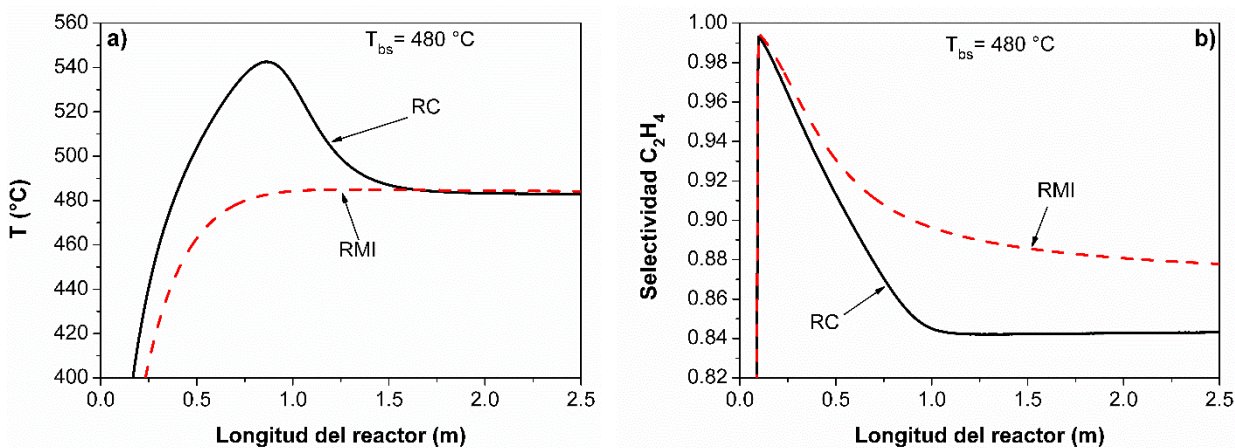


Figura 3.11.- a) Perfiles de temperatura obtenidos para el reactor de lecho fijo convencional (RC) y el reactor de lecho fijo con membrana interna (RMI) para una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm (RMI) y b) Perfiles de selectividad hacia etileno en ambos sistemas de reacción (RC y RMI).

Como se ha reportado en la literatura, el oxígeno es un gas con propiedades térmicas reducidas para la transferencia de calor, no obstante, el flujo alimentado de este al reactor y el

área de contacto obtenida a través de los tubos, permite que la transferencia de calor se logre, si necesitar de mayor longitud del tubo, como se muestra en la Figura 3.11a, donde el calentamiento se logra posterior a los 0.25 m.

La formación del punto caliente en el reactor catalítico convencional es producto de la alta exotermicidad del proceso, como es reportado por diferentes autores (Che-Galicia et al., 2015; Darvishi et al., 2018; Fazlinezhad et al., 2019; Rodríguez et al., 2010), ya que la velocidad de reacción aumenta en función de la temperatura, donde las reacciones de oxidación parciales y totales se favorecen. A su vez la presencia de este punto caliente disminuye la selectividad hacia etileno, como se observa en la Figura 3.11b, ya que se distingue un decremento de este parámetro, respecto al perfil obtenido en el reactor de lecho empacado con membrana, donde el valor de selectividad es superior por un 4%. Este comportamiento generado en ambos reactores, se relaciona con los perfiles mostrados en la Figura 3.12 donde se grafican las velocidades de reacción en función de la longitud del reactor a una temperatura de operación del baño de sales de 480 °C. El reactor de lecho empacado (Figura 3.12a), muestra que la velocidad de reacción 1 (formación de etileno y agua) se incrementa hasta cerca de los 900 mol/Kg_{cat} hr, siendo la reacción mayormente favorecida a esas condiciones de operación; lo cual permite la formación de una cantidad apreciable de etileno en los primeros metros del reactor. Sin embargo, las reacciones 2, 3 y 5, corresponden a las reacciones formadoras de óxidos de carbono, que son más exotérmicas, razón por la cual se forma el punto caliente mostrado en la Figura 3.12a.

A su vez, el desarrollo de las reacciones 2, 3 y 5, consumen etano y etileno como reactivos, reduciendo de esta manera, la cantidad de etano destinado a la producción de etileno y reduciendo la producción formada de etileno, cuyo efecto que se observa en el perfil de selectividad en la Figura 3.11b.

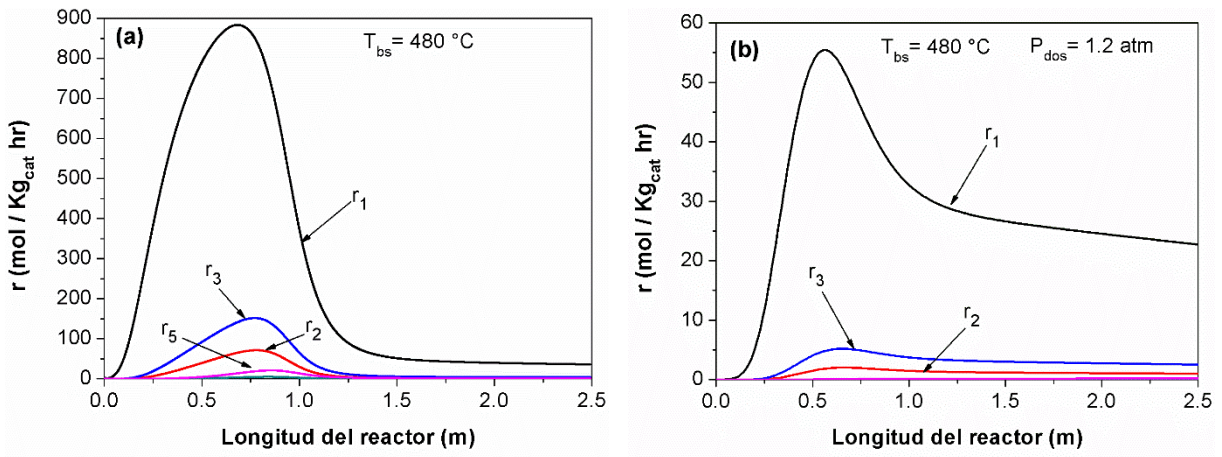


Figura 3.12.- Perfiles de velocidad de reacción en función de la longitud del reactor, obtenidos para a) el reactor de lecho fijo convencional y b) el reactor de lecho fijo con membrana a una presión de dosificación de oxígeno de 1.2 atm

Por otra parte los perfiles de velocidad de reacción graficados para el reactor de lecho empacado con membrana (Figura 3.12b), muestran valores menores en orden de magnitud, en contraste a los mostrados en el reactor convencional. Se logran apreciar 3 de las 5 reacciones que conforman el proceso de deshidrogenación oxidativa, sin embargo las 2 reacciones que tienen una presencia limitada, son las encargadas de producir los óxidos de carbono a partir del consumo de etileno como reactivo y que se confirma a través de este diagrama, que estas se ven disminuidas efectivamente.

