

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE TRANSFERENCIA DE MASA Y
ENERGÍA DE UN REACTOR MONOLÍTICO DE CANALES RECTOS POR
MEDIO DE UN MODELO DE TIPO MULTICANAL 2D**

FERNEY ALONSO SILVA ARDILA

JOHNNY JESÚS JIMÉNEZ HERNÁNDEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE TRANSFERENCIA DE MASA Y
ENERGÍA DE UN REACTOR MONOLÍTICO DE CANALES RECTOS POR
MEDIO DE UN MODELO DE TIPO MULTICANAL 2D**

FERNEY ALONSO SILVA ARDILA

JOHNNY JESÚS JIMÉNEZ HERNÁNDEZ

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
RAMIRO MARTINEZ REY, Ph. D.**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

A Dios por indicarme siempre el camino correcto;

A mi padres Luis Alonso y María Nubia por su esfuerzo y perseverancia;

A mi hermana Mariany Geraldine por ser un motivo de inspiración;

Ferny Alonso

A Dios por permitirme hacer realidad este sueño;

A mis padres Lucía y Carmen por su ejemplo y apoyo incondicional;

A Jeisson, Josef y Juan David por compartir su vida junto a la mía;

A Mónica por su valiosa compañía en todo momento;

Johnny Jesús

AGRADECIMIENTOS

A todos los integrantes del Centro de Investigación en Simulación y Control de Procesos CISYC, especialmente a Iván Ordóñez por ser un guía y compañero.

A nuestro director Ramiro Martínez Rey Ph. D. por sus valiosos aportes.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	3
1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	5
2. SIMULACIÓN DE REACTORES MONOLÍTICOS MEDIANTE EL USO DE FEMLAB 2.3	10
2.1 VALIDACIÓN CON RESULTADOS REPORTADOS DE OTRO SOFTWARE	10
2.2 VALIDACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES	13
3. MODELAMIENTO MULTICANAL 2D	15
3.1 CONSTRUCCIÓN DE LA GEOMETRÍA DEL MODELO MULTICANAL 2D	15
3.2 PLANTEAMIENTO DEL MODELO FENOMENOLÓGICO	16
3.2.1 Escenarios de condiciones de operación simuladas	17
3.3 MODELO MULTICANAL 2D PARA UNA REACCIÓN EXOTÉRMICA (OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METANO)	17
3.3.1 Condiciones límite	17
3.3.2 Evaluación del modelo multicanal 2D escalado	18
3.3.3 Modelamiento multicanal 2D bajo aislamiento exterior	18
3.3.4 Modelamiento multicanal 2D bajo calentamiento exterior	19
3.3.5 Influencia del cambio de escenario de operación	21
3.4 MODELO MULTICANAL 2D PARA UNA REACCIÓN ENDOTÉRMICA (DESHIDROGENACIÓN DE METIL-CICLOHEXANO)	23
3.4.1 Condiciones límite	23
3.4.2 Modelamiento multicanal 2D bajo aislamiento exterior	23
3.4.3 Modelamiento multicanal 2D bajo calentamiento exterior	25
3.4.4 Influencia del cambio de escenario de operación	26

4. GENERALIZACION CON NÚMEROS ADIMENSIONALES DE PECLET Y DAMKÖHLER	28
4.1 DEFINICIÓN DE LOS BALANCES MOLARES Y DE ENERGIA EN FUNCION DE LOS NÚMEROS ADIMENSIONALES DE Pe Y Da	28
4.1.1 Balance molar	28
4.1.2 Balance de energía	29
4.2 GENERALIZACIÓN DEL MODELO MULTICANAL 2D	29
4.2.1 Resultados de la generalización del número de Pe para el balance de masa	30
4.2.2 Resultados de la generalización del número de Pe para el balance de energía	31
4.2.3 Resultados de la generalización del número de Da	32
4.2 INFLUENCIA DEL CAMBIO DE ESCENARIO DE OPERACIÓN	33
4.3.2 Influencia del cambio de escenario de operación para una cinética de primer orden.	33
4.3.2 Influencia del cambio de escenario de operación para una cinética no lineal.	34
5. CONCLUSIONES	37
REFERENCIAS	39
ANEXOS	42

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 2.1 Condiciones de simulación para el reactor monolítico de canal recto por empleadas por Liu y Zhao (2005).	10
Tabla 2.2 Condiciones de simulación utilizadas por Hayes et al. (1996).	13
Tabla 3.1 Escenarios de operación considerados en el modelamiento multicanal 2D.	17
Tabla 4.1 Resumen de simulaciones para la generalización del modelo multicanal 2D.	30

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1 Ejemplos de reactores monolíticos de canales rectos.	3
Figura 1.1 Factores de efectividad vs temperatura para la oxidación de propano.	6
Figura 1.2 Perfiles radiales de temperatura de pared para un monolito metálico y cerámico.	7
Figura 1.3 Perfil radial de concentración de NO y O ₂ para diferentes temperaturas a 2.5 % de la longitud total.	9
Figura 2.1 Configuración del monolito unicanal utilizada en FEMLAB 2.3.	11
Figura 2.2 Perfil radial de concentración a una localización axial de 0.0287 m para la oxidación de metano.	12
Figura 2.3 Perfiles radiales de temperatura para los modelos realizados por Liu y Zhao (2005) y FEMLAB 2.3 a una localización axial de 0.0287 m.	13
Figura 2.4 Comparación de perfiles axiales de temperatura sobre la superficie de catalizador para los datos experimentales reportados por Hayes et al. (1996) y la predicción del modelo hecho en FEMLAB 2.3.	14
Figura 3.1 Comparación de perfiles axiales de conversión en el canal interno obtenidos para la oxidación de metano en un reactor monolítico de 72 cpsi y 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.	18
Figura 3.2 Comparación de perfiles radiales de temperatura a la salida del reactor obtenidos en la oxidación de metano para una densidad de celda de 72 cpsi y 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.	19
Figura 3.3 Comparación entre perfiles axiales de temperatura de los canales central y de la pared obtenidos para la oxidación de metano en un reactor monolítico de 72 cpsi y 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de calentamiento a 800 K.	20
Figura 3.4 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: X _{Salida} y T _{Salida} , obtenidas en el modelamiento multicanal 2D de la oxidación de metano.	22

Figura 3.5 Comparación de perfiles axiales de conversión obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano en un reactor monolítico de 72 cpsi y 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.	24
Figura 3.6 Comparación de perfiles radiales de temperatura a la salida del reactor en la deshidrogenación de metil-ciclohexano para una densidad de celda de 72 cpsi y 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.	25
Figura 3.7 Comparación entre perfiles axiales de temperatura de los canales central y de la pared obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano en un reactor monolítico de 72 cpsi y 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de calentamiento a 745 K.	26
Figura 3.8 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: X_{Salida} y T_{Salida} , obtenidas en el modelamiento multicanal 2D de la deshidrogenación de metil-ciclohexano.	26
Figura 4.1 Comparación entre perfiles axiales de conversión del canal interno en la cinética de primer orden con sustrato de cordierita para diferentes números de Pe de balance de masa con un calor de reacción negativo y positivo.	30
Figura 4.2 Comparación entre perfiles radiales de conversión a la salida del reactor en la cinética de primer orden con sustrato de cordierita para diferentes números de Pe de balance de masa con un calor de reacción negativo y positivo.	31
Figura 4.3 Comparación entre perfiles radiales de temperatura a la salida del reactor en la cinética de primer orden con un calor de reacción positivo para diferentes números de Pe de balance de energía con sustrato de cordierita y cobre.	31
Figura 4.4 Comparación entre perfiles axiales de conversión del canal interno en la cinética de primer orden con calor de reacción positivo para diferentes números de Pe de balance de masa con sustrato de cordierita y cobre.	32
Figura 4.5 Comparación entre perfiles axiales de conversión del canal interno en la cinética no lineal con sustrato de cordierita para un calor de reacción negativo y positivo.	32
Figura 4.6 Comparación entre perfiles radiales de conversión a la salida del reactor en la cinética de primer orden con sustrato de cordierita para un calor de reacción negativo y positivo.	33

Figura 4.7 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: X_{Salida} (Peclet de balance molar), T_{Salida} (Peclet de balance de energía) y X_{Salida} (Damköhler) obtenidas en la generalización de la cinética de primer orden.

35

Figura 4.8 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: T_{Salida} (Peclet de balance molar), T_{Salida} (Peclet de balance de energía) y X_{Salida} (Damköhler) obtenidas en la generalización de la cinética no lineal.

36

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo A Correlaciones y condiciones de operación empleadas en el modelamiento de la oxidación de metano.	42
Anexo B Correlaciones y condiciones de operación empleadas en el modelamiento de la deshidrogenación de metil-ciclohexano.	44
Anexo C Especificaciones geométricas empleadas en el modelamiento multicanal 2D de reactores monolíticos.	46
Anexo D Resultados evaluación del modelo multicanal 2D escalado.	47
Anexo E Influencia de los escenarios de operación.	52

RESUMEN

TITULO*: ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA DE UN REACTOR MONOLÍTICO DE CANALES RECTOS POR MEDIO DE UN MODELO DE TIPO MULTICANAL 2D

AUTORES:

JIMÉNEZ HERNÁNDEZ, Johnny J. y SILVA ARDILA, Ferney A.**

PALABRAS CLAVE:

Reactor monolítico; modelo multicanal 2D; numero de Peclet; numero de Damköhler; transporte de energía; reacción exotérmica y endotérmica.

RESUMEN

Los reactores monolíticos de canales rectos han despertado gran interés por sus potenciales ventajas en sistemas donde reactores de lecho fijo son desventajosos o prohibitivos. La mayoría de sus aplicaciones han sido para reacciones exotérmicas cuyo modelo de un solo canal se ha considerado suficientemente válido gracias a las condiciones de operación adiabáticas predominantes.

En este trabajo se desarrolló un modelo 2D de múltiples canales con el fin de observar, mediante perfiles axiales y radiales de conversión y temperatura, el comportamiento de un reactor monolítico de canales rectos de sección transversal circular en diferentes escenarios: 1) presencia de reacción exotérmica ó endotérmica, 2) suministro de energía (aislamiento ó calentamiento exterior), 3) monolito de material cerámico o metálico y 4) diferente número de celdas por pulgada cuadrada. Los resultados muestran que los perfiles radiales de temperatura entre canales son aproximadamente iguales excepto para el canal más externo del reactor, donde la magnitud del gradiente depende de la combinación entre el material del monolito y el tipo de suministro de energía. La conversión de la reacción exotérmica se favoreció en monolitos de sustrato cerámico, mientras que en la reacción endotérmica se favorece con sustratos metálicos (conductividad térmica $\cong 350$ W/m K). En ambos casos el cambio en el número de celdas influye estadísticamente muy poco sobre los perfiles axiales de temperatura.

Finalmente, se realizó una generalización del modelo empleando números adimensionales de Peclet (Pe) y Damköhler (Da) de forma que se pudieron analizar simplificadaamente diferentes tipos de material, órdenes de magnitud del calor reacción y tiempos de residencia.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director, Ramiro Martínez Rey. Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE *: ANALYSIS OF MASS AND ENERGY TRANSFER BEHAVIOR OF A HONEYCOMB MONOLITH BY MEANS OF A MULTI-CHANNEL 2D MODEL

AUTHORS:

JIMÉNEZ HERNÁNDEZ, Johnny J. and SILVA ARDILA, Ferney A.**

KEYWORDS:

Monolithic reactor; multi-channel 2D model; Peclet number; Damköhler number; energy transport; exothermic and endothermic reaction.

ABSTRACT

The potential advantages as chemical reactors of honeycomb monoliths have produced great interest in applications where conventional fixed bed reactors have been disadvantages or prohibitive. The most honeycomb monoliths applications have been developed to exothermic reactions where a modeling of single channel has been enough whenever the reactor operates in adiabatic conditions.

A 2D non-isothermal model honeycomb monolith of multiple channels is proposed and an analysis in several scenarios is developed: 1) A single exothermic or endothermic reaction, 2) energy source (adiabatic or external heating), 3) substrate material (ceramic or metallic) and 4) different number of cells per square inch (cpsi). In general, the results show that in the exothermic reaction the final conversion of reactive is advantageous on monoliths with ceramic substrate meanwhile in the endothermic reaction is favorable on monoliths with metallic substrate (thermal conductivity $\cong 350$ W/m K). The gradient radial of temperature depends of a combination of material substrate and type of energy source; on the endothermic reaction this behavior is more prominent. Independently of reaction type, the axial temperature profiles are statistically poorly influenced by cpsi and the metallic substrates tend to form more homogeneous radial temperature profiles. In the other hand, on the conversion of exothermic reaction the cpsi influence three times more that the material substrate type meanwhile this influence is statistically similar in the endothermic reaction situation.

Finally, we generalize the model using dimensionless numbers as Peclet (Pe) and Damköhler (Da) and analyze several substrate materials, reaction heat magnitudes and residence time.

* Degree Work

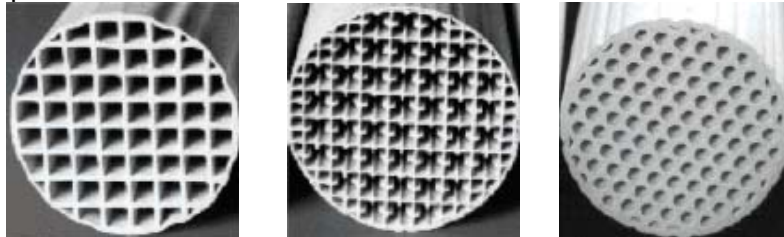
** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director, Ramiro Martinez Rey. Santander Industrial University.

INTRODUCCIÓN

Los reactores catalíticos convencionales de lecho fijo presentan desventajas obvias, tales como: malas distribuciones de flujo (dando por resultado el acceso no uniforme de los reactivos a la superficie catalítica y condiciones locales de proceso no óptimas), altas caídas de presión y sensibilidad al ensuciamiento. La precisión en el escalamiento, modelamiento y diseño de este tipo de reactores se ve limitada debido al carácter aleatorio y caótico que posee su estructura, además de que existe un número restringido de grados de libertad en su diseño. Un ejemplo de lo último es el diámetro de partícula. En general debe ser un valor pequeño en vista de mejorar la actividad y selectividad catalítica, pero de otro lado, mientras más pequeño sea este valor mayor será la caída de presión.

La búsqueda de medios que permitan eliminar esta serie de problemas ha conducido a los investigadores hacia la implementación de reactores de catalizador estructurado. Dentro de esta clase se encuentran los reactores monolíticos de canales rectos, los cuales son estructuras unitarias y continuas, de material cerámico o metálico, integradas por diversos canales dispuestos en forma paralela y cuyas paredes internas pueden tener adherido un agente catalizador (Cybulski y Moulijn, 2006). La característica física más importante es el tamaño de canal a través del cual fluyen los reactivos y productos gaseosos. Los reactivos entran en cada uno de los canales, interactúan químicamente con el catalizador presente en las paredes y los productos resultantes continúan por el canal hasta la salida. En la Figura 1 se aprecian algunos reactores monolíticos de canales rectos con diversas geometrías transversales.

Figura 1. Ejemplos de reactores monolíticos de canales rectos.



El rendimiento de reactores monolíticos de canales rectos ha sido ampliamente estudiado y modelado por diversos autores, los cuales han considerado una gran variedad de situaciones de transferencia de masa y energía; sin embargo dichos estudios se han limitado al modelamiento unicanal 2D de reactores construidos en un material cerámico o metálico bajo condiciones adiabáticas.

En el presente trabajo se analiza el comportamiento de transferencia de masa y energía de un reactor monolítico de canales rectos tanto con una reacción exotérmica como una endotérmica por medio de un modelo multicanal 2D que

considera aislamiento ó calentamiento exterior, diferentes tipos de material (cerámico o metálico) y diferente número de celdas por pulgada cuadrada. Para ello, se construyó inicialmente un modelo del monolito unicanal 2D que fue validado con datos experimentales de perfiles axiales y radiales de temperatura y concentración.

Se espera que el modelamiento multicanal 2D permita conocer con mayor detalle y exactitud el comportamiento térmico de un reactor monolítico debido a que se tienen en cuenta de manera más representativa los efectos de interacción entre los canales. Adicionalmente se puede estudiar la influencia que tiene el perfil de temperatura y la cantidad de sustrato sobre la conversión a la salida del reactor.

1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

El primer uso a gran escala de un reactor monolítico fue en los años 70 en Estados Unidos cuando se instaló el convertidor catalítico en los nuevos vehículos. En esa ocasión el material de elección fue un cerámico llamado cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), el cual poseía baja expansión térmica y le otorgaba alta resistencia a la fractura debida al choque térmico. Algunos ejemplos de aplicación de este tipo de estructuras son: reacción simultánea de gases con contenido de hidrocarburos, CO y NO_x , reacción de gases de combustión del diesel y del gas natural en vehículos, descomposición de ozono para producir oxígeno, destrucción de ozono en radiadores de automóviles, reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x en plantas de energía, descomposición de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en chimeneas y otras aplicaciones emergentes como: generación de hidrógeno para celdas de combustible y reformado de vapor de hidrocarburos (Heck et al., 2001).

Los fenómenos de transferencia de energía y masa presentes en los reactores monolíticos han sido estudiados experimentalmente y modelados de forma amplia por diversos autores. Votruba et al. (1975) desarrollaron un modelo unicanal 1D empleando correlaciones de números adimensionales de Nusselt (Nu), Sherwood (Sh), Peclet (Pe) y Damköhler (Da) y obtuvieron que altas velocidades de reacción son consecuencia de bajos valores de Da y altos valores de Pe . Además los efectos de conducción de calor en forma axial son importantes para $Pe < 200$, mientras que para valores superiores, este fenómeno se puede despreciar.

Flytzani-Stephanopoulos et al. (1986) estudiaron exclusivamente la transferencia de calor en un monolito no adiabático mediante un modelo unicanal 1D considerando convección axial en el gas con coeficiente de transferencia de calor (h) uniforme a lo largo del reactor, conducción radial en el sólido y ausencia de reacción química. Estos autores concluyeron que la transferencia de calor aumenta a bajas velocidades, longitudes radiales y altos valores de espesor de catalizador. La suposición de h uniforme fue buena debido a que las temperaturas calculadas fueron altamente insensibles a los cambios en este.

Buzanowski y Yang (1990) obtuvieron una expresión de la conversión de NO como una función de la velocidad espacial y otros parámetros como la difusividad efectiva, longitud, área y perímetro empleando un modelo unicanal 1D. Los resultados mostraron una alta importancia de la difusión fílmica.

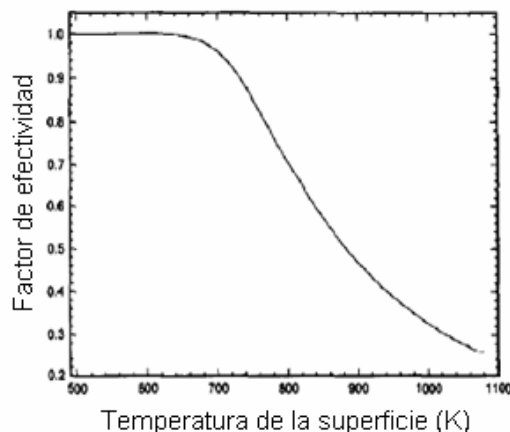
Luego en 1992 se desarrollaron cuatro modelos unicanal 2D utilizando elementos finitos para la combustión de propano sobre la pared del catalizador (Hayes et al., 1992). Los modelos consideraban cuatro situaciones: ausencia de radiación y conducción; radiación y ausencia de conducción; conducción y ausencia de radiación; y radiación y conducción simultáneas. Los resultados indicaron que la

concentración del reactivo en la pared no es nula a pesar de que la reacción estuvo fuertemente influenciada por la transferencia de masa y energía en dirección radial. Estos autores postularon este modelo ya que en uno de tipo 1D, aunque la programación es más fácil de y se utiliza menor cantidad de tiempo, es imposible el cálculo de coeficientes de transferencia de masa y energía a no ser que se cuente con muy buenas correlaciones. En este limitado modelo generalmente se asume flujo térmico completamente desarrollado, lo cual no es cierto en la región de entrada ni en estado transitorio y tampoco se obtienen buenas correlaciones para los números de Nusselt y Sherwood en condiciones de reacción ya que sus valores pueden ser diferentes para casos de temperatura de pared o flux constante.

Un año después Psyllos y Philippopoulos (1993) propusieron un modelo unicanal 1D en estado transitorio para la reacción de oxidación de CO en la superficie del catalizador. Se reconocieron el flujo volumétrico por unidad de longitud, la temperatura de entrada del gas y la concentración inicial de CO como tres factores que intervienen en la conversión. Asimismo se observó que la radiación solo afecta en 3 – 4 % la conversión, y se corroboró lo expuesto por Votruba et al. (1975) acerca del efecto insignificante de la conducción axial para $Pe > 250$.

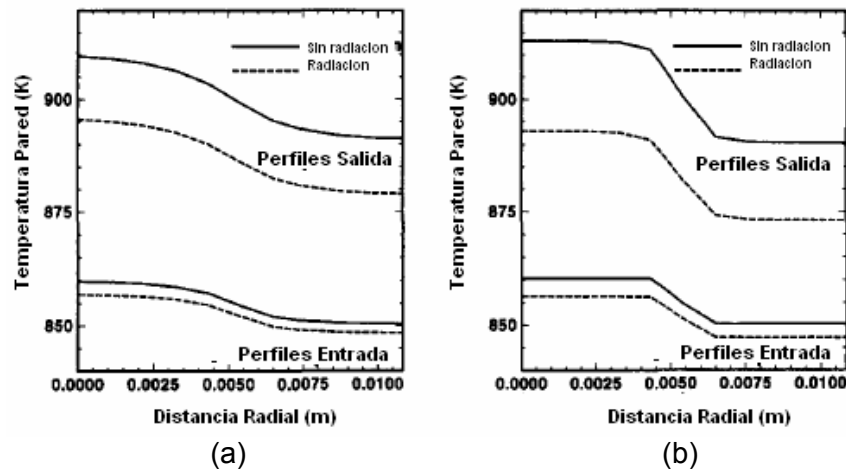
Posteriormente Hayes y Kolaczowski (1994) plantearon un modelo unicanal 2D para la combustión de propano y monóxido de carbono en exceso de oxígeno con el propósito de obtener criterios para la limitación por transferencia de masa y examinar la influencia de la difusión dentro del catalizador. Se determinó que la transición al control de la transferencia de masa en un reactor monolítico con flujo laminar depende de: las condiciones de entrada, la cinética de reacción, el coeficiente de difusión, la longitud y el diámetro del canal de reactor. A temperaturas típicas de operación la difusión dentro del catalizador fue muy importante, lo cual se reflejó en los valores del factor de efectividad (ver Figura 1.1)

Figura 1.1 Factores de efectividad Vs temperatura para la oxidación de propano.



En la misma década Kolaczowski y Worth (1995) postularon un modelo geométrico transversal donde el sustrato sólido fue dividido en ‘anillos’ y ‘redes’. Este modelo tuvo en cuenta las interacciones de canales cuadrados en un reactor monolítico reconfigurado con simetría en dirección axial y fue realizado para el caso específico de la oxidación de metano considerando reacción tanto homogénea como heterogénea en monolitos de material metálico y cerámico (ver Figura 1.2). Se observó en los resultados que los canales intercambian energía entre ellos incrementando así la velocidad de reacción. El uso de un modelo de este tipo, permitió obtener datos cuantitativos (ej. variaciones en las temperaturas de pared), que ayudan al diseño del reactor. Sin embargo, este modelo no fue validado con resultados experimentales.

Figura 1.2 Perfiles radiales de temperatura de pared para un monolito de sustrato (a) metálico y (b) cerámico.



Siemund et al. (1996) plantearon un modelo unicanal 1D adiabático para un convertidor catalítico que tuvo en cuenta la reducción de NO y la oxidación de hidrocarburos y CO. Los resultados fueron validados con experimentos que incluían modificaciones en la temperatura de entrada, en la relación aire/combustible, en la velocidad de flujo de gas. Se obtuvo concordancia satisfactoria entre simulaciones y experimentos. Durante este mismo año Hayes et al. (1996) desarrollaron un modelo 2D en estado transitorio para la combustión de metano en exceso de oxígeno sobre la superficie del catalizador y observaron que las pérdidas de calor por convección son sustancialmente mayores que otras pérdidas como la radiación y la conducción a lo largo del sólido.

El año siguiente Jahn et al. (1997) plantearon un modelo multicanal 3D no isotérmico de canales paralelos con sección cuadrada en estado transitorio para la oxidación de CO y se realizó una comparación de los perfiles de temperatura obtenidos con los unicanal reportados por la literatura. Este modelo fue desarrollado mediante discretización de los balances.

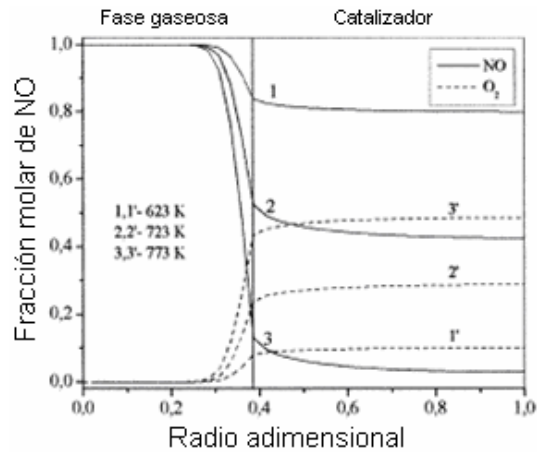
Tronconi et al. (1998) estudiaron los efectos de la temperatura, velocidad espacial y relación NH_3/NO en el alimento sobre dos diferentes catalizadores comerciales para la reducción catalítica selectiva de NO mediante un modelo dinámico 1D. El mismo año Boehman (1998) consideró un modelo unicanal 2D para estudiar los efectos de la transferencia de calor por radiación y observó que este fenómeno tiene gran influencia sobre la temperatura en la superficie del catalizador en contra de lo hallado anteriormente por Hayes y Kolaczkowski (1994) y Psyllos y Philippopoulos (1993). Las discrepancias en los trabajos previos se deben al uso de diferentes factores de forma para describir la transferencia de calor por radiación.

Raja et al. (2000) evaluaron los modelos de Navier-Stokes, de capa límite y de flujo tapón en la simulación del flujo en estado estable de un monolito de canales rectos para la combustión catalítica de gas natural. Se empleó un modelo unicanal 2D considerando el canal como un cilindro recto y se obtuvo finalmente que el modelo de Navier-Stokes es válido en la mayoría de condiciones pero a un costo computacional alto; el modelo de capa límite otorga resultados exactos para Re moderadamente altos ($\text{Re} \gg \text{diámetro/longitud}$) a un costo computacional mucho más bajo, mientras el modelo de flujo tapón es computacionalmente económico pero su rango de validez es limitado ($0.02\text{Re} \ll \text{Re} \ll 50\text{Re}$, y $\text{Re} \gg 2300$).

Dos años más tarde Tomasic et al. (2002) aplicaron un modelo 2D heterogéneo unicanal para describir el comportamiento en un reactor monolítico en la descomposición directa de NO. El modelo fue considerado isotérmico debido a la insignificante liberación de calor de esta reacción. Se observó principalmente, que el comportamiento global del reactor fue limitado por la difusión en la interfase gas-sólido, mientras que la difusión de la intrafase sólo es importante en monolitos con capa de catalizador gruesa a alta temperatura. En ese mismo año Liu, et al. (2002) estudiaron la deshidrogenación del etilbenceno en un reactor monolítico de canales rectos comparando su rendimiento con reactores de flujo radial. Asimismo desarrollaron experimentalmente nuevas alternativas de catalizador a las ya establecidas comercialmente alcanzando buenos resultados de conversión de etilbenceno (>70%) y de selectividad a estireno (>90%), a pesar de no tener una composición química optimizada. Estos resultados se obtuvieron para un monolito extruido a base de óxido de hierro (Fe_2O_3) de 100 celdas/in².

Tomasic y Gomzi (2004) examinaron la actividad catalítica de monolitos a base de zeolita en la descomposición directa de NO mediante un modelo heterogéneo unicanal 2D validado con datos experimentales y que predijo perfiles axiales y radiales de concentración (ver Figuras 1.3). Las influencias de la difusión de la inter e intrafase en el rendimiento del reactor fueron descritas cuantitativamente por medio de los correspondientes factores de efectividad. Debido a la buena concordancia obtenida con los datos experimentales el modelo propuesto por estos autores se podría utilizar con éxito para la consideración detallada de procesos fisicoquímicos en el reactor monolítico.

Figura 1.3 Perfil radial de concentración de NO y O₂ para diferentes temperaturas a 2.5 % de la longitud total.



Hayes et al. (2004) postularon un modelo 2D para la oxidación de propano a una determinada sección transversal. Se muestra que para espesores de catalizador no uniforme, el número de Sherwood varía a lo largo de la interfase canal-catalizador y se encontró que la mayor desviación ocurre cuando el catalizador presenta la mayor variación en su espesor. Finalmente, se concluye que la transferencia de masa depende de tres efectos principales: el espesor del catalizador, el radio variable del canal y la difusión angular en el catalizador causada por su espesor variable.

Posteriormente Bhattacharya et al. (2004) analizaron el acople de los mecanismos de convección, difusión y reacción en un canal de forma transversal uniforme con espesor de catalizador variable. Para ello utilizaron un procedimiento exclusivamente analítico en función de números adimensionales de Peclet y Damköhler para los casos de una reacción isotérmica representada tanto por una cinética lineal como no lineal. Estos autores mostraron que el efecto conjunto de las geometrías de canal y catalizador puede ser eliminado por el uso de escalas de forma normalizadas. Sin embargo este trabajo no fue validado con datos experimentales.

Finalmente siguiendo con el estudio de los efectos de difusión en catalizadores de espesor variable Hayes et al. (2005) describieron un método para la determinación del factor de efectividad en este tipo de catalizadores a partir de un modelo 1D. Se mostraron resultados para la forma idealizada circular, así como para la forma de catalizador real en canal cuadrado y para una forma sinusoidal. Se obtuvo una concordancia cercana con los resultados de la simulación 2D del catalizador pero a un menor costo computacional.

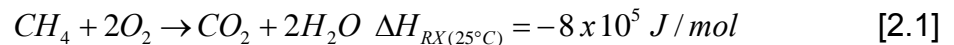
2. SIMULACIÓN DE REACTORES MONOLÍTICOS MEDIANTE SOFTWARE FEMLAB 2.3

La herramienta FEMLAB 2.3 es un ambiente interactivo y de gran alcance que permite modelar y solucionar problemas cotidianos de ingeniería basado en el uso de ecuaciones diferenciales parciales.

A través del software FEMLAB 2.3 se deben modelar tanto datos experimentales como de otros simuladores para demostrar que la herramienta es confiable para el caso de reactores monolíticos de canal recto. Por esta razón se plantearon dos modelos reportados en la literatura: el primero validado con datos reportados de otro software y el segundo con datos experimentales.

2.1. VALIDACIÓN CON RESULTADOS REPORTADOS DE OTRO SOFTWARE

Se desarrolló un modelo unicanal 2D para la reacción de oxidación de metano (Ecuación 2.1) y cuyos resultados fueron comparados con los reportados por Liu y Zhao (2005).



Las condiciones de simulación se encuentran resumidas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de simulación empleadas por Liu y Zhao (2005) para el reactor monolítico de canales rectos.