Se demuestra que la dosificación de oxígeno permite controlar de manera más efectiva la generación de subproductos formados a partir del etileno en el reactor, lo que impacta de manera favorable en la selectividad y la temperatura dentro del reactor, ya que las reacciones secundarias mantienen magnitudes por debajo de 10 mol/ Kg_{cat} hr, valores que mantienen una transferencia de calor adecuada y que minimizan la presencia de puntos calientes donde existe la acumulación del calor.

3.4.- ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA

Utilizando un diseño de experimentos del tipo Box-Behnken, se realizaron 27 simulaciones en donde se variaron 4 parámetros de operación, es a saber, relación de concentración C₂H₆/N₂, temperatura de operación del baño de sales, presión de dosificación de oxígeno y flujo

volumétrico de alimentación en tres diferentes niveles, referidos como bajo (-1), medio (0) y alto (1). La Tabla 3.2 muestra la codificación para el diseño de experimentos, mientras que la Tabla 3.3 contiene los resultados obtenidos de tales efectos sobre la variable de respuesta que fue la selectividad hacia etileno.

Tabla 3.2.- Codificación de los niveles estudiados durante el desarrollo de las simulaciones

Codificación	Factores	Niveles		
		Alto (1)	Medio (0)	Bajo (-1)
A	Relación de concentración C ₂ H ₆ /N ₂ (%)	18/82	9/91	1/99
B	Temperatura del baño de sales (°C)	480	440	400
C	Presión de dosificación (atm)	3.2	2.2	1.2
D	Flujo volumétrico (m ³ /hr)	2	3	4

En la Tabla 3.3, se observa que la mayor parte de los valores de la selectividad hacia etileno, rondan entre los 0.96 – 0.92, mientras que los restantes presentan valores por arriba de los 0.8. La temperatura es uno de los factores que impacta de manera directa en la velocidad de reacción, lo cual permite alcanzar mayores conversiones de reactivos y mayor generación de productos; de esta forma se aprecia en las simulaciones que cuando la temperatura se encuentra en su nivel bajo (400 °C) la selectividad obtenida es mayor al conjunto de valores restantes.

Se ha demostrado en la literatura (Che-Galicia, 2016; Che-Galicia et al., 2015), que utilizando para este proceso un óxido mixto multimetalico MoVTaNbO, la reacción comienza a activarse a los 400 °C, a esta temperatura la concentración de etano es todavía alta, con respecto a la cantidad de este reactivo alimentado y al desarrollarse la reacción los productos generados se encuentran en concentraciones pequeñas, de manera que al realizar un cociente, el valor obtenido es de mayor magnitud; principalmente el del etileno, sin embargo esto no asegura que la producción de dicho compuesto sea significativa. No obstante, conforme se incrementa la temperatura en el reactor hasta los valores de 440 y 480 °C, la selectividad disminuye, encontrándose que a 480 °C, los resultados de este parámetro son mayores a 0.8.

Tabla 3.3.- Factores y niveles estudiados en el diseño Box-Behnken para el reactor de lecho fijo con membrana.

No.	Concentración (%)	Temperatura (°C)	Presión de dosificación (atm)	Flujo volumétrico (m³/hr)	Selectividad
1	-1	-1	0	0	0.964
2	-1	0	0	-1	0.923
3	-1	0	0	1	0.931
4	-1	0	-1	0	0.929
5	-1	0	1	0	0.928
6	-1	1	0	0	0.860
7	0	-1	-1	0	0.961
8	0	-1	0	1	0.963
9	0	-1	1	0	0.962
10	0	-1	0	-1	0.961
11	0	0	0	0	0.926
12	0	0	-1	-1	0.925
13	0	0	-1	1	0.928
14	0	0	1	1	0.928
15	0	0	1	-1	0.924
16	0	0	0	0	0.926
17	0	0	0	0	0.926
18	0	1	0	-1	0.857
19	0	1	0	1	0.865
20	0	1	1	0	0.854
21	0	1	-1	0	0.869
22	1	-1	0	0	0.961
23	1	0	0	1	0.925
24	1	0	0	-1	0.922
25	1	0	-1	0	0.924
26	1	0	1	0	0.923
27	1	1	0	0	0.858

Para poder observar cuales son las variables principales que tienen un efecto importante sobre la producción de etileno, se analiza la Figura 3.13. Este diagrama muestra que el factor que mayor impacto tiene sobre la selectividad es el factor B (Temperatura del baño de sales), logrando abarcar la mayor parte del rango, comportamiento que resulta comprensible, ya que como se mencionaba anteriormente, la temperatura es crucial para el desarrollo de cualquier reacción química.

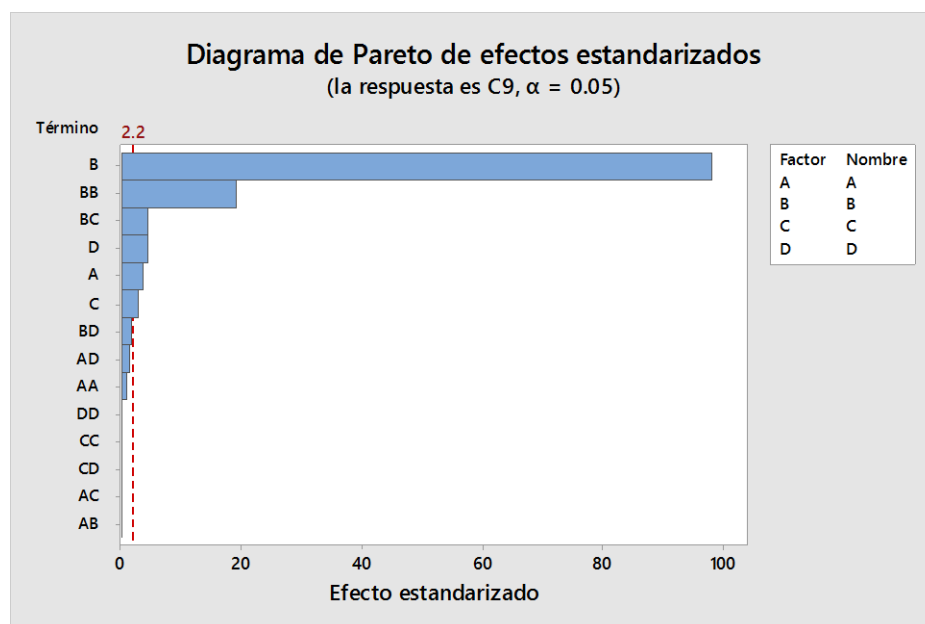


Figura 3.13.- Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre el estudio realizado de los factores A (Relación de etano/nitrógeno), B (Temperatura del baño de sales), C (Presión de dosificación) y D (Flujo volumétrico de alimentación) sobre la variable de respuesta (selectividad hacia etileno).