Condiciones de entrada	
Concentración (mol/m ³)	0,174 CH ₄ ; 17,24 Aire
Temperatura (K)	700
Presión (Pa)	101325
Velocidad (m/s)	3.2

Liu y Zhao (2005) realizaron un modelo 2D unicanal de un reactor monolítico adiabático de canal circular de 40 mm de longitud y 1 mm de radio conformado por dos capas, una es el sustrato metálico y la otra el catalizador poroso (Ni- Al₂O₃). Fue resuelto empleando el método de volúmenes finitos. Otras consideraciones incluían: flujo de gas axisimétrico y laminar; medio poroso homogéneo e isotrópico; las pérdidas de calor por radiación en el sólido fueron ignoradas.

El modelo desarrollado en FEMLAB 2.3 se realizó empleando un balance de masa axisimétrico considerando la convección y la difusión como los mecanismos de transporte y a la concentración de metano como la variable dependiente. El balance de masa que resuelve FEMLAB 2.3 para este caso es:

$$\vec{\nabla} \cdot (-D_i \vec{\nabla} c_i + c_i \vec{u}) = r_i \quad [2.2]$$

Donde c_i es la concentración de la especie i , u es el vector velocidad, D_i es el coeficiente de difusividad de la especie i y r_i es la velocidad de reacción del compuesto i .

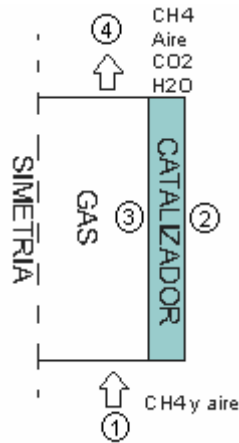
De igual manera fue necesario describir el balance de energía para el cual se tuvo en cuenta tanto la conducción y la convección y con la temperatura como la variable dependiente:

$$\vec{\nabla} \cdot (-k \vec{\nabla} T + \rho C_p T \vec{u}) = Q \quad [2.3]$$

Donde T es la variable dependiente, \vec{u} es el vector velocidad, ρ es la densidad, C_p es la capacidad calorífica, k es la conductividad térmica y Q es un flujo de calor adicional que para nuestro caso es cero.

Se especificó la geometría del monolito sin incluir el soporte metálico como muestra la Figura 2.1.

Figura 2.1 Configuración del monolito unicanal utilizada en FEMLAB 2.3.



Las condiciones de frontera (ver Figura 2.1) impuestas para el balance de masa y energía fueron:

1. Entrada del canal: Concentración y temperatura inicial.

2. Pared externa del catalizador: $D_{AB,1} \frac{\partial c_{A1}}{\partial r} = 0$; $k_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0$ [2.4]

3. Interfase Gas-Sólido: $D_{AB,1} \frac{\partial c_{A1}}{\partial r} = r_{AS}$; $k_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \Delta H * r_{AS}$ [2.5]

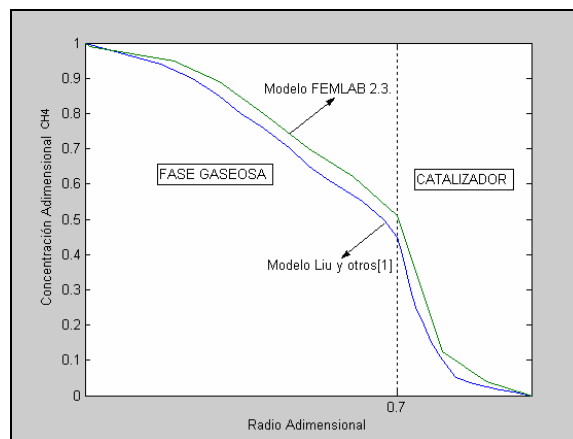
$$4. \text{ Salida del canal: } \frac{\partial c_{A1}}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T_1}{\partial z} = 0 \quad [2.6]$$

Donde r_{AS} es la velocidad de reacción en la superficie (ver Anexo A) y ΔH_{RX} es el calor de reacción.

Para el desarrollo del modelo se empleó un solver no lineal estacionario. La malla de elementos finitos empleada en la solución consistió de 2531 nodos y 4530 elementos.

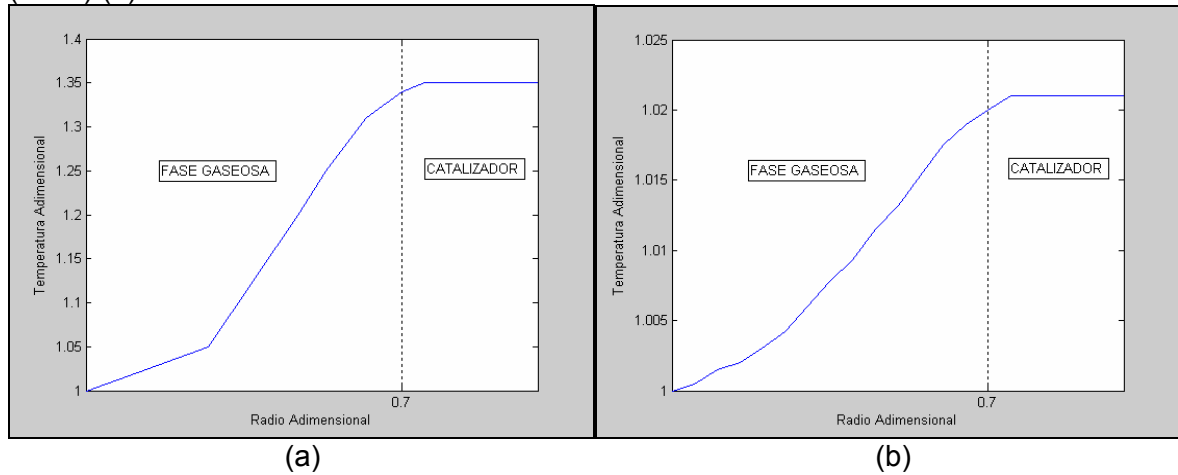
En la Figura 2.2 se muestran los resultados del perfil de concentración radial del modelo elaborado por Liu y Zhao (2005) y los obtenidos en la simulación en FEMLAB 2.3. Como puede observarse el resultado del modelo en FEMLAB 2.3 muestra muy buena concordancia en cuanto a tendencia y orden de magnitud. El cambio de concentración de CH_4 desde el centro hasta la pared interna del catalizador es de aproximadamente 50 % y hasta la pared externa 100 %, es decir, se consume totalmente el metano. Además el comportamiento permite diferenciar una mayor resistencia a la transferencia de masa en la fase sólida que en la fase gaseosa lo cual concuerda con el comportamiento típico de los reactores catalíticos.

Figura 2.2 Perfil radial de concentración a una localización axial de 0.0287 m para la oxidación de metano.



En la Figura 2.3 se compara la distribución radial de temperatura del modelo realizado por Liu y Zhao (2005) con el realizado en FEMLAB 2.3. Los resultados muestran la similar tendencia entre los dos modelos. Es notable también que en el catalizador el perfil es plano por causa de su alta conductividad y el perfil en el gas es parabólico y aumenta a medida que se aleja del centro del monolito.

Figura 2.3 Perfiles radiales de temperatura para los modelos realizados por (a) Liu y Zhao (2005) (b) FEMLAB 2.3 a una localización axial de 0.0287 m.



2.2. VALIDACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES

Al igual que en el primer caso, se planteó un modelo unicanal 2D para la oxidación de metano pero a diferencia del anterior los resultados fueron comparados con los experimentales reportados por Hayes et al. (1996) quienes emplearon un reactor de 151 mm de longitud con un espesor de recubrimiento de catalizador de aproximadamente 10 μm .

De igual manera Hayes et al. (1996) realizaron un modelo 2D unicanal de un reactor monolítico no adiabático de canal circular conformado únicamente por la fase gaseosa y con reacción sobre la superficie del catalizador únicamente.

Tabla 2.2. Condiciones de simulación utilizadas por Hayes et al. (1996).

Condiciones de entrada	
Concentración CH_4 (mol/m^3)	0,12962
Temperatura (K)	881
Presión (Pa)	101325
Velocidad (m/s)	1.698

En FEMLAB 2.3 se elaboró un modelo unicanal, con la temperatura como la variable dependiente y empleando los mecanismos de conducción y convección para simular el balance de energía. El balance de masa fue descrito con la concentración de metano como la variable dependiente y la difusión y convección como los fenómenos de transporte. Fue utilizado un solver no lineal estacionario. La malla de elementos finitos empleada consistió de 225 nodos y 398 elementos. La geometría del canal fue especificada de igual manera a la mostrada en la Figura 2.1.

Las condiciones de frontera (ver Figura 2.1) impuestas para el balance de masa y energía fueron:

1. Entrada del canal: Concentración y temperatura inicial.

$$2. \text{ Pared externa del catalizador: } D_{AB,1} \frac{\partial c_{A1}}{\partial r} = 0; \quad k_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4) \quad [2.6]$$

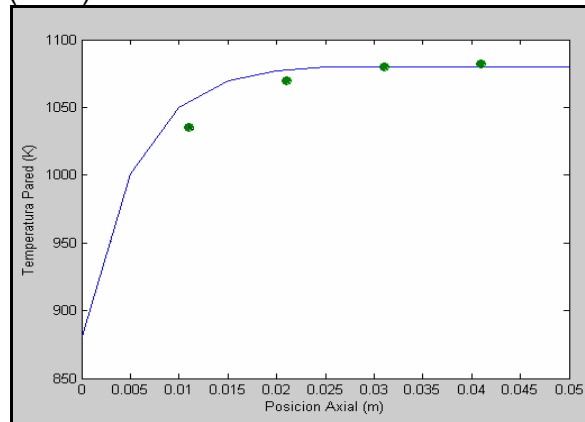
$$3. \text{ Interfase Gas-Sólido: } D_{AB,1} \frac{\partial c_{A1}}{\partial r} = 0; \quad k_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \quad [2.7]$$

$$4. \text{ Salida del canal: } \frac{\partial c_A}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad [2.8]$$

Donde: ε , emisividad; σ , constante de Boltzmann ($W/m^2 K^4$) y T_∞ , temperatura de referencia (ver Anexo A).

En la Figura 2.4 se observa el resultado experimental del perfil axial de temperatura sobre la superficie del catalizador reportado por Hayes et al. (1996), así como el obtenido en el modelo de FEMLAB 2.3. La concordancia en cuanto a tendencia y orden de magnitud es muy buena para los 51 mm de longitud de reactor que reporta la literatura. Se presenta un rápido aumento de temperatura a la entrada del monolito debido quizás a que la combustión de metano es altamente exotérmica.

Figura 2.4 Comparación de perfiles axiales de temperatura sobre la superficie de catalizador para los datos experimentales (●) reportados por Hayes et al. (1996) y la predicción del modelo (línea) hecho en FEMLAB 2.3.



Con los resultados encontrados se comprueba que con un modelo en FEMLAB 2.3 se puede representar el comportamiento típico de los reactores catalíticos para resultados tanto experimentales como de otros modelos unicanal reportados en la literatura. Basados en el modelo de Liu y Zhao (2005) y en la alta concordancia de los anteriores datos se realizó el modelo multicanal.

3. MODELAMIENTO MULTICANAL 2D

Luego del desarrollo del modelo unicanal 2D visto anteriormente, es posible realizar el planteamiento de modelos de tipo multicanal 2D, los cuales serán nuestra herramienta para el estudio del comportamiento de transferencia de masa y energía de reactores monolíticos de canales rectos. Estos modelos ofrecen información sobre dicho comportamiento gracias a la posibilidad de obtener perfiles axiales y radiales de temperatura y conversión; además permiten apreciar claramente la interacción térmica entre canales cuando el reactor opera bajo condiciones no adiabáticas. Debido al escaso estudio que posee hasta el presente este tipo de modelos, no fue posible realizar la correspondiente validación con resultados experimentales.

3.1. CONSTRUCCIÓN DE LA GEOMETRÍA DEL MODELO MULTICANAL 2D

Los valores de longitud (40 mm), radio de canal (0.7 mm) y espesor de catalizador (0.3 mm) fueron tomados del estudio realizado por Liu y Zhao (2005), mientras que el valor de espesor de sustrato (0.2 mm) fue tomado en base a lo reportado por Ávila (1998) correspondientes a un reactor de 143 cpsi³ (22 celdas/cm²). Las dimensiones de los reactores empleados se dan en base a un solo canal, como se especifica en el Anexo C.

El desarrollo de los modelos a escala real implica un incremento en el costo computacional como consecuencia del elevado número de elementos finitos que se establece en la geometría de cada canal (longitud >> diámetro). Por este motivo se hace necesario establecer un factor de escala en la dimensión radial de los reactores, el cual se define de la siguiente manera:

$$r_{ESCALA} = \frac{r_{REAL}}{r_{MODELO}} \quad [3.1]$$

Este factor tiene influencia sobre los términos difusivos y convectivos de los balances molar y de energía como se muestra a continuación:

$$\text{Términos Difusivos: } \frac{\partial^2 c_A}{\partial r_{REAL}^2} = \frac{1}{r_{ESCALA}^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial r_{MODELO}^2}; \quad \frac{\partial^2 T}{\partial r_{REAL}^2} = \frac{1}{r_{ESCALA}^2} \frac{\partial^2 T}{\partial r_{MODELO}^2} \quad [3.2]$$

³ cpsi (**cells per square inch = cells/in²**): expresa la densidad de celdas del reactor monolítico, es decir, el número de celdas o canales por unidad de área transversal.

$$\text{Términos Convectivos: } \frac{\partial c_A}{\partial r_{REAL}} = \frac{1}{r_{ESCALA}} \frac{\partial c_A}{\partial r_{MODELO}}; \quad \frac{\partial T}{\partial r_{REAL}} = \frac{1}{r_{ESCALA}} \frac{\partial T}{\partial r_{MODELO}} \quad [3.3]$$

Sin embargo, la introducción de factores de escala origina desviaciones respecto al comportamiento real del reactor. Por ello, se requiere identificar si dichas desviaciones se encuentran en un rango admisible; esto se logra realizando una comparación entre los perfiles de conversión y/o temperatura obtenidos con dimensiones reales y con dimensiones escaladas. Inicialmente se determinaron los factores de escala para cada una de las fases (gas, catalizador y sustrato) del modelo de reactor de 143 cpsi de manera que permitieran obtener simultáneamente una solución cercana a la real y un número de elementos finitos que involucrara un costo computacional moderado. Seguido de esto, se determinó el factor correspondiente de la fase gaseosa del modelo de reactor de 72 cpsi, manteniendo constantes los factores de las fases sólidas (catalizador y sustrato) previamente hallados. Con el fin de disminuir en mayor grado los requerimientos computacionales, se modelaron únicamente los canales presentes en el radio del reactor. En el Anexo C se muestran los factores de escala correspondientes a cada reactor monolítico y la sección transversal de monolito modelada.

3.2. PLANTEAMIENTO DEL MODELO FENOMENOLÓGICO

Para cada una de las fases involucradas en el modelamiento multicanal 2D (gas: 1, catalizador: 2 y sustrato: 3), se especifica respectivamente y según el caso, la presencia de mecanismos de reacción y de transferencia de masa y energía mediante ecuaciones de balance.

Balances molares: Se analizan conjuntamente los mecanismos de reacción, convección y difusión. Los balances molares en estado estable para el componente A en cada una de las fases son:

$$\text{Gas: } \vec{\nabla} \cdot \left(-D_{AB,1} \vec{\nabla} c_{A1} + c_{A1} \vec{u}_1 \right) = 0 \quad [3.4]$$

$$\text{Catalizador: } \vec{\nabla} \cdot \left(-D_{AB,2} \vec{\nabla} c_{A2} \right) = r_A \quad [3.5]$$

Balances de energía: Se tiene en cuenta la contribución de los mecanismos de reacción, convección y conducción. Los balances de energía en estado estable para el componente A en cada una de las fases son:

$$\text{Gas: } \vec{\nabla} \cdot \left(-k_1 \nabla T_1 + \rho C_p T_1 \vec{u}_1 \right) = 0 \quad [3.6]$$

$$\text{Catalizador: } \vec{\nabla} \cdot \left(-k_2 \nabla T_2 \right) = \Delta H * r_A \quad [3.7]$$

$$\text{Sustrato: } \vec{\nabla} \cdot (-k_3 \nabla \vec{T}_3) = 0 \quad [3.8]$$

3.2.1 Escenarios de condiciones de operación simuladas. El modelamiento multicanal 2D fue realizado para un caso específico de reacción exotérmica (oxidación catalítica de metano) y luego para una endotérmica (deshidrogenación de metil-ciclohexano) empleando tres tipos de material de sustrato cuyos valores de conductividad térmica poseen un orden de magnitud de diferencia entre si. Además de esto, se emplearon dos monolitos con diferente densidad de celdas modificando el suministro externo de energía (aislamiento: 0 y calentamiento: +). En la Tabla 3.1 se visualizan las condiciones de operación.

Tabla 3.1 Escenarios de operación considerados en el modelamiento multicanal 2D.

Reacción	Exotérmica y endotérmica											
	Cordierita ($k_3 = 3 \text{ W/m K}$)				Acero ($k_3 = 45 \text{ W/m K}$)				Cobre ($k_3 = 377 \text{ W/m K}$)			
Densidad de celdas (cpsi)	72		143		72		143		72		143	
Suministro de Energía	0	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	+

3.3 MODELO MULTICANAL 2D PARA UNA REACCIÓN EXOTÉRMICA (OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METANO)

La oxidación de metano (Ecuación [2.1]) en reactores monolíticos ha sido ampliamente estudiada en la literatura, por ello es posible encontrar gran diversidad de información acerca de correlaciones convenientes para estimar propiedades como difusividades y conductividades térmicas, la ley de velocidad de reacción correspondiente, entre otras. Las condiciones de operación y las expresiones requeridas para el cálculo de las propiedades anteriores fueron tomadas directamente del trabajo de Liu y Zhao (2005) y se reportan en el Anexo A.

3.3.1 Condiciones límite. Se establecieron las siguientes condiciones de frontera para los balances molares y de energía:

$$\text{Entrada de cada canal: } c_A = c_0 = 0.1741 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \text{ y } T = T_0 = 700 \text{ K} \quad [3.9]$$

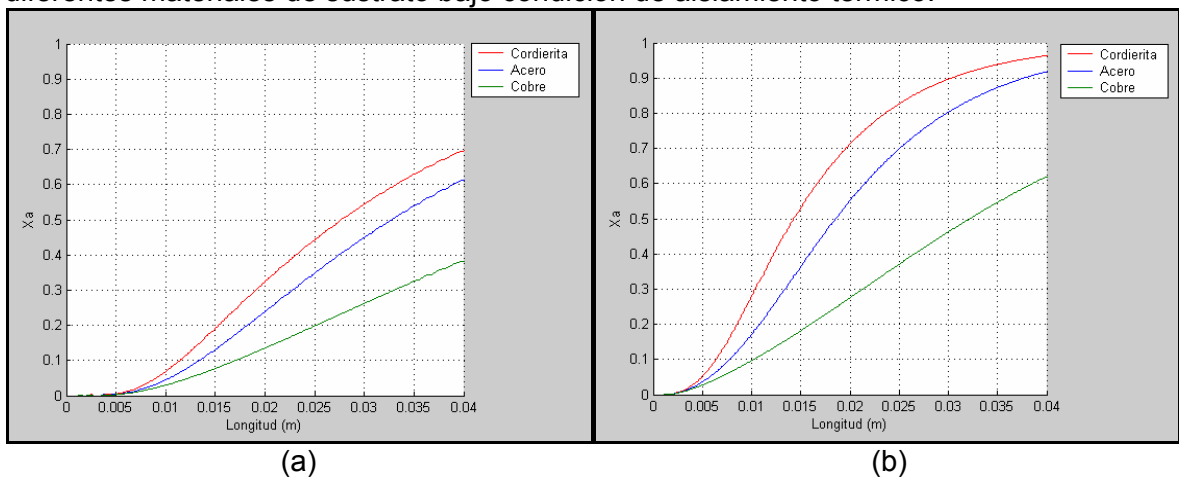
$$\text{Interfase gas-sólido: } D_{AB,1} \frac{\partial c_{A1}}{\partial r} = r_{AS} \text{ y } k_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \Delta H^* r_{AS} \quad [3.10]$$

$$\text{Salida de cada canal: } \frac{\partial c_A}{\partial z} = 0 \text{ y } \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad [3.11]$$

3.3.2 Evaluación del modelo multicanal 2D escalado. Para cada densidad de celda especificada anteriormente, se realizó un modelo unicanal 2D adiabático a escala real con el fin de comparar los perfiles axiales de temperatura con los obtenidos en el correspondiente modelo escalado. En dicha comparación se estableció una diferencia de 1.36 % y 1.21 % para el reactor de 72 y 143 cpsi respectivamente. De acuerdo a esto el modelo multicanal 2D escalado para la oxidación de metano reproduce resultados de alta confiabilidad. Los datos obtenidos en esta comparación se reportan en el Anexo D.

3.3.3 Modelamiento multicanal 2D bajo aislamiento exterior. La Figura 3.1 muestra los perfiles axiales de conversión obtenidos para cada tipo de material de sustrato en los reactores de 72 y 143 cpsi. Se apreció que en el reactor de cordierita de 143 cpsi se alcanzó el mayor valor de conversión a la salida (97 % a 920 K), mientras que el menor valor se observó en el reactor de cobre de 72 cpsi (37 % a 721 K). Esto se debe seguramente a que la velocidad de reacción es favorecida por el aumento de temperatura que se consigue gracias al uso de un sustrato cerámico que limita la transferencia de calor y por tanto genera una baja disipación de energía entre los canales durante la reacción exotérmica. Además el reactor de 143 cpsi posee mayor cantidad de catalizador por unidad de volumen respecto al reactor de 72 cpsi (la relación volumen de catalizador/volumen de reactor es 0.354 y 0.282 respectivamente). Por otro lado, el sustrato de cobre permite baja resistencia a la transferencia de energía entre los canales debido a su alto valor de conductividad térmica, lo cual aumenta la disipación entre canales provocando que rápidamente la energía se transporte en todas las direcciones y genere menores gradientes de temperatura.

Figura 3.1 Comparación de perfiles axiales de conversión en el canal central obtenidos para la oxidación de metano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.

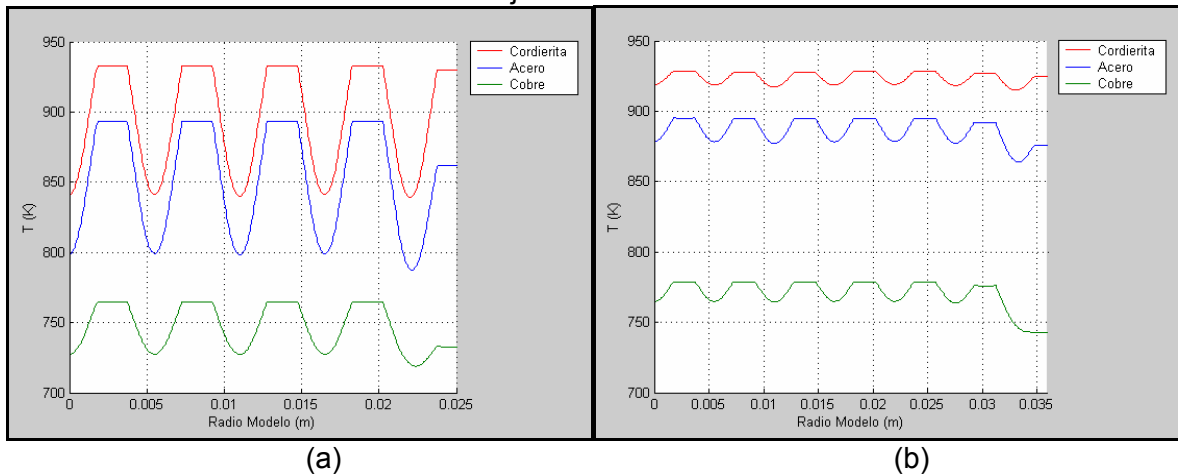


Los perfiles de conversión 2D visualizados en FEMLAB 2.3 se aprecian en el Anexo D. La comparación entre los perfiles axiales de temperatura obtenidos para

cada tipo de material en ambos reactores complementa lo dicho anteriormente (ver Figura D.4 en el Anexo D).

En los reactores con sustrato de cordierita se observó una clara semejanza entre los perfiles radiales de temperatura de cada canal (ver Figura 3.2). Esta semejanza es ocasionada por la alta resistencia a la transferencia de energía entre canales que permite el uso de un material cerámico. La observación anterior justifica el modelamiento unicanal propuesto por diversos autores para este tipo de condiciones de operación. Por otro lado, los perfiles radiales obtenidos para los reactores de sustrato de acero y cobre evidenciaron una situación diferente a la anterior. El perfil del canal de la pared presentó diferencia notable respecto a los perfiles de los canales internos (ver Figura 3.2). Esta diferencia se debe a que el acero y el cobre poseen alta conductividad térmica en comparación a la cordierita, esto les confiere alta capacidad de disipar la energía desde el interior del reactor hacia los canales externos que se encuentran a menor temperatura.

Figura 3.2 Comparación de perfiles radiales de temperatura a la salida del reactor obtenidos en la oxidación de metano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.



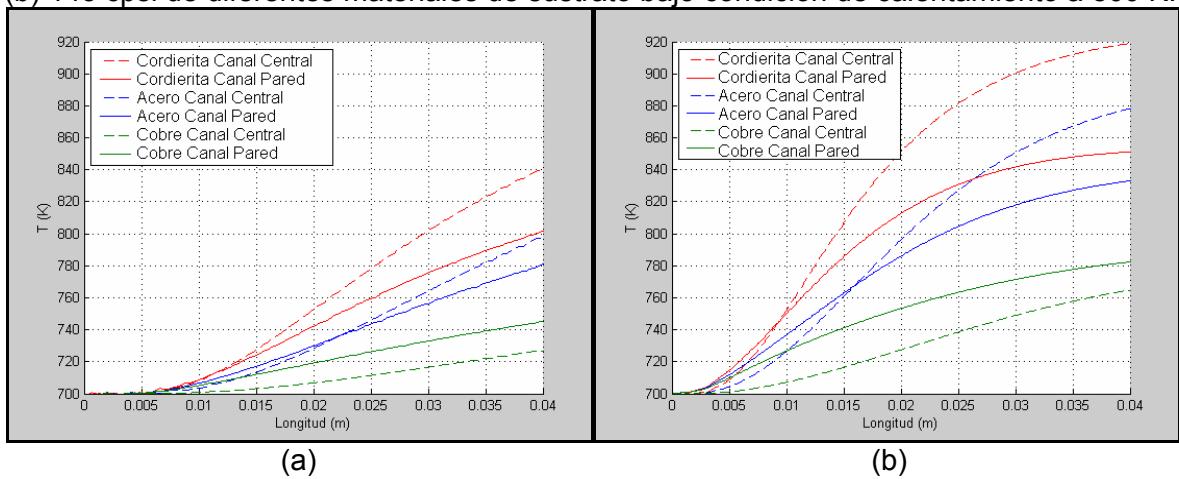
3.3.4 Modelamiento multicanal 2D bajo calentamiento exterior. De manera semejante a la condición térmica previamente estudiada, se desarrollaron modelos de tipo multicanal 2D para evaluar el comportamiento de un reactor monolítico de diferente material de sustrato y densidad de celdas bajo una situación térmica exterior distinta: calentamiento a 800 K. La elección de este valor de temperatura se fundamentó en establecer una diferencia de 100 K respecto a la temperatura de entrada del reactor (700 K).

La evaluación de una condición no adiabática permitió comparar las diferencias internas de temperatura en cada reactor, y de esta manera, apreciar con mayor claridad la capacidad de disipación de energía de los materiales de sustrato seleccionados. Se procedió con la comparación entre los perfiles axiales de

temperatura y conversión de los canales externo e interno de cada reactor logrando apreciar diferencias notables entre estos.

La Figura 3.3 muestra que el reactor de sustrato de cobre fue el único que presentó aumento en la temperatura a la salida del canal de la pared respecto al valor homólogo alcanzado en el canal central. Se observa que el gradiente de temperatura a la salida entre estos canales es semejante (20 K) en ambas geometrías de reactor, a diferencia de lo observado en los reactores de sustrato de cordierita y acero. En estos últimos, los mayores valores de temperatura a la salida se alcanzan en el canal central, y la diferencia de temperatura entre canales se incrementa al aumentar la densidad de celdas del reactor. Los canales centrales de estos dos reactores experimentan mayor temperatura que la suministrada exteriormente (800 K). El mayor gradiente de temperatura a la salida entre canales fue de 70 K y se presentó en el reactor de cordierita de 143 cpsi; existió un aumento de 30 K en comparación al gradiente obtenido en el reactor de 72 cpsi.

Figura 3.3 Comparación entre perfiles axiales de temperatura de los canales central y de la pared obtenidos para la oxidación de metano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de calentamiento a 800 K.



Este comportamiento obedece seguramente al bajo valor de conductividad térmica que posee este material, lo cual ocasiona alta resistencia a la transferencia de calor entre canales, y de esta manera, un alto gradiente de temperatura entre estos. De forma adicional, en el reactor de 143 cpsi existe aumento de la resistencia térmica entre canales debido al incremento en el número de estos en igual área transversal.

En referencia a la conversión alcanzada a la salida en los diferentes reactores monolíticos, es posible apreciar un comportamiento semejante al detallado anteriormente (ver Figura D.3 en el Anexo D). El calentamiento a 800 K provocó únicamente un incremento en la conversión alcanzada a lo largo del canal externo

del reactor de sustrato de cobre. Se pudo observar que de manera análoga al gradiente de temperatura final, la diferencia de conversión entre canales se mantuvo constante al variar la densidad de celdas del reactor.

3.3.5 Influencia del cambio de escenario de operación. Debido al elevado volumen de información obtenido en los modelos previos y con el fin de observar clara y sencillamente el efecto conjunto de los diferentes escenarios de operación (densidad de celdas, material de sustrato y suministro de energía) sobre el comportamiento térmico de un reactor monolítico de canales rectos, se calcularon algunas variables que permitieron valorar dicho comportamiento. Estas variables fueron:

- Diferencia axial de temperatura en el canal central (CC) y en el canal de la pared (CP):

$$\Delta \bar{T}_{axial} = \bar{T}_{z=L} - \bar{T}_{z=0} \quad [3.12]$$

- Diferencia radial de temperatura en el canal central (CC) y en el canal de la pared (CP):

$$\Delta T_{radial} \Big|_{z=L} = T_{r=R} - T_{r=0} \quad [3.13]$$

- Temperatura promedio a la salida :

$$\bar{T}_{salida} \quad [3.14]$$

- Diferencia axial de conversión en el canal central (CC) y en el canal de la pared (CP):

$$\Delta \bar{X}_{axial} = \bar{X}_{z=L} - \bar{X}_{z=0} \quad [3.15]$$

- Diferencia radial de conversión en el canal central (CC) y en el canal de la pared (CP):

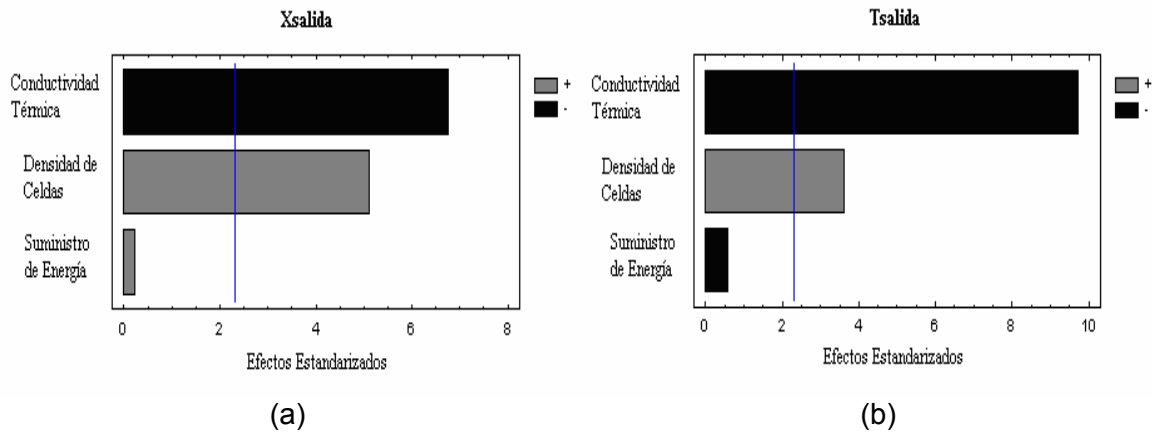
$$\Delta X_{radial} \Big|_{z=L} = X_{r=R} - X_{r=0} \quad [3.16]$$

- Conversión promedio a la salida:

$$\bar{X}_{salida} \quad [3.17]$$

El efecto estandarizado provocado por el cambio de las condiciones de operación sobre las variables anteriores, se determinó mediante la realización de gráficos de Pareto. En la Figura 3.4 se muestran los gráficos de Pareto obtenidos para la conversión y temperatura promedio a la salida de los reactores. Una variable que no sobrepase hacia la derecha de la línea azul es no significativa estadísticamente hablando. Estos gráficos y los valores obtenidos en su totalidad para cada una de las variables anteriores pueden apreciarse en el Anexo E.