Como muestran los resultados de la Tabla 3.3, el efecto que provoca el incremento de la temperatura en el reactor se refleja en una disminución en el valor de selectividad, ya que se aumentan las velocidades de reacción, entre las cuales se incluye las oxidaciones parciales y totales, que consumen parte del etileno producido.

Otra observación que se hace es el efecto que produce la interacción de la presión de dosificación (C) y la temperatura del baño (B); ya que como se describió en apartados anteriores el aumento de la presión de dosificación trae consigo un aumento en la temperatura de operación en el reactor, ya que una mayor concentración de oxígeno puede reaccionar en los sitios activos del catalizador y dar lugar al desarrollo de las reacciones que forman parte del proceso, tanto de la

reacción deseada aumentando la conversión de etano y oxígeno, pero a su vez de las reacciones no deseadas, en las cuales se oxida el etileno formado.

El flujo volumétrico fue otro de los factores que tiene un ligero impacto sobre la selectividad, esto se puede entender debido a que en valores menores de flujo, la cantidad de materia que reacciona es menor, pero también lo es la velocidad de fluido, al disminuir esta variable se provoca que la transferencia de calor dentro del reactor presente mayor resistencia y por lo tanto se formen zonas donde se maximice la temperatura formando puntos calientes, que favorecen las reacciones no deseadas, sin embargo esta variable también tiene una relación directa con la temperatura, pues de esta forma es como se benefician los parámetros que permiten evaluar el desempeño del reactor.

A través de la Figura 3.14 se pueden observar los perfiles de la fracción no convertida de etano y el rendimiento hacia etileno para cada caso estudiado en el análisis de sensibilidad, en el cual se llevó a cabo la variación de la relación de etano/diluyente. Como se aprecia en cada caso, la conversión de etano disminuye con respecto al aumento de la cantidad de etano presente en el reactor, caso similar sucede con el rendimiento hacia etileno. Esto puede deberse a que existe una mayor cantidad de etano para reaccionar con el oxígeno, en términos globales, al realizar los cocientes para obtener el rendimiento, existe un valor mayor de reactivo que funge como denominador, lo que da como resultado un menor valor numérico del rendimiento. Sin embargo en la Figura 3.15, se muestra el comportamiento de un reactor escala industrial multitubular, donde se obtiene la producción anual de etileno en función de la longitud del reactor. En estos perfiles se demuestra para los casos de 9 y 18% de alimentación de etano, la producción de etileno es mucho mayor que la obtenida con una baja concentración de etano en la alimentación (1%), confirmando que un aumento en la concentración de etano en el reactor puede ser beneficiosa, siempre que se mantenga fuera de los límites de inflamabilidad de la mezcla.

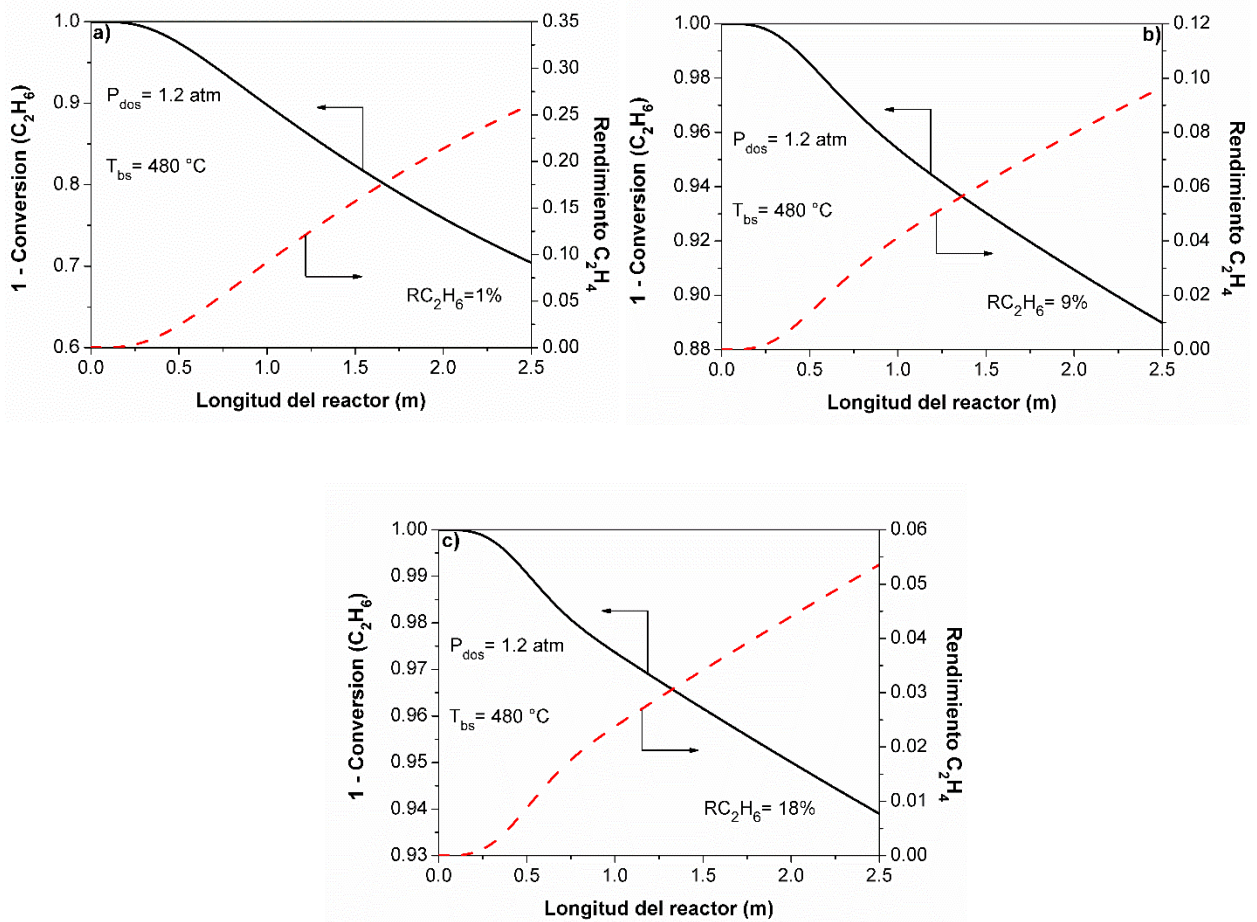


Figura 3.14.- Perfiles de fracción no convertida de etano y rendimiento hacia etileno para a) Reactor con alimentación de etano al 1%, b) 9 % y c) 18 %, según los valores propuestos en el análisis de sensibilidad, para una temperatura de operación del baño de sales de $480 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de dosificación de 1.2 atm.

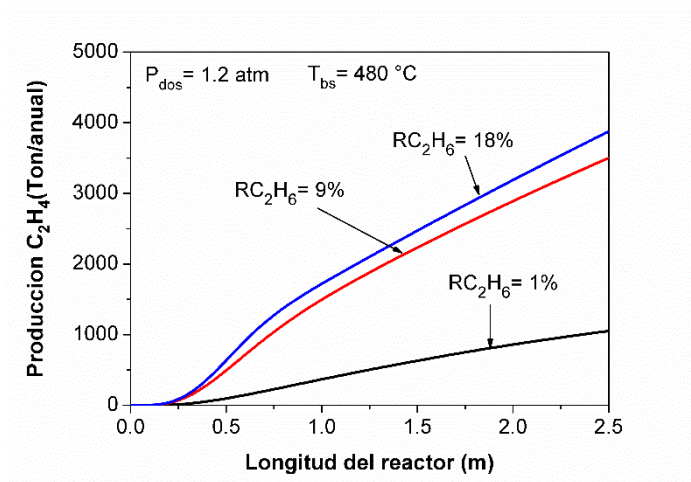


Figura 3.15.- Producción anual de etileno a través de un reactor multitubular con 10, 000 tubos, utilizando tres tipos de relaciones de alimentación de etano (1, 9 y 18%), temperatura de operación del baño de sales de 480 °C y una presión de dosificación de 1.2 atm.

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

El desarrollo de una nueva tecnología para la producción de etileno que utilice condiciones de operación menos severas que los procesos convencionales, ha sido una gran aportación por parte de la academia y de la industria, interesados por promover la aplicación de procesos más eficientes y amigables con el medio ambiente. La DHO-Et catalítica de etano ha generado grandes expectativas respecto a este objetivo. No obstante, aunque ya se han obtenido resultados aceptables sobre esta reacción, han surgido retos que involucran la producción global de etileno, el escalamiento industrial, puesta en operación y la propia naturaleza de dicho proceso, que han orientado a la investigación a enfocarse en cómo obtener resultados de mayor significancia. En este sentido parte de este trabajo se ha desarrollado precisamente con un objetivo de esa naturaleza, pues logra estudiar una configuración de un reactor para el desarrollo de esta reacción bajo ciertos criterios y parámetros que se analizan para determinar su impacto e importancia a una escala industrial.

Como parte del desarrollo de este trabajo, se realizaron los balances de materia y energía para dos modelos matemático de un reactor de lecho fijo, utilizando la cinética de reacción del catalizador multimetálico altamente activo y selectivo para el proceso (MoVTeNbO). Como parte de las propuestas, en el desarrollo de estos algoritmos se introdujeron términos y parámetros en los que se consideró la permeación de oxígeno a través de una membrana inerte de características específicas. La selección de la membrana se realizó bajo una búsqueda minuciosa en la bibliografía, que permitió seleccionar las características necesarias para representarse en el modelo matemático. Se realizó una comparación entre dos configuraciones de colocación de la membrana porosa, un escenario contempló que el catalizador se empacara dentro de la membrana, luego el oxígeno era alimentado a través de un tubo concéntrico exterior; mientras que un segundo escenario contempló un tubo empacado con el catalizador y en la parte interna una membrana tubular que permease el oxígeno desde el centro hacia la parte externa del tubo de reacción.

De estas dos configuraciones se decidió utilizar la permeación del oxígeno a través de la membrana tubular interna, ya que la transferencia de calor fue mucho más eficiente bajo ese esquema y generó perfiles de concentración y temperatura más estables.

Se comparó el comportamiento de este reactor con un reactor catalítico convencional, para observar las diferencias obtenidas, entre las que se obtuvieron una mejora en la selectividad de un 4% del reactor con membrana con respecto al convencional y la mejora en el comportamiento de la temperatura que se demostró con la ausencia de puntos calientes pronunciados. Se analizaron los posibles factores a los cuales se les atribuyó el mejoramiento de la producción de etileno y se analizaron diferentes escenarios en los cuales se varió la temperatura de operación del reactor, la presión de dosificación de oxígeno, el flujo volumétrico y la relación de concentración de reactivos, sobre la selectividad hacia etileno.

Se llegó a la conclusión de que la variable de mayor impacto fue la temperatura, sin embargo, la concentración de la alimentación, la presión de dosificación de oxígeno y la velocidad de flujo generan cierto impacto en la selectividad hacia etileno, ya que aumentan la formación de óxidos de carbono, los cuales se forman en parte a través de la oxidación del etileno.

Se observó que un aumento de la concentración de etano en la alimentación del reactor presenta dos efectos que tienden a contrastarse, por una parte la conversión y el rendimiento hacia etileno disminuyen, pero en contraparte, la producción global de etileno se intensifica, siendo mayor, mientras más grande sea la concentración de etano en la alimentación.

Con base a los resultados obtenidos, cabe destacar que el reactor de lecho fijo con membrana interna para la dosificación de oxígeno, parece ser una alternativa prometedora dentro de la industria petroquímica para lograr el desarrollo de la reacción de DHO-Et catalítica sobre el catalizador MoVTenbO.

Trabajo a futuro

A continuación, se presentan algunas propuestas plausibles para trabajos de investigación a futuro:

- Desarrollar un modelo matemático bidimensional que permita estudiar el comportamiento del reactor, utilizando para ello parámetros calculados de manera experimental.
- La síntesis de la membrana para efectuar los experimentos de permeación y celular los parámetros de transporte de manera efectiva.

- Desarrollo del prototipo de reactor con membrana, para llevar a cabo la DHO-Et catalítica y la evaluación de su desempeño.