Figura 3.4 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) X_{Salida} y (b) T_{Salida} , obtenidas en el modelamiento multicanal 2D de la oxidación de metano.

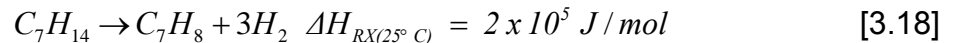


El análisis de los diferentes gráficos permitió establecer lo siguiente:

- En el canal central los diferenciales axiales y radiales, de temperatura y de conversión, son influenciados estadísticamente en mayor grado por la conductividad térmica del material de sustrato y por la densidad de celdas respectivamente.
- Los gradientes axiales de temperatura y conversión en el canal central son altamente influenciados por la conductividad térmica del material de sustrato.
- El aumento en la densidad de celdas origina el mayor efecto adverso sobre los gradientes radiales de conversión, esto como consecuencia de la disminución en el radio de canal; sin embargo, los gradientes axiales se favorecen por este comportamiento debido al aumento en la conversión que provoca la mayor cantidad de catalizador por unidad de volumen.
- El cambio en el suministro de energía (aislamiento-calentamiento) no originó efectos significativos sobre el comportamiento general del reactor monolítico. En relación a la situación de aislamiento térmico, el calentamiento externo produjo un aumento del 10 % en la conversión total a la salida solo cuando se emplearon sustratos de cobre. A pesar de esto, los valores de conversión alcanzados en los reactores de cordierita con aislamiento térmico no fueron sobrepasados. El calentamiento externo podría ser una condición altamente favorable solo si se realiza a una temperatura mucho mayor que 800 K que fue lo utilizado en este caso.

3.4 MODELO MULTICANAL 2D PARA UNA REACCIÓN ENDOTÉRMICA (DESHIDROGENACIÓN DE METIL-CICLOHEXANO)

Las reacciones de formación de compuestos aromáticos mediante la deshidrogenación de hidrocarburos cíclicos saturados son muy conocidas. La obtención de tolueno a partir de la deshidrogenación de metil-ciclohexano sobre Pt-Al₂O₃ (Ecuación [3.18]) ha sido una reacción de gran interés industrial, llevándose a cabo, generalmente, en reactores de lecho fijo.



Sinfelt et al. (1960) estudiaron la cinética de la deshidrogenación de metil-ciclohexano sobre Pt- Al₂O₃ bajo diversas condiciones de operación, determinando la correspondiente expresión de velocidad de reacción y los parámetros involucrados en esta. Las condiciones de operación y las expresiones requeridas para el cálculo de las propiedades como: coeficientes de difusividad y conductividades térmicas tanto en el gas como al interior del catalizador se reportan en el Anexo B.

En semejanza al modelamiento de la oxidación de metano, se procedió inicialmente con el desarrollo de un modelo unicanal 2D adiabático a escala real para realizar la comparación entre los perfiles axiales de temperatura obtenidos con el correspondiente modelo escalado. Los resultados arrojados por la evaluación del modelo multicanal 2D escalado pueden apreciarse en el Anexo D.

3.4.1 Condiciones límite. Se establecieron las siguientes condiciones de frontera para los balances molares y de energía:

$$\text{Entrada de cada canal: } c_A = c_0 = 6.802 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \text{ y } T = T_0 = 645 \text{ K} \quad [3.19]$$

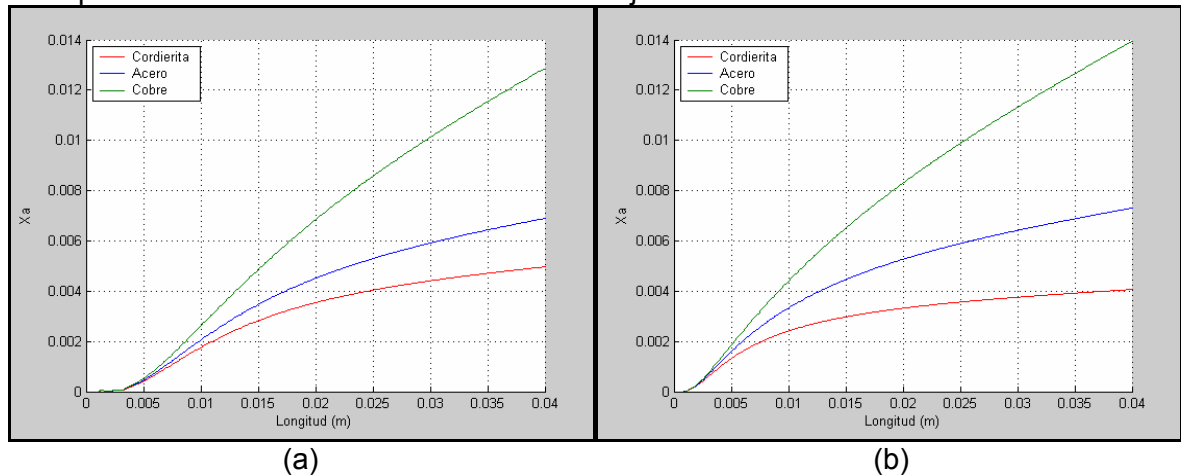
$$\text{Interfase gas-sólido: } D_{AB,1} \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0 \text{ y } k_1 \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad [3.20]$$

$$\text{Salida de cada canal: } \frac{\partial c_A}{\partial z} = 0 \text{ y } \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad [3.21]$$

3.4.2 Modelamiento multicanal 2D bajo aislamiento exterior. En la Figura 3.5 se muestra que de forma contraria al caso previamente estudiado, el reactor de sustrato de cobre permite alcanzar los mayores valores de conversión a la salida en ambas geometrías de reactor (1.4 % en el reactor de 143 cpsi). Sin embargo, los valores obtenidos no sobrepasan el 1.7 % debido al establecimiento de condiciones adiabáticas que provocan el enfriamiento del reactor, y de esta forma evitan el buen desarrollo de la reacción endotérmica. La menor conversión es de

0.4 % y se presenta en el reactor de cordierita de 143 cpsi. De igual manera se observó que el cambio en la densidad de celdas no provocó variación significativa en los valores de conversión a la salida (la mayor variación fue de 0.1 %).

Figura 3.5 Comparación de perfiles axiales de conversión en el canal central obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.



En los reactores de cordierita se produce el mayor enfriamiento (la temperatura disminuye 72 K en el reactor de 143 cpsi). El reactor de sustrato de cobre permite obtener la mayor temperatura de salida (621 K), sufriendo una disminución de solo 24 K respecto a la temperatura de entrada (ver Figura D.8 en el Anexo D).

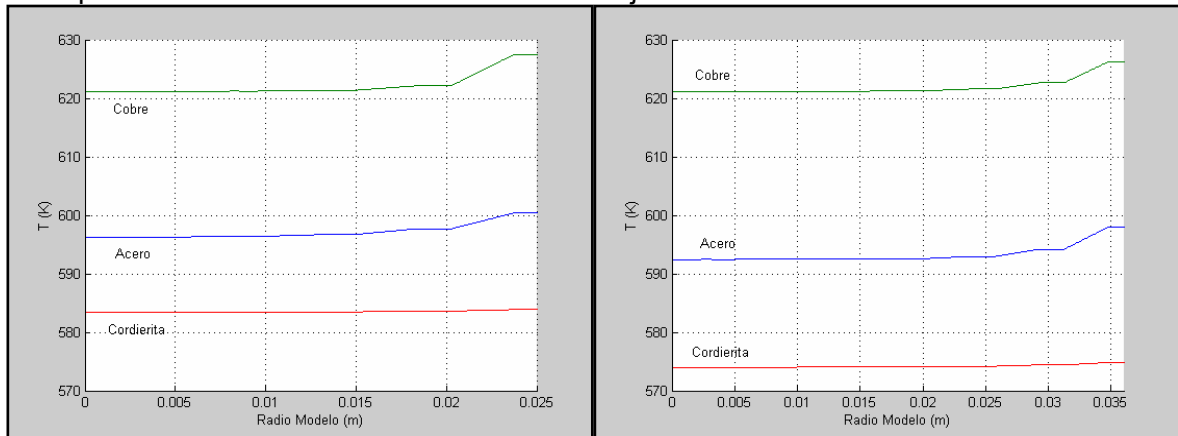
Anteriormente se vio que la liberación de energía provocada por la oxidación de metano y el uso de un material cerámico como sustrato favorecen el aumento de la temperatura, y como consecuencia, el aumento de la conversión alcanzada a la salida. En este caso, el buen desarrollo de la deshidrogenación de metil-ciclohexano requiere del suministro de energía adecuado, lo cual se obstaculiza al emplear las condiciones térmicas adiabáticas que impone un material de sustrato cerámico. El uso de un sustrato de cobre favorece en mayor grado el calentamiento del reactor por que permite transmitir energía entre canales con menor resistencia en comparación al sustrato de cordierita.

Un factor adicional que impide alcanzar altas conversiones lo constituye el bajo tiempo de residencia. Los reactores de 72 y 143 cpsi empleados en el modelamiento poseen bajo volumen (1.297×10^{-5} y $8.866 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ respectivamente) debido a su corta longitud (0.04 m). Esto sumado a la velocidad promedio empleada (3.2 m/s) equivale a un tiempo de residencia de 0.0125 s en ambos reactores.

En los perfiles radiales de temperatura mostrados en la Figura 3.6 se aprecia poca variación en la temperatura interna de cada canal. El uso de un sustrato de

cordierita permitió obtener los menores valores de temperatura a la salida (573 K) y simultáneamente, la menor variación de temperatura en los canales, estableciendo condiciones aproximadamente isotérmicas en dirección radial. En los perfiles de los reactores de acero y cobre se presenta una variación apreciable en la temperatura de los canales externos y se alcanzan mayores temperaturas (621 K en los reactores de sustrato de cobre).

Figura 3.6 Comparación de perfiles radiales de temperatura a la salida del reactor en la deshidrogenación de metil-ciclohexano para una densidad de celda de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.



(a)

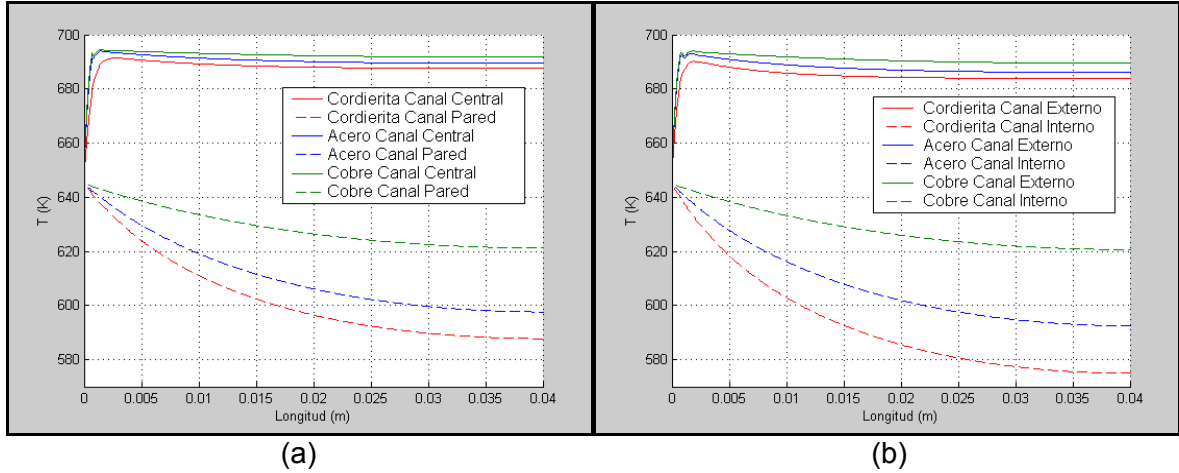
(b)

3.4.3 Modelamiento multicanal 2D bajo calentamiento exterior. Se procedió a evaluar el comportamiento térmico de los reactores monolíticos bajo calentamiento a 745 K estableciendo un criterio semejante al empleado en el modelamiento no adiabático de la reacción exotérmica en referencia a la elección de la temperatura de calentamiento.

La Figura 3.7 demuestra que en los reactores de sustrato de cobre se establece el menor gradiente de temperatura entre canales (aproximadamente 70 K en ambos reactores), mientras que el reactor de cordierita de 143 cpsi alcanza un gradiente de 111 K. Esto pone en manifiesto una vez más la alta capacidad de disipación de calor que posee el cobre debido a su alto valor de conductividad térmica. De igual manera, los canales externos en los reactores de sustrato de cobre en cada densidad de celdas alcanzan las mayores temperaturas finales (692 y 690 K en los reactores de 72 y 143 cpsi respectivamente).

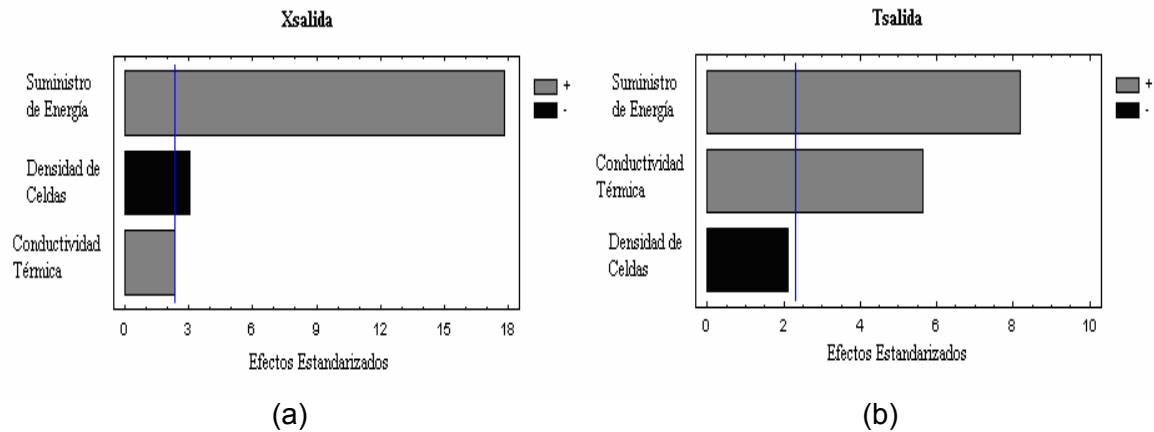
Se observa un aumento considerable en los valores de conversión alcanzados en el canal de la pared externa respecto a los obtenidos en el canal central. El reactor de cobre de 143 cpsi presentó el mayor gradiente de conversión entre canales (16.6 %) y al mismo tiempo el mayor valor de conversión a la salida (18 %) (ver Figura D.7 en el Anexo D).