BIBLIOGRAFÍA

- Amghizar, I., Vandewalle, L.A., Van Geem, K.M., Marin, G.B., 2017. New Trends in Olefin Production. *Engineering* 3, 171–178. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006>
- Andrigo, P., Bagatin, R., Pagani, G., 1999. Fixed bed reactors 52, 197–221.
- Au, C.T., Chen, K.D., Dai, H.X., Liu, Y.W., Ng, C.F., 1999. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethene over BaO and BaBr₂ Modified Ho₂O₃ catalysts 177, 1–7.
- Bhasin, M.M., Mccain, J.H., Vora, B. V, Imai, T., Pujad, P.R., 2001. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins.PDF. *Appl. Catal. A Gen.* 221, 397–419. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00816-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00816-X)
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 1987. Fenómenos de transporte, Primera. ed. Editorial Reverté. S.A, México.
- Bondareva, V.M., Kardash, T.Y., Ishchenko, E. V, Sobolev, V.I., 2015. Heterogeneous Catalytic Oxidative Conversion of Ethane to Ethylene. *Catal. Chem. Petrochemical Ind.* 7, 104–110. <https://doi.org/10.1134/S2070050415020026>
- Botella, P., García-González, E., Dejoz, A., López Nieto, J.M., Vázquez, M.I., González-Calbet, J., 2004. Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTenbO mixed metal oxide catalysts. *J. Catal.* 225, 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.024>
- Botella, P., García-González, E., López Nieto, J.M., González-Calbet, J.M., 2005. MoVTenbO multifunctional catalysts: Correlation between constituent crystalline phases and catalytic performance. *Solid State Sci.* 7, 507–519. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.012>
- Botella, P., Solsona, B., Martinez-Arias, A., López Nieto, J.M., 2001. Selective oxidation of propane to acrylic acid on MoVNbTe mixed oxides catalysts prepared by hydrothermal synthesis. *Catal. Letters* 74, 149–154. <https://doi.org/10.1023/A:1016614132694>
- Burch, R., Chalker, S., Hibble, S.J., 1993. The role of chlorine in the partial oxidation of methane to ethene on MgO catalysts. *Appl. Catal. A, Gen.* 96, 289–303. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(90\)80017-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(90)80017-9)
- Castillo-Araiza, C.O., Lopez-Isunza, F., 2008. Hydrodynamic Models for Packed Beds with

Low Tube-to-Particle Diameter Ratio. *Int. J. Chem. React. Eng.* 6, 16.

Cavani, F., Ballarini, N., Cericola, A., 2007. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catal. Today* 127, 113–131. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.009>

Cavani, F., Trifirò, F., 1995. The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catal. Today* 24, 307–313. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00051-G](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00051-G)

Centi, G., Cavani, F., Trifiro, F., 2001. *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Primera. ed. Springer Science+Business Media, LLC, New York.

Centro de Información Tecnológica (Chile), 1994. *Información tecnológica*. Centro de Información Tecnológica, Chile.

Chalakov, L., Rihko-Struckmann, L.K., Munder, B., Sundmacher, K., 2009. Oxidative dehydrogenation of ethane in an electrochemical packed-bed membrane reactor: Model and experimental validation. *Chem. Eng. J.* 145, 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.017>

Chalakov, L., Rihko-Struckmann, L.K., Munder, B., Sundmacher, K., 2007. Feasibility Study of the Oxidative Dehydrogenation of Ethane in an Electrochemical Packed-Bed Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 8665–8673. <https://doi.org/10.1021/ie070089i>

Che-Galicia, G., 2016. Comportamiento de un óxido mixto multimetálico (MoVTeNbO) como catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano en un reactor de lecho empacado Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Ingeniería Q. Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Che-Galicia, G., Quintana-Solórzano, R., Ruiz-Martínez, R.S., Valente, J.S., Castillo-Araiza, C.O., 2014. Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system. *Chem. Eng. J.* 252, 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.042>

Che-Galicia, G., Ruiz-Martínez, R.S., López-Isunza, F., Castillo-Araiza, C.O., 2015. Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO₂ catalyst in an

- industrial-scale packed bed catalytic reactor. *Chem. Eng. J.* 280, 682–694. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.128>
- Coronas, J., Menendez, M., Santamaria, J., 1995. Ceramic Membrane Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene and Higher Hydrocarbons Use of a 4229–4234. <https://doi.org/10.1021/ie00039a011>
- Dalgleish, T., Williams, J.M.G., Golden, A.-M.J., Perkins, N., Barrett, L.F., Barnard, P.J., Au Yeung, C., Murphy, V., Elward, R., Tchanturia, K., Watkins, E., 2007. FLUID CATALYTIC CRACKING: SCIENCE AND TECHNOLOGY, *Journal of Experimental Psychology: General*. Elsevier, U.S.A.
- Darvishi, A., Bakhtyari, A., Rahimpour, M.R., 2018. A sensitivity analysis and multi-objective optimization to enhance ethylene production by oxidative dehydrogenation of ethane in a membrane-assisted reactor. *Chinese J. Chem. Eng.* 26, 1879–1895. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.02.036>
- Darvishi, A., Fattahi, M., Rashidi, A.M., Kazemeini, M., Khorasheh, F., 2013. Fixed-Bed Multi-Tubular Reactors for Oxidative Dehydrogenation in Ethylene Process 1691–1700. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300148>
- Desponds, O., Keiski, R.L., Somorjai, G.A., 1993. The oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum-vanadium-niobium oxide catalysts: the role of catalyst composition. *Catal. Letters* 19, 17–32. <https://doi.org/10.1007/BF00765198>
- Duda, P., Felkowski, Ł., Cyklis, P., 2018. Identification of overheating of an industrial fluidized catalytic cracking regenerator. *Appl. Therm. Eng.* 129, 1466–1477. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.10.130>
- Elbadawi, A.A.H., Ba-Shammakh, M.S., Al-Ghamdi, S., Razzak, S.A., Hossain, M.M., de Lasa, H.I., 2016. A fluidizable VOx/γ-Al₂O₃-ZrO₂ catalyst for the ODH of ethane to ethylene operating in a gas phase oxygen free environment. *Chem. Eng. Sci.* 145, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.050>
- Ergun, S., Orning, A.A., 1949. Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds. *Ind. Eng. Chem.* 41, 1179–1184. <https://doi.org/10.1021/ie50474a011>