Figura 3.7 Comparación entre perfiles axiales de temperatura de los canales central y de la pared obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de calentamiento a 745 K.



3.4.4 Influencia del cambio de escenario de operación. De igual manera que en el estudio de la oxidación de metano, se obtuvo la respuesta de algunas variables (Ecuaciones [3.12] - [3.17]) al modificar las condiciones de operación. Luego se determinó, mediante gráficos de Pareto, el efecto estandarizado provocado por dicho cambio sobre las variables de interés. En la Figura 3.8 se muestran los gráficos de Pareto para la conversión y temperatura promedio a la salida de los reactores. En el Anexo E se aprecian en su totalidad los gráficos y valores obtenidos para cada una de las variables.

Figura 3.8 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) X_{Salida} y (b) T_{Salida} , obtenidas en el modelamiento multicanal 2D de la deshidrogenación de metil-ciclohexano.



El análisis de los diferentes gráficos permitió establecer que:

- En el canal de la pared externa del monolito los diferenciales de temperatura y conversión en dirección axial y radial solamente son influenciados estadísticamente por el suministro de energía. El diferencial axial de conversión experimenta el mayor efecto favorable cuando el reactor monolítico es sometido a calentamiento externo.
- Los diferenciales axiales de temperatura y conversión en el canal central son afectados significativamente por la conductividad térmica del material de sustrato. El aumento en esta propiedad incrementa preferencialmente el gradiente de temperatura. Cuando la temperatura aumenta la conversión también lo hace, pero no en igual proporción.
- El cambio en el suministro de energía tenido en cuenta (aislamiento-calentamiento) provocó efectos estadísticos muy favorables sobre el comportamiento térmico del reactor monolítico. Esto se pudo apreciar claramente al comparar entre los valores de conversión final alcanzados en ambas situaciones térmicas. El calentamiento externo en reactores de sustrato de cobre de baja densidad de celdas produjo un valor de conversión total a la salida equivalente a 8.39 %, lo cual consistió en un incremento aproximado del 80 % respecto al valor obtenido bajo situación de aislamiento térmico (1.61 %), y de 12 % respecto al valor reportado por Sinfelt et al. (1960).
- El cambio en la densidad de celdas del reactor monolítico tiene efecto con alguna importancia sobre la conversión de salida y los diferenciales radiales de conversión pero no es la variable de mayor impacto como en el caso de la reacción exotérmica.

4. GENERALIZACION CON NÚMEROS ADIMENSIONALES DE PECLLET Y DAMKÖHLER

A partir del modelo multicanal 2D previamente elaborado se realizó un estudio del comportamiento de transferencia de masa y energía mediante el adimensionamiento de las ecuaciones de balance. Como resultado de ello, se aprecia la participación directa de los números adimensionales de Peclet (Pe) y Damköhler (Da) dentro de los balances. Estos números permiten obtener información de los efectos existentes sobre la temperatura y conversión al manipular algún parámetro de los reactores monolíticos como: velocidad, longitud, radio, concentración de entrada, difusividad y conductividad térmica, entre otras.

4.1 DEFINICIÓN DE LOS BALANCES MOLARES Y DE ENERGIA EN FUNCION DE LOS NÚMEROS ADIMENSIONALES DE Pe Y Da

Inicialmente se definen las siguientes relaciones adimensionales:

$$Pe_{RM} = \frac{R^2 u}{D_{AB,1} L}; Pe_{LM} = \frac{u L}{D_{AB,1}}; Da = \frac{r_{AC}(c_{A0}, T_0) L}{u c_{A0}}; \delta_{CM} = \frac{D_{AB,1}}{D_{AB,2}} \quad [4.1]$$

$$Pe_{RE} = \frac{R^2 u}{\alpha L}; Pe_{LE} = \frac{u L}{\alpha}; \delta_{CE} = \frac{k_1}{k_2}; \delta_{SE} = \frac{k_1}{k_3} \quad [4.2]$$

Donde: Pe_{RM} y Pe_{LM} , números de Peclet para el balance molar establecidos en dirección radial y axial respectivamente en la fase gaseosa; Da , numero de Damköhler; δ_{CM} , relación entre los coeficientes de difusividad transversal en el gas y difusividad efectiva en el catalizador; Pe_{RM} y Pe_{LE} , números de Peclet para el balance de energía establecidos en dirección radial y axial respectivamente en la fase gaseosa; δ_{CE} , relación entre las conductividades térmicas del gas y del catalizador y δ_{SE} , relación entre las conductividades térmicas del gas y del sustrato.

4.1.1 Balance molar. Empleando la concentración de entrada del componente A (c_{A0}) como referencia y definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$c_{A1}^* = \frac{c_{A1}}{c_{A0}}; c_{A2}^* = \frac{c_{A2}}{c_{A0}}; r^* = \frac{r}{R}; z^* = \frac{z}{L} \quad [4.3]$$

$$g(r^*) = \frac{u_z(r)}{u}; r_{AC}(c_{A2}^*, T_2^*) = \frac{r_{AC}(c_{A2}, T_2)}{r_{AC}(c_{A0}, T_0)} \quad [4.4]$$

Los balances molares (Ecuaciones [3.4] y [3.5]) pueden ser escritos de la siguiente manera:

$$\text{Gas: } g(r^*) \frac{\partial c_{A1}^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_{RM}} \frac{\partial^2 c_{A1}^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{Pe_{LM}} \frac{\partial^2 c_{A1}^*}{\partial z^{*2}} \quad [4.5]$$

$$\text{Catalizador: } r(c_{A2}^*, T_2^*) Da = \frac{1}{\delta_{CM} Pe_{RM}} \frac{\partial^2 c_{A2}^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{\delta_{CM} Pe_{LM}} \frac{\partial^2 c_{A2}^*}{\partial z^{*2}} \quad [4.6]$$

4.1.2 Balance de energía. Empleando la temperatura de entrada (T_0) como referencia y definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$T_1^* = \frac{T_1}{T_0}; T_2^* = \frac{T_2}{T_0}; T_3^* = \frac{T_3}{T_0} \quad [4.7]$$

Los balances de energía (Ecuaciones [3.6], [3.7] y [3.8]) se pueden representar de la siguiente forma:

$$\text{Gas: } g(r^*) \frac{\partial T_1^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_{RE}} \frac{\partial^2 T_1^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{Pe_{LE}} \frac{\partial^2 T_1^*}{\partial z^{*2}} \quad [4.8]$$

$$\text{Catalizador: } \frac{r_{AC}(c_{A0}, T_0) \Delta H L}{T_0 C_p \rho u} r_{AC}(c_{A2}^*, T_2^*) = \frac{1}{\delta_{CE} Pe_{RE}} \frac{\partial^2 T_2^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{\delta_{CE} Pe_{LE}} \frac{\partial^2 T_2^*}{\partial z^{*2}} \quad [4.9]$$

$$\text{Sustrato: } \frac{1}{\delta_{SE} Pe_{RE}} \frac{\partial^2 T_3^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{\delta_{SE} Pe_{LE}} \frac{\partial^2 T_3^*}{\partial z^{*2}} = 0 \quad [4.10]$$

Para reactores monolíticos con valores de Longitud/Radio $\gg 1$ los números de Pe axial (Pe_{LM} y Pe_{LE}) toman valores muy altos generando que los términos de difusión y conducción en dirección axial en la fase gaseosa sean despreciables, eliminando los segundos términos a la derecha en las ecuaciones [4.1] y [4.3].

4.2 GENERALIZACIÓN DEL MODELO MULTICANAL 2D

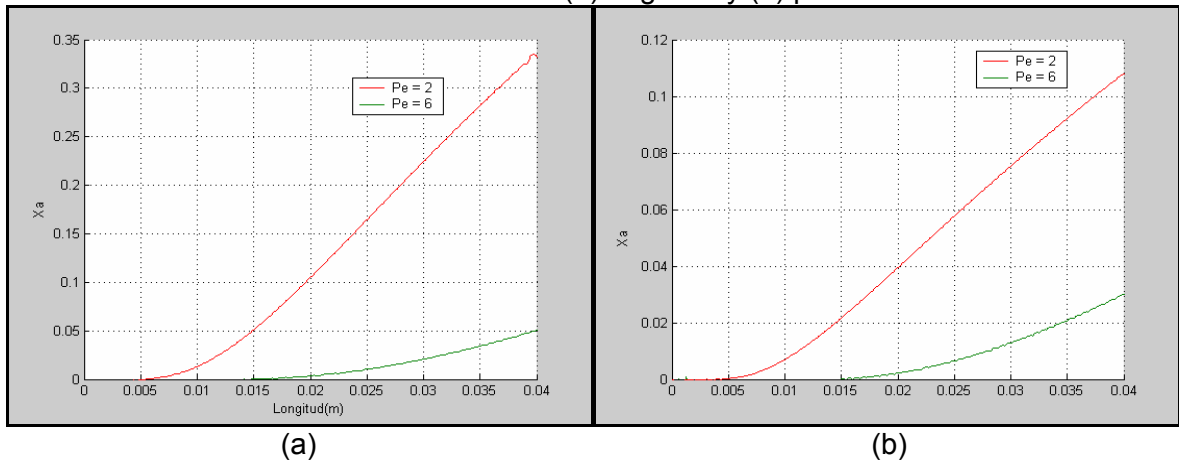
A partir de los modelos multicanal 2D de 72 y 143 cpsi bajo aislamiento exterior, se diseñó la generalización, el material del sustrato varió para el cobre y la cordierita. El signo del calor de reacción fue modificado para observar el comportamiento entre una reacción endotérmica y una exotérmica para los mismos órdenes de magnitud en la cinética.

Tabla 4.1 Resumen de simulaciones para la generalización del modelo multicanal 2D.

Tipo de Expresión Cinética	Primer Orden $-r_{AC} = k(T)c_A$				No lineal $-r_{AC} = \frac{k'b R_g T c_A}{1 + b R_g T c_A}$			
Densidad de celdas (cpsi)	72		143		72		143	
Calor de reacción	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
Número adimensional	Pe_{RM}	2, 6, 12			25, 50, 75			
	Pe_{RE}	0.4, 1.4, 10.4			0.001, 0.25, 0.5			
	Da	0.5, 0.7, 1.7			0.09, 0.9, 9			

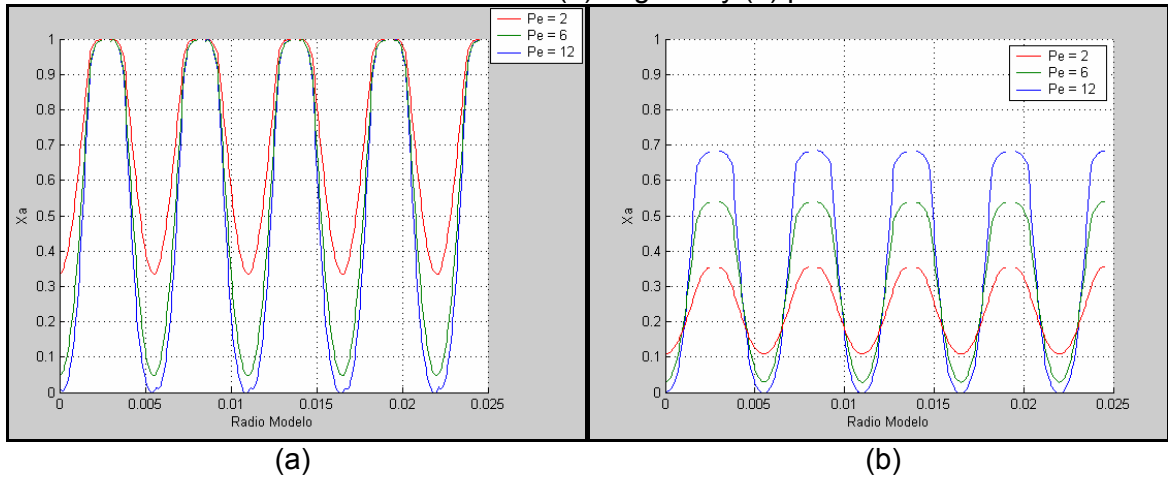
4.2.1 Resultados de la generalización del número de Pe para el balance de masa. La mayor conversión se da para reacciones exotérmicas y aumenta a medida que se disminuye el número de Pe del balance de masa como puede observarse en la Figura 4.1; a menor número de Pe se involucra menor velocidad promedio, longitudes más grandes que generan mayor tiempo de residencia que mejora indudablemente las condiciones de reacción.

Figura 4.1 Comparación entre perfiles axiales de conversión del canal interno en la cinética de primer orden con sustrato de cordierita para diferentes números de Pe de balance de masa con un calor de reacción (a) negativo y (b) positivo.



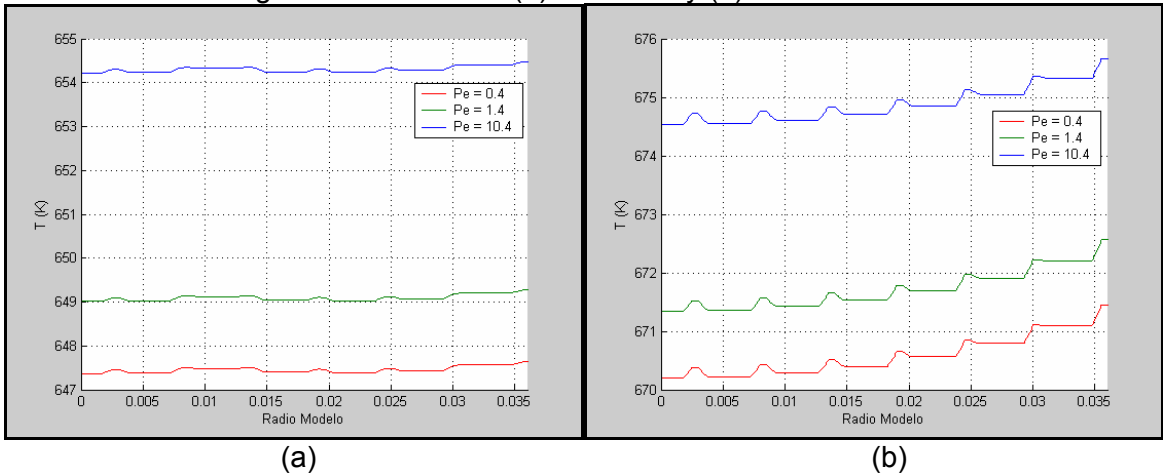
El perfil radial de la Figura 4.2 muestra que la mayor conversión se presenta para ΔH negativos y bajos números de Pe . Para el caso de calor de reacción negativo se observa que para cualquier número de Pe se alcanza la máxima conversión en el catalizador mientras que en el caso de calor de reacción positivo las máximas conversiones se alcanzan de igual manera en el catalizador pero varían y disminuyen a medida que el número Pe también lo hace. Cabe notar que para reacciones endotérmicas la conversión se hace nula en el centro de los canales para un $Pe = 12$. De igual manera se puede observar el aumento brusco en la conversión con un ΔH negativo para el caso de $Pe = 2$.

Figura 4.2 Comparación entre perfiles radiales de conversión a la salida del reactor en la cinética de primer orden con sustrato de cordierita para diferentes números de Pe de balance de masa con un calor de reacción (a) negativo y (b) positivo.



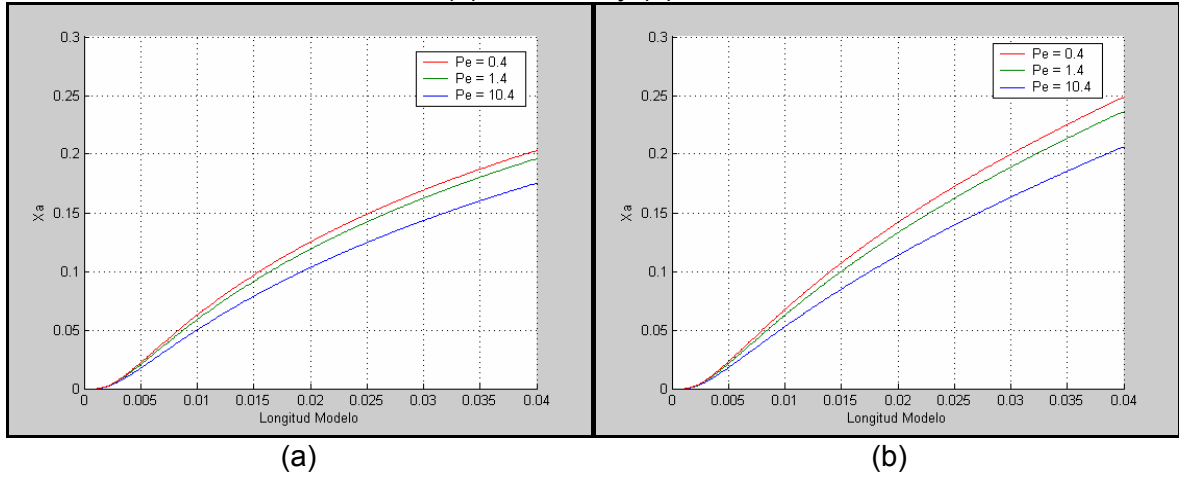
4.2.2 Resultados de la generalización del número de Pe para el balance de energía. La Figura 4.3 compara los tipos de sustrato (metálico y cerámico) de la cual se puede concluir que a la salida del reactor, los monolitos con sustrato de cobre presentan más altas temperaturas que los fabricados en cordierita con una diferencia aproximada entre los dos de 20 K.

Figura 4.3 Comparación entre perfiles radiales de temperatura a la salida del reactor en la cinética de primer orden con un calor de reacción positivo para diferentes números de Pe de balance de energía con sustrato de (a) cordierita y (b) cobre.



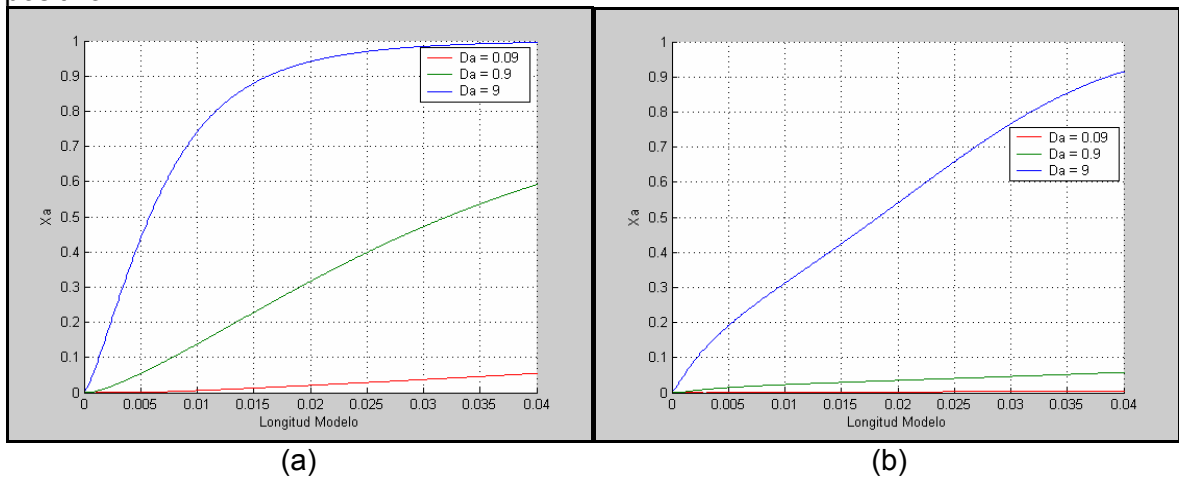
La Figura 4.4 muestra que un aumento en la conductividad del material de sustrato junto con valores de Pe bajos mejora las conversiones a la salida del reactor ya que el Pe de 0.4 implica las velocidades mas bajas aumentando de esta manera el tiempo de residencia.

Figura 4.4 Comparación entre perfiles axiales de conversión del canal interno en la cinética de primer orden con calor de reacción positivo para diferentes números de Pe de balance de masa con sustrato de (a) cordierita y (b) cobre.



4.2.3 Resultados de la generalización del número de Da . La Figura 4.5 muestra que la mejores conversiones se presentan a medida que el número de Da aumenta ya que implica velocidades bajas y longitudes de reactor altas. Para los dos primeros valores de Damköhler el comportamiento de la conversión a lo largo del monolito es casi lineal y para el caso de calor de reacción positivo son casi nulas. Para el valor mas alto de Da existe un consumo total de reactivo a la salida del canal.

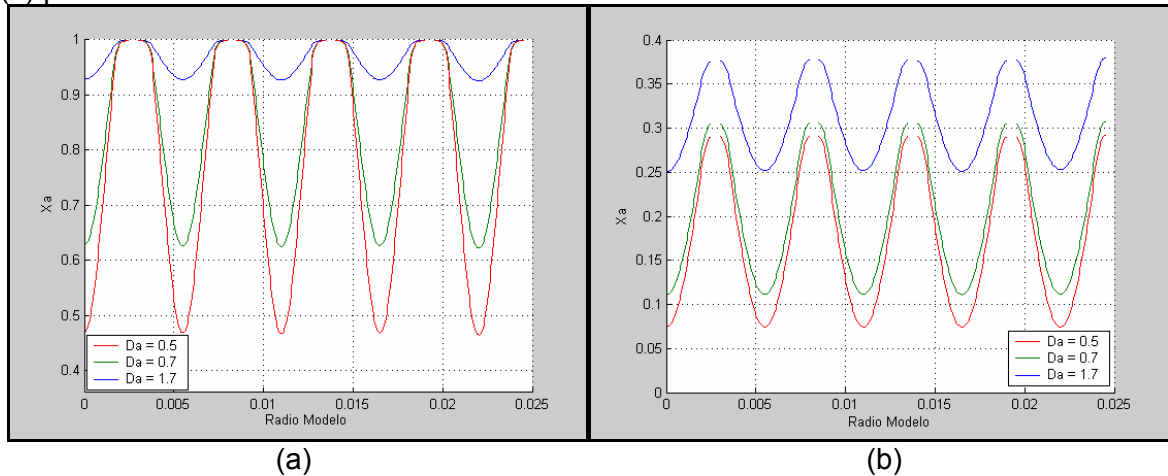
Figura 4.5 Comparación entre perfiles axiales de conversión del canal interno en la cinética no lineal con sustrato de cordierita para un calor de reacción (a) negativo y (b) positivo.



Los resultados de conversión de la Figura 4.6 muestra como las mayores conversiones en el centro de los canales se presentan para altos números de Da tanto con calores de reacción negativos como positivos. Para reacciones exotérmicas se alcanzó un consumo total de reactivo en el catalizador para

cualquier número de Da ; la endotérmica presentó de igual manera la máxima conversión sobre el catalizador pero varió dependiendo del número de Da .

Figura 4.6 Comparación entre perfiles radiales de conversión a la salida del reactor en la cinética de primer orden con sustrato de cordierita para un calor de reacción (a) negativo y (b) positivo.



4.3. INFLUENCIA DEL CAMBIO DE ESCENARIO DE OPERACIÓN

Con el fin de observar claramente los efectos de cada uno de los escenarios de operación (densidad de celdas, material de sustrato, número adimensional y signo del calor de reacción) planteados en la generalización fue necesario realizar un análisis estadístico que se dividió en seis: para las dos cinéticas (primer orden y no lineal) y para los tres diferentes números adimensionales a estudiar (Pe masa, Pe energía y Da) en los cuales se calcularon las mismas variables planteadas en el modelamiento multicanal 2D.

4.3.1 Influencia del cambio de escenario de operación para una cinética de primer orden.

Peclet de Balance de Masa:

- El Pe de masa afecta significativamente la conversión a la salida del reactor disminuyéndola a medida que éste aumenta, sin embargo, este número adimensional no es un efecto importante en la temperatura de salida como si lo es el calor de reacción.
- Los gradientes radiales de conversión en el canal central y de la pared aumentan notoriamente por un aumento en el Pe de masa, es decir, la diferencia de consumo de reactivo entre el centro de un canal individual y su respectiva pared se hace mayor a medida que se incrementa el Pe . Por el contrario el gradiente de conversión axial disminuye con altos valores.

- La densidad de celda y la conductividad térmica del sustrato no generan grandes cambios en las conversiones y temperaturas de salida.

Peclet de Balance de Energía:

- El Pe de energía no tiene efectos significativos de temperatura y conversión.
- El aumento de la conductividad térmica del sustrato genera importantes descensos de la temperatura y conversión de salida debido al incremento del flujo de calor en la dirección radial que se vio reflejada en una disminución de los gradientes radiales de temperatura.
- Al aumentar el número de canales los gradientes radiales de conversión disminuyen y los mayores cambios se observan para el canal de la pared.

Damköhler:

- Un aumento en el número de Damköhler afecta significativamente y de manera positiva todas las variables de conversión, principalmente en el gradiente del canal de la pared.
- Al igual que para el análisis del Pe de energía la conductividad térmica genera cambios negativos en la temperatura de salida y en mayor proporción el gradiente de conversión radial del canal central.
- Los gradientes radiales de conversión disminuyen notablemente con aumentos en la densidad de celdas.

4.3.2 Influencia del cambio de escenario de operación para una cinética no lineal.

Peclet de Balance de Masa:

- El Pe de masa solo afecto de manera significativa el gradiente conversión radial aumentándolo a medida que el número adimensional también lo hacía.
- Los gradientes de temperatura axial para el canal central y de la pared se vieron principalmente afectados de manera positiva por la conductividad térmica del sustrato y la densidad de celda.

Peclet de Balance de Energía:

- Al igual que para el análisis de la cinética de primer orden el Pe de energía no generó cambios de importancia en las variables de temperatura y conversión.
- La densidad de celda es un factor importante para reducir la temperatura de salida, los gradientes axial y radial de conversión del canal central y el gradiente radial de canal de la pared.

- Un aumento en la conductividad térmica del sustrato implica un aumento en los gradientes axiales de temperatura.

Damköhler:

- El número de Da afecta principalmente todas las variables de conversión pero lo hace de manera positiva e igual para los gradientes axiales y conversión de salida.
- La densidad de celda juega un papel importante de manera negativa en la temperatura y conversión de salida y en todos los gradientes de conversión.

Figura 4.7 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) X_{Salida} (Peclet de balance molar), (b) T_{Salida} (Peclet de balance de energía) y (c) X_{Salida} (Damköhler) obtenidas en la generalización de la cinética de primer orden.

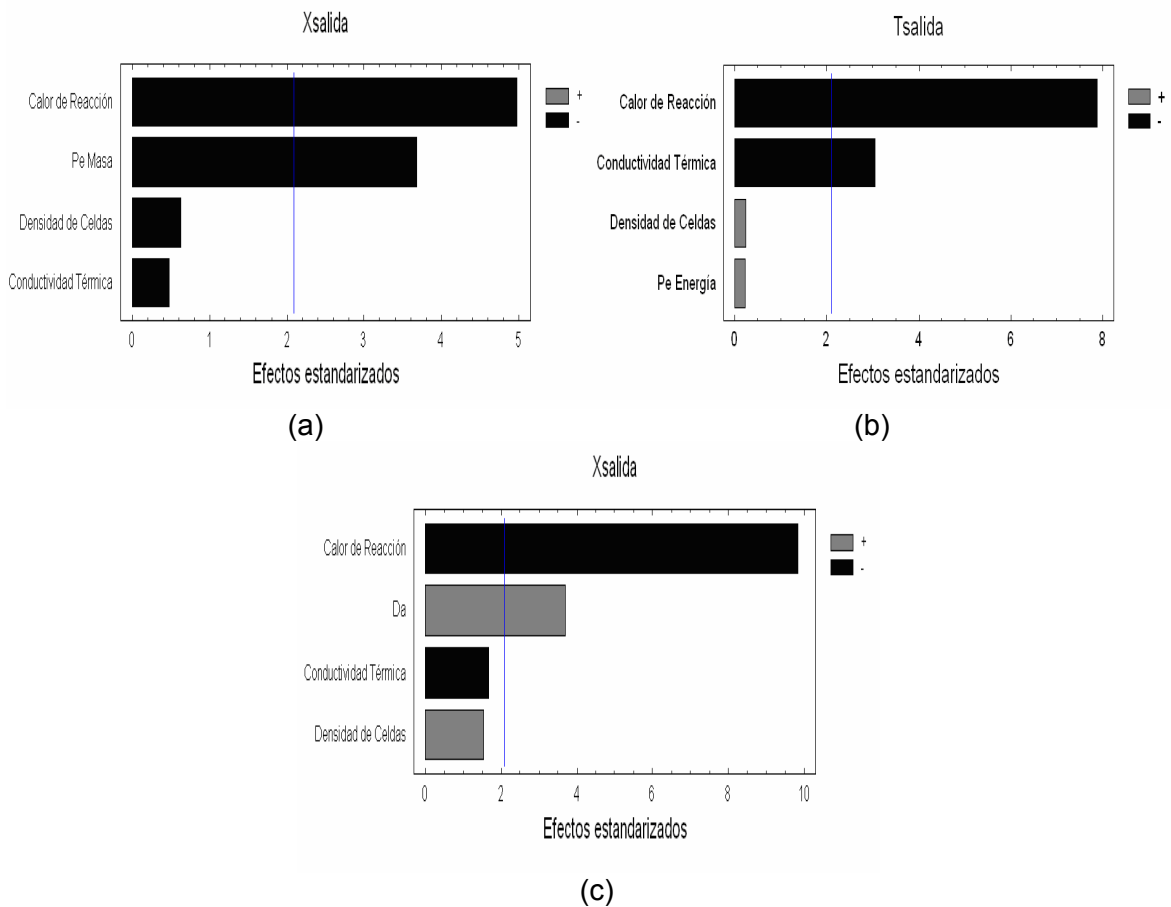
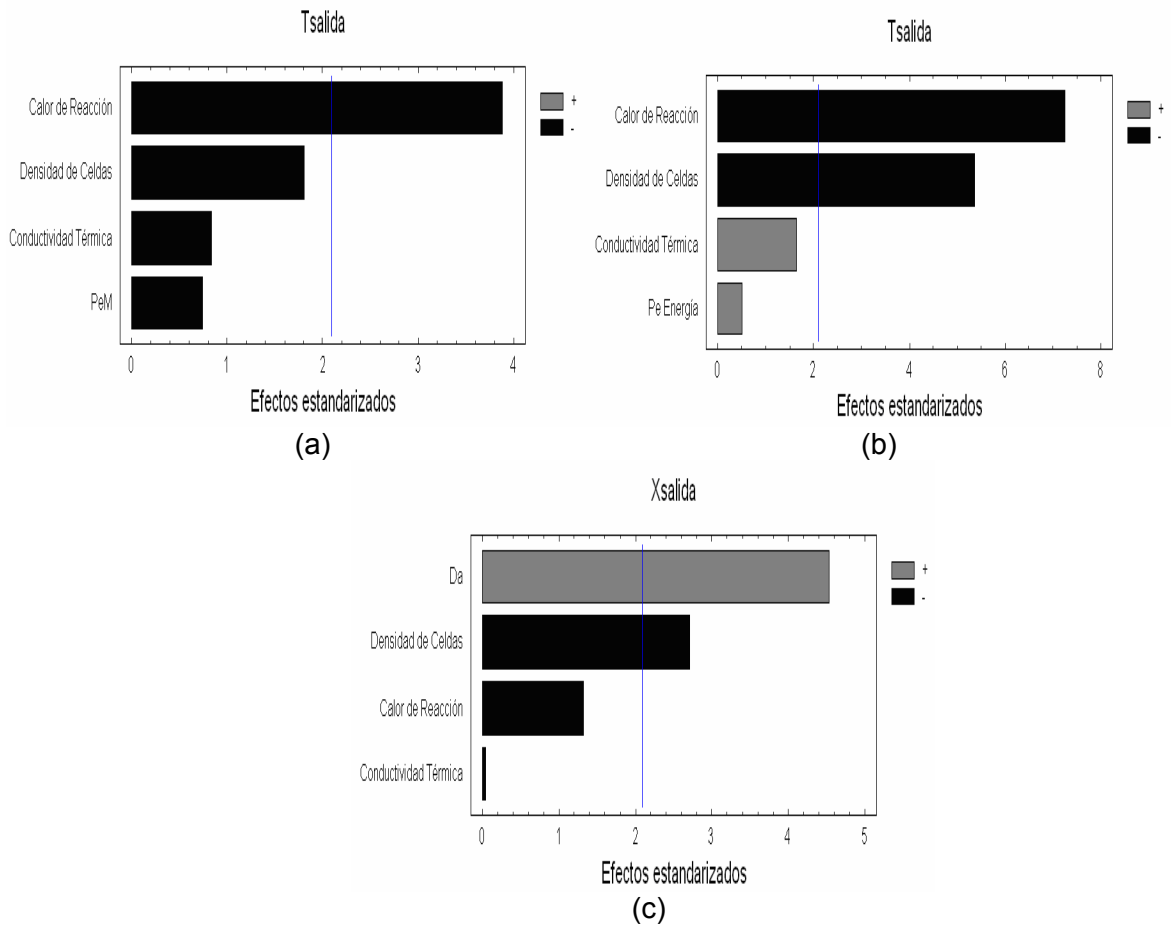


Figura 4.8 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) T_{Salida} (Peclet de balance molar), (b) T_{Salida} (Peclet de balance de energía) y (c) X_{Salida} (Damköhler) obtenidas en la generalización de la cinética no lineal.