- Fazlinezhad, A., Naeimi, A., Yasari, E., 2019. Chemical Engineering Research and Design Theoretical investigation of ethane oxidative dehydrogenation over MoVTeNbO catalyst in fixed-bed reactors with intermediate water removal. *Chem. Eng. Res. Des.* 146, 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.028>
- Fogler, H.S., 2008. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Cuarta. ed. Prentice Hall.
- Froment, G.F., Bischoff, K.B., De Wilde, J., 2011. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed.
- Gaffney, A.M., Mason, O.M., 2018. Ethylene production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane using M1 catalyst. *Catal. Today* 285, 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.020>
- García-González, E., López Nieto, J.M., Botella, P., González-Calbet, J.M., 2002. On the nature and structure of a new MoVTeO crystalline phase. *Chem. Mater.* 14, 4416–4421. <https://doi.org/10.1021/cm021223m>
- Ghannadzadeh, A., Sadeqzadeh, M., 2016. Exergy analysis as a scoping tool for cleaner production of chemicals: A case study of an ethylene production process. *J. Clean. Prod.* 129, 508–520. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.018>
- Grabowski, R., 2006. Kinetics of oxidative dehydrogenation of C2-C3alkanes on oxide catalysts. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 48, 199–268. <https://doi.org/10.1080/01614940600631413>
- Green, D.W., Perry, R.H., 2008. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Octava. ed. The McGraw-Hill, Chicago. <https://doi.org/10.1036/0071422943>
- Haribal, V.P., Neal, L.M., Li, F., 2017. Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme – Process simulations and analysis. *Energy* 119. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.039>
- Heracleous, E., Lemonidou, A.A., 2006. Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling. *J. Catal.* 237, 175–189.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.003>

Heracleous, E., Lemonidou, A.A., 2005. Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. *J. Catal.* 237, 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.003>

Hsieh, H.P., 1996. *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Primera. ed. The Netherlands.

IDESA, B., 2011. Proyecto Etileno XXI. México.

Imai, T., Bricker, J.C., Prospect, M.I., 1987. PROCESS FOR THE DEHYDROGENATION OF DEHYDROGENATABLE HYDROCARBONS. Patente N°. 4,652,687.

Ismail, A.F., David, L.I.B., 2001. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* 193, 1–18.

Jarullah, A.T., Awad, N.A., Mujtaba, I.M., 2017. Optimal design and operation of an industrial fluidized catalytic cracking reactor. *Fuel* 206, 657–674. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.092>

Jesús, J. De, Velásquez, D., Rodríguez, G., Carballo, L.M., 2011. Deshidrogenación Oxidativa de Isobutano. *Ing. e Investig.* 31, 5–11.

Kao, C.Y., Huang, K.T., Wan, B.Z., 1994. Ethane Oxydehydrogenation over Supported Vanadium Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2066–2072. <https://doi.org/10.1021/ie00033a007>

Karim, K., Mamedov, A., Al-Hazmi, M.H., Al-Andis, N., 2003. OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE OVER MoVMnW OXIDE CATALYSTS Khalid Karim 80, 3–11.

Khan, M.Y., Al-Ghamdi, S., Razzak, S.A., Hossain, M.M., de Lasa, H., 2017. Fluidized bed oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over VOX/Ce- γ Al₂O₃ catalysts: Reduction kinetics and catalyst activity. *Mol. Catal.* 443, 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.025>

Kirk, R.E., Othmer, D.F., Grayson, M., Eckroth, D., 2004. KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA

OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 4th ed. U.S.A.

- Kishurim, Tecnice, Tecnimat, Griduc, Gidsaw, Cognitek, 2013. El modelamiento matemático en la formación del ingeniero, Primera. ed. Grupos de Investigación, Colombia.
- Klose, F., Joshi, M., Hamel, C., Seidel-morgenstern, A., 2004. Selective oxidation of ethane over a VOX/ γ -Al₂O₃ catalyst – investigation of the reaction network 260, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.005>
- Klug, M., 2012. Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. Rev. Química PUCP 26, 1–2.
- Levenspiel, O., 1999. Chemical Reaction Engineering, Industrial & Engineering Chemistry Research. <https://doi.org/10.1021/ie990488g>
- Li, P., Molina, E., Wang, K., Xu, X., Dehghani, G., Kohli, A., Hao, Q., Kassaei, M.H., Jeter, S.M., Teja, A.S., 2016. Thermal and Transport Properties of NaCl–KCl–ZnCl₂ Eutectic Salts for New Generation High-Temperature Heat-Transfer Fluids. J. Sol. Energy Eng. 138, 54501. <https://doi.org/10.1115/1.4033793>
- Lopez-Isunza, H., 1983. Steady state and dynamic behavior of an industrial fixed bed catalytic reactor. Imperial Collage, University of London.
- López Cabanes, A., Villora Cano, G., Bodalo Santoyo, A., 1989. PIRÓLISIS DE HIDROCARBUROS: EL PROCESO DE PIRÓLISIS CON VAPOR MODELOS CINÉTICOS, Primera. ed. Universidad de Murcia, España.
- López Nieto, J.M., Botella, P., Solsona, B., Oliver, J.M., 2003. The selective oxidation of propane on Mo-V-Te-Nb-O catalysts: The influence of Te-precursor. Catal. Today 81, 87–94. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00119-6)
- López Nieto, J.M., Botella Asunción, P., Vazquez Navarro, M.I., Dejoz García, A., 2008. METHOD FOR THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE. Patente N°. 7,319,179 B2. <https://doi.org/10.1038/incomms1464>
- López Nieto, J.M., Solsona, B., Concepción, P., Ivars, F., Dejoz, a., Vázquez, M.I., 2010. Reaction products and pathways in the selective oxidation of C₂–C₄ alkanes on MoVTaNb mixed oxide catalysts. Catal. Today 157, 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.046>

- Louvar, J.F., Crowl, D.A., 2011. *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*, Tercera. ed. Pearson Education, New York.
- Ludwing, E.E., 1999. *APPLIED PROCESS DESIGN FOR CHEMICAL AND PETROCHEMICAL PLANTS*, Tercera. ed. United States.
- Luo, J.Z., Wan, H.L., 1997. LaF₃-CeO₂ catalysts 158, 137–144.
- Luo, J.Z., Zhou, X.P., Chao, Z.S., Wan, H.L., 1997. Oxidative dehydrogenation of ethane over BaF₂promoted SmO₃-LaF₃catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 159, 9–19. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00046-X)
- Markit, I., 2019. Ethylene - Chemical Economics Handbook (CEH) [WWW Document]. URL https://ihsmarkit.com/products/ethylene-chemical-economics-handbook.html?gclid=EAIaIQobChMI052I14CP3gIVkLbACh1vsAJVEAAYASAAEgIt_h_D_BwE (accessed 10.18.18).
- McCain, J.H., Charleston, W.V., 1985. PROCESS FOR OXYDEHYDROGENATION OF ETHANE TO ETHYLENE. Patente N°. 4,524,236.
- Michaels, G.O., Holland, S., Baudino, J.H., 1970. DEHYDROGENATION OF HYDROCARBONS USING DEHYDROGENATION-OXIDATION CATALYST SYSTEM. Patente N°. 3,488,402.
- Millet, J.M.M., Roussel, H., Pigamo, A., Dubois, J.L., Jumas, J.C., 2002. Characterization of tellurium in MoVTenbO catalysts for propane oxidation or ammoxidation. *Appl. Catal. A Gen.* 232, 77–92. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00078-9)
- Nieto, J.M.L., Botella, P., Concepción, P., Dejoz, A., Vázquez, M.I., 2004. Oxidative dehydrogenation of ethane on Te-containing MoVNbO catalysts. *Catal. Today* 91–92, 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.040>
- Osawa, T., Ruiz, P., Delmon, B., 2000. New results on the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene promoting catalytic performance of Mo-V- and Ni-V-oxide by α -Sb₂O₄. *Catal. Today* 61, 309–315. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00390-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00390-4)
- Oyama, S.T., Middlebrook, A.M., Somorjai, G.A., 1990. S0921509317305427 13676, 5029–5033. <https://doi.org/10.1021/j100375a049>

- Pantazidis, A., Dalmon, J.A., Mirodatos, C., 1995. Oxidative dehydrogenation of propane on catalytic membrane reactors. *Catal. Today* 25, 403–408. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00089-X](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00089-X)
- Pedernera, M., Mallada, R., Menendez, M., Santamaría, J., 2000. Simulation of an inert membrane reactor for the synthesis of maleic anhydride. *AIChE J.* 46, 2489–2498. <https://doi.org/10.1002/aic.690461215>
- Petroquímicos, D.G. de G. y, 2017. *Prontuario estadístico. México.*
- Primo Yúfera, E., 1996. *QUÍMICA ORGÁNICA BÁSICA Y APLICADA De la molécula a la industria, Tomo I. ed. Reverté, España.*
- Rahman, F., Loughlin, K.F., Al-Saleh, M.A., Saeed, M.R., Tukur, N.M., Hossain, M.M., Karim, K., Mamedov, A., 2010. Kinetics and mechanism of partial oxidation of ethane to ethylene and acetic acid over MoV type catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 375, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.026>
- Ramos, R., Menéndez, M., Santamaría, J., 2000. Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor. *Catal. Today* 56, 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00281-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00281-3)
- Reklaitis, G. V., Schneider, D. R., 1986. *BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA, Primera. ed. México, D.F.*
- Ren, T., Patel, M., Blok, K., 2006. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* 31, 425–451. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.04.001>
- Ren, T., Patel, M.K., Blok, K., 2008. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy* 33, 817–833. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.01.002>
- Rodríguez, M.L., Ardisson, D.E., Heracleous, E., Lemonidou, A.A., López, E., Pedernera, M.N., Borio, D.O., 2010. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study. *Catal. Today* 157, 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.053>

- Rodríguez, M.L., Ardisson, D.E., López, E., Pedernera, M.N., Borio, D.O., 2010. Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 2690–2697. <https://doi.org/10.1021/ie100738q>
- S, B., L, C., Setnieka, M., 2016. VOx species supported on Al₂O₃–SBA-15 prepared by the grafting of alumina onto SBA-15 : structure and activity in the oxidative dehydrogenation of ethane 15. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1036-3>
- Sadeghbeigi, R., 2012. FLUID CATALYTIC CRACKING HANDBOOK, Tercera. ed, Journal of Experimental Psychology: General. Elsevier, United States.
- Sadrameli, S.M., 2016. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review. *Fuel* 173, 285–297. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.047>
- Sanchez Marcano, J.G., T. Tsotsis, T., 2002. Catalytic Membranes and Membrane Reactors, Primera. ed. USA.
- Scholler, Bleckmann, 2018. Catalago de Tubing en Acero Inoxidable.
- Shi, L., Yan, B., Shao, D., Jiang, F., Wang, D., Lu, A.H., 2017. Selective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a hydroxylated boron nitride catalyst. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 38, 389–395. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62786-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62786-4)
- Skoufa, Z., Giannakakis, G., Heracleous, E., Lemonidou, A.A., 2017. Simulation-aided effective design of a catalytic reactor for ethane oxidative dehydrogenation over NiNbOx. *Catal. Today* 299, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.004>
- Téllez, C., Menéndez, M., Santamaría, J., 1997. Oxidative Dehydrogenation of Butane Using Membrane Reactors. *AIChE J.* 43.
- Ueda, W., Oshihara, K., Vitry, D., Kayashima, Y., 2002. Hydrothermal synthesis of Mo-based oxide catalysts and selective oxidation of alkanes. *Catal. Surv. from Japan* 6, 33–44. <https://doi.org/10.1023/A:1020668816617>
- Usman, A., Siddiqui, M.A.B., Hussain, A., Aitani, A., Al-Khattaf, S., 2017. Catalytic cracking of crude oil to light olefins and naphtha: Experimental and kinetic modeling. *Chem. Eng. Res. Des.* 120, 121–137. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.027>

- Valente, J.S., Quintana-solo, R., Armenda, H., Barraga, G., 2013. Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst. <https://doi.org/10.1021/ie402447h>
- Valente, J.S., Quintana-solo, R., Paz, A., Nava, N., Masso, A., Lo, J.M., 2014. Chemical , Structural , and Morphological Changes of a MoVTeNb Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Ethane. <https://doi.org/10.1021/cs500143j>
- Van Goethem, M.W.M., Barendregt, S., Grievink, J., Moulijn, J.A., Verheijen, P.J.T., 2007. Ideal chemical conversion concept for the industrial production of ethene from hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4045–4062. <https://doi.org/10.1021/ie0609160>
- Védrine, J.C., Fecheté, I., 2016. Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides. *Comptes Rendus Chim.* 19, 1203–1225. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.09.021>
- Walker, D.W., Haller, G.L., Coggins, E.L., 1995. PROCESS AND CATALYST FOR DEHYDROGENATION OF ORGANIC COMPOUNDS. Patente N°. 5,439,859.
- Wang, Y. wei, Deng, Y., Guo, X. qiang, Sun, Q., Liu, A. xian, Chen, G. jin, Sun, C. yu, Yang, L. ying, 2017. The use of hydrate formation for the continuous recovery of ethylene and hydrogen from fluid catalytic cracking dry gas. *Sep. Purif. Technol.* 187, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.022>
- Wei, Y., Yang, W., Caro, J., Wang, H., 2013. Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors. *Chem. Eng. J.* 220, 185–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.048>
- Westermann V., G., 1987. Métodos de la ingeniería Química 2. Barcelona.
- Wilson, T.P., Thorsteinson, E.M., Young, F.G., Kasai, P.H., 1978. The Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalysts Containing Mixed Oxides of Molybdenum and Vanadium 132, 116–132. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90128-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90128-8)
- Xie, Q., Chen, L., Weng, W., Wan, H., 2005. Preparation of MoVTe (Sb) Nb mixed oxide catalysts using a slurry method for selective oxidative dehydrogenation of ethane 240, 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.004>
- Yagi, S., Kunii, D., 1957. Studies on Effective Thermal Conductivities in Packed Beds. *AIChE*

J. 3, 373–381.

- Yancheshmeh, M.S.S., Haghighi, S.S., Gholipour, M.R., Dehghani, O., Rahimpour, M.R., Raeissi, S., 2013. Modeling of ethane pyrolysis process : A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions. *Chem. Eng. J.* 215–216, 550–560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.078>
- Zhao, Y.B., Tan, W.W., Li, H., Jia, X.H., Wan, H.L., 2010. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethene over a superbase supported LiCl system. *Chinese Chem. Lett.* 21, 1366–1369. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2010.06.025>
- Zheng, W., Yu, Z., Zhang, P., Zhang, Y., Fu, H., Zhang, X., Sun, Q., Hu, X., 2008. Selective oxidation of propane to acrylic acid over mixed metal oxide catalysts. *J. Nat. Gas Chem.* 17, 191–194. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60050-X](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60050-X)
- Zhu, H., Dong, H., Laveille, P., Saih, Y., Caps, V., Basset, J.M., 2014. Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Catal. Today* 228, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.061>

APÉNDICE A

A.1. Correlación para la difusividad de gases (Fuller-Schettler-Giddings) (Green and Perry, 2008)

$$D_{AB} = \frac{0.001T^{1.75}M_{AB}^{1/2}}{P[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\sum v_A = 17.9 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ (N}_2\text{)} \quad (\text{A.2})$$

$$\sum v_B = 16.6 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ (O}_2\text{)} \quad (\text{A.3})$$

A.2. Ecuaciones auxiliares para el cálculo de la capacidad calorífica y la entalpía de reacción (Reklaitis and Schneider, 1986)

Tabla A 1.- Constantes para el cálculo de la capacidad calorífica

Capacidad calorífica ($J/mol K$) $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$					A. 4
Componente	a	b	c	d	e
C₂H₆	3.38339E1	-1.55175E-2	3.76892E-4	-4.1177E-7	1.3889E-10
C₂H₄	1.68346E1	5.15193E-2	2.16352E-4	-3.45618E-7	1.58794E-10
CO	2.90063E1	2.49235E-3	-1.86440E-5	4.79892E-8	-2.87266E-11
CO₂	1.90223E1	7.96291E-2	-7.37067E-5	3.74572E-8	-8.13304E-12
H₂O	3.40471E1	-9.65064E-3	3.29983E-5	-2.04467E-8	4.30228E-12
N₂	2.94119E1	-3.00681E-3	5.45064E-5	5.13186E-9	-4.25308E-12
O₂	2.98832E1	-1.13842E-2	4.33779E-5	-3.70082E-8	1.01006E-11

Tabla A 2.- Constantes para el cálculo de las entalpías de reacción

Entalpía de reacción (J/mol) $\Delta H_{Rxj} = \Delta H_{Rx}^{\circ} + \Delta a(T - T_{est}) + \frac{\Delta b(T^2 - T_{est}^2)}{2} + \frac{\Delta c(T^3 - T_{est}^3)}{3} + \frac{\Delta d(T^4 - T_{est}^4)}{4} + \frac{\Delta e(T^5 - T_{est}^5)}{5}$ A. 5						
No. de reacción	Δa	Δb	Δc	Δd	Δe	ΔH_{Rx}° (J/mol)
R1	2.1062	6.31E-2	-1.49E-4	6.42E-8	1.92E-11	-104860
R2	1.7608	1.86E-1	-5.77E-4	5.55E-7	-1.78E-10	-1427820
R3	51.612	2.00E-2	-4.24E-4	5.39E-7	-2.09E-10	-861840
R4	-0.3454	1.23E-1	-4.28E-4	4.91E-7	-1.97E-10	-1322960
R5	49.5058	-4.31E-2	-2.74E-4	4.75E-7	-2.28E-10	-756980

A.3. Ecuaciones auxiliares para el cálculo del coeficiente global de transferencia de calor entre el baño de sales con el agente oxidante y entre el baño de sales con el lecho catalítico (Bird et al., 1987; Green and Perry, 2008).

$$Re = \frac{d\nu\rho}{\mu} \quad (\text{A.6})$$

$$f = 0.25(0.79 \ln(Re) - 1.64)^{-2} \quad (\text{A.7})$$

$$Pr = \frac{Cp_g\mu_g}{k} \quad (\text{A.8})$$

$$Nu = \frac{\left(\frac{f}{2}\right)(Re - 1000)(Pr)}{1 + 12.7\left(\frac{f}{2}\right)^{1/2}(Pr^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.9})$$

$$h = \frac{Nuk}{d} \quad (\text{A.10})$$

$$Re_p = \frac{G_0}{a_p\mu_f\varphi} \quad (\text{A.11})$$

$$j_H = 0.61 Re^{-0.41}\varphi \quad (\text{A.12})$$

$$h_{mint} = \frac{j_H G_0 Cp_g}{(Cp_g\mu/k)^{2/3}} \quad (\text{A.13})$$

A.3.1.- Propiedades fisicoquímicas del baño de sales (Li et al., 2016).

$$\rho_{bs} = A_0 + A_1T \quad (kg/m^3) \quad (A.14)$$

$$\mu_{bs} = A \exp(-T/T_1) + B \exp(-T/T_2) + \mu_0 \quad (Pa \cdot s) \quad (A.15)$$

$$k_{bs} = k_0 + k_1T \quad (W/mK) \quad (A.16)$$

Tabla A 3.- Constantes auxiliares para el cálculo de las propiedades del baño de sales

Constantes para el cálculo de la densidad ρ_{bs}		
A₀	2541.73684	kg/m ³
A₁	-0.53018138	kg/m ³ K
Constantes para el cálculo de la viscosidad μ_{bs}		
A	152.3679	Pa·s
B	0.05994	Pa·s
T₁	56.03143	K
T₂	235.78682	K
μ_0	2.97E-3	Pa·s
Constantes para el cálculo de la conductividad térmica k_{bs}		
k₀	0.43719611	W/m K
k₁	-0.00012301	W/m K ²