5. CONCLUSIONES

1. La alta liberación de calor producida por la reacción exotérmica establece que las condiciones de operación que permiten alcanzar altos valores de conversión en un reactor monolítico de canales rectos son: altas densidades de celda, materiales de sustrato de baja conductividad térmica ($k < 5 \text{ W/m K}$) y aislamiento térmico externo.
2. El análisis de sensibilidad hecho para la reacción endotérmica de la deshidrogenación de metil-ciclohexano pone en manifiesto que el uso de los reactores monolíticos de canales rectos constituye una opción atractiva para obtener buenos resultados de conversión comparados con los reportados en la literatura. Los resultados vistos permitieron establecer que las condiciones de operación favorables para ello son: bajas densidades de celda, materiales de sustrato de alta conductividad térmica ($k > 350 \text{ W/m K}$) y calentamiento externo. El valor de conversión alcanzado bajo estas condiciones (8.39 %) equivale a un aumento del 12 % respecto al valor reportado en la literatura (7.4 %).
3. Independientemente del tipo de reacción, el tipo de suministro de energía influye cada vez menos sobre los diferenciales axiales y radiales de conversión y temperatura a medida que se adentra hacia el interior del monolito; hasta tal punto que el canal central no se ve afectado significativamente por el cambio en el tipo de suministro de energía en los casos estudiados.
4. El modelamiento multicanal 2D permitió estudiar, el comportamiento térmico de un reactor monolítico bajo condiciones de operación no adiabáticas. Dicho estudio permitió comparar las diferencias internas de temperatura en cada reactor, y de esta forma, apreciar con mayor claridad la capacidad de transporte de energía de los materiales de sustrato seleccionados.
5. La reacción de oxidación de metano alcanza altos valores de conversión en los reactores monolíticos empleados, demostrando que no se requieren altos tiempos de residencia para ello. De forma contraria, los resultados de conversión y temperatura final obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano sugieren la implementación de mayores tiempos de residencia, es decir, reactores de mayor longitud, con el fin de mejorar dichos resultados. Esto es sencillo para el caso de reactores monolíticos ya que no se generan caídas de presión significativamente altas a diferencia de los reactores de lecho fijo.
6. El aumento en el valor del número de Peclet de masa reflejó altas diferencias radiales de conversión debido a la resistencia a la transferencia

de masa que generan la disminución en la difusividad de la fase gaseosa y el aumento en la velocidad.

7. Independientemente del tipo de cinética, del material de sustrato y de la densidad de celda, altos valores en el número de Damköhler permiten obtener los mejores resultados de conversión debido a que se favorece la operación en el reactor monolítico al aumentar los tiempos de residencia.

REFERENCIAS

- Agrafiotis, C. and Tsetsekou, A. (2000). The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats. *Journal of the European Ceramic Society*. 20(7): p. 815-824.
- Ávila, P. (1998). Utilización de catalizadores monolíticos en procesos de descontaminación ambiental. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Madrid, España.
- Bhattacharya, M., Harold, M. P., and Balakotaiah V. (2004). Shape normalization for catalytic monoliths. *Chemical Engineering Science* (59): 3737-3766.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N. (1992). Fenómenos de transporte. Editorial Reverté S. A. Barcelona, España. p. 16-14.
- Boehman, A. L. (1998). Radiation heat transfer in catalytic monoliths. *AIChE Journal* 44(12): 2745-2755.
- Buzanowski, M. A. and Yang, R. T. (1990). Simple Design of Monolith Reactor for Selective Catalytic Reduction of NO for Power Plant Emission Control. *Industrial and Engineering Chemical Research* (29): 2074-2078.
- Cybulski A. y Moulijn J. (2006). Structured catalysts and reactors. Second Edition. Taylor & Francis Group. Boca Raton, USA. p. 21-70.
- Flytzani-Stephanopoulos, M., Voecks, G. E. and Charng T. (1986). Modelling of heat transfer in non-adiabatic monolith reactors and experimental comparisons of metal monoliths with packed beds. *Chemical Engineering Science* 41(5): 1203-1212.
- Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T. and Thomas, W. J. (1992). Finite-Element model for a catalytic monolith reactor. *Computer & Chemical Engineering* 16(7): 645-657.
- Hayes, R. E. and Kolaczkowski, S. T. (1994). Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors. *Chemical Engineering Science* 49(21): 3587-3599.
- Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., Thomas, W. J. and Titiloye J. (1996). Transient Experiments and Modeling of the Catalytic Combustion of Methane in a Monolith Reactor. *Industrial and Engineering Chemical Research* 35: 406-414.
- Hayes, R. E. and Kolaczkowski, S.T. (1999). A study of Nusselt and Sherwood numbers in a monolith reactor. *Catalysis Today* 47: 295-303.

- Hayes, R. E., Liua, B., Moxoma R. and Votsmeier, M. (2004). The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors. *Chemical Engineering Science* 59: 3169 – 3181.
- Hayes, R. E., Liua, B. and Votsmeier M. (2005). Calculating effectiveness factors in non-uniform washcoat shapes. *Chemical Engineering Science* 60: 2037-2050.
- Heck, R. M., Gulati, S. and Farrauto R. J. (2001). The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal* 82: 149–156.
- Incropera, F. P. and DeWitt, D. P. (1990). *Introduction to Heat Transfer*. Wiley. New York, USA.
- Jahn, R., Snita, D., Kubicek, M. and Marek, M. (1997). 3-D modeling of monolith reactors. *Catalysis Today* 38: 39-46.
- Kaviany, M. (1995). *Principles of heat transfer in porous media*. Second edition. Springer-Verlag. Berlin. p. 144.
- Kolaczkowski, S. T., Thomas, W. J., Titiloye, J. and Worth, D. J. (1996). Catalytic combustion of methane in a monolith reactor: Heat and mass transfer under laminar flow and pseudo-steady-state reaction conditions. *Combustion Science And Technology* 118(1-3): 79-100.
- Kolaczkowski, S. T. and Worth, D. J. (1995). Modelling channel interactions in a non-adiabatic multichannel catalytic combustion reactor. *Catalysis Today* 26: 275-282.
- Liu, W., Addiego, W. P., Sorensen, Ch. M. and Boger, T. (2002). Monolith Reactor for the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene. *Industrial and Engineering Chemical Research* 41: 3131-3138.
- Liu, H. and Zhao, J. (2005). Conceptual design and CFD simulation of a novel metal-based monolith reactor with enhanced mass transfer. *Catalysis Today* 105: 401-406.
- Perry, R. H. y Green, D.W. (1999). *Manual del ingeniero químico*. Séptima Edición. McGraw-Hill. Bogotá, Colombia. p. 2-334.
- Psyllos, A. and Philippopoulos, C. (1993). Modelling of monolithic converters with axial catalyst distribution. *Applied Mathematics Modelling* 17: 459-467.
- Raja, L., Kee, R., Deutschemann, O., Warnatz, J. and Schmidt, L. (2000). A critical evaluation of Navier-Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic combustion monolith. *Catalysis Today* 59: 47-60.

Siemund, S., Peclerc, J. and Scheiwch, D. (1996). Three-way monolithic converter: simulations versus experiments. *Chemical Engineering Science* 51(15): 3709-3720.

Tomasic, V., Gomzi, Z. and Zrncevic S. (2002). Reaction and mass transfer effects in a catalytic monolith reactor. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 77(2): 245-253.

Tronconi, E., Cavanna, A. and Pio, F. (1998). Unsteady Analysis of NO Reduction over Selective Catalytic Reduction-De-NO_x Monolith Catalysts. *Industrial and Engineering Chemical Research* 37: 2341-2349.

Tomasic, V. and Gomzi, Z. (2004). Experimental and theoretical study of NO decomposition in a catalytic monolith reactor. *Chemical Engineering and Processing* (43): 765-774.

Votruba, J., Sinkule, J., Hlavacek V. and Skirivanek, J. (1975). Heat and mass transfer in monolithic honeycomb catalyst I. *Chemical Engineering Science* 30: 117-123.

Zanfir, M. and Gavriilidis, A. (2003). Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor. *Chemical Engineering Science* 58: 3947-3960.

ANEXOS

ANEXO A. Correlaciones y condiciones de operación empleadas en el modelamiento de la oxidación de metano

Cinéticas de velocidad de reacción.

Según Hayes y Kolaczkowski (1999), la expresión de velocidad de reacción superficial de la oxidación de metano esta representada por:

$$-r_{AS} = 3 \times 10^5 \exp\left(-\frac{90000}{R_g T}\right) c_A \quad (\text{mol/m}^2 \text{ s}) \quad [\text{A.1}]$$

La velocidad de reacción al interior del catalizador de Ni- Al₂O₃, según lo reportado por Zafir y Gravrillidis (2003), es la siguiente:

$$-r_{AC} = 3 \times 10^8 \exp\left(-\frac{90000}{R_g T}\right) c_A \quad (\text{mol/m}^3 \text{ s}) \quad [\text{A.2}]$$

Para la reacción en el sólido se utilizó la ecuación propuesta por Hayes et al. (1996):

$$-r_{AC} = 7.86 \exp\left(-\frac{19700}{R_g T}\right) \left(\frac{C_A}{\rho_g}\right)^{0.72} \quad (\text{mol/m}^3 \text{ s}) \quad [\text{A.3}]$$

Donde: R_g , constante de los gases (Pa m³/mol K); c_A , concentración de metano (mol/m³); ρ_g , densidad del gas (mol/m³) y T , temperatura (K).

Coeficientes de difusión.

Correlación de Fuller para calcular el coeficiente de difusión del metano en aire. Expresión reportada por Hayes y Kolaczkowski (1999):

$$D_{AB,1} = 9.99 \times 10^{-5} \left(\frac{T^{1.75}}{P}\right) \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad [\text{A.4}]$$

Expresión de difusividad efectiva en el catalizador según Hayes y Kolaczkowski (1999) para la oxidación catalítica de metano:

$$D_{AB,2} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad [\text{A.5}]$$

Donde: P , presión (Pa); T , temperatura (K); ε , porosidad del catalizador y τ , tortuosidad del catalizador.

Conductividades térmicas.

Conductividad térmica de la fase gaseosa según Hayes y Kolaczowski (1999):

$$k_1 = 1.679 \times 10^{-2} + 5.073 \times 10^{-5} T \quad (\text{W/m K}) \quad [\text{A.6}]$$

Conductividad térmica efectiva de un gas en un medio poroso tomada de Kaviany (1995):

$$k_2 = k_1 \left(\frac{k_S}{k_1} \right)^{0.280 - 0.757 \log \varepsilon - 0.057 \log(k_S / k_1)} \quad (\text{W/m K}) \quad [\text{A.7}]$$

Para el modelo unicanal 2D validado con datos experimentales, la conductividad térmica del sólido según Incropera y De Witt (1990):

$$k_w = 0.9558 + 2.09 \times 10^{-4} T \quad (\text{W/m K}) \quad [\text{A.8}]$$

Donde: T , temperatura (K); k_1 , conductividad térmica de la fase gaseosa (W/m K) (Ecuación [A.6]); k_S , conductividad térmica del catalizador poroso (W/m K) y ε , tortuosidad del catalizador.

Perfil de velocidad

Para flujo laminar completamente desarrollado en el interior de cada canal se tiene el siguiente perfil de velocidad:

$$u_z(r) = 2u \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{m/s}) \quad [\text{A.9}]$$

Donde: $u_z(r)$, perfil de velocidad en dirección axial al interior de cada canal; r , coordenada radial; R , radio de canal y u , velocidad promedio.

Condiciones de operación.

Tabla A.1 Condiciones de operación empleadas en la simulación.

Condiciones de Entrada	
Concentración CH ₄ , c_0 (mol/m ³)	0.1741
Temperatura, T_0 (K)	700
Presión, P (Pa)	101325
Velocidad, u (m/s)	3.2
Tortuosidad, τ	4.0
Porosidad, ε	0.4
Conductividad Térmica, k_S (W/m K)	25

ANEXO B. Correlaciones y condiciones de operación empleadas en el modelamiento de la deshidrogenación de metil-ciclohexano

Cinéticas de velocidad de reacción.

Según Sinfelt et al. (1960), la velocidad de reacción de la deshidrogenación de metil-ciclohexano sobre Pt-Al₂O₃ esta dada por:

$$-r_{AC} = \frac{k' b P_A}{1 + b P_A} = \frac{k' b R_g T c_A}{1 + b R_g T c_A} \quad (\text{mol/h gCatalizador}) \quad [\text{B.1}]$$

$$k' = 1.6656 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{16414.47}{T}\right) \quad (\text{mol/h gCatalizador}) \quad [\text{B.2}]$$

Donde: R_g , constante de los gases (atm L/mol K); c_A , concentración de metil-ciclohexano (mol/L); b , parámetro función de la temperatura (atm⁻¹); P_A , presión parcial de metil-ciclohexano y T , temperatura (K).

En términos de unidades SI, teniendo en cuenta una densidad de catalizador correspondiente a 2.25 g/cm³, la ecuación [B.2] se transforma en:

$$k' = 1.048 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{16414.47}{T}\right) \quad (\text{mol/m}^3 \text{ s}) \quad [\text{B.3}]$$

De este modo las unidades de los parámetros involucrados en la ecuación [B.1] son: R_g (Pa m³/mol K); c_A (mol/m³); b (Pa⁻¹); P_A (Pa) y T (K).

Coeficientes de difusión.

Según Bird et al. (1992), el coeficiente de difusión del metil-ciclohexano en hidrógeno esta dado por:

$$D_{AB,1} = 1.13564 \times 10^{-9} T^{1.823} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad [\text{B.4}]$$

Correlación de Knudsen para la estimación de la difusividad efectiva del metil-ciclohexano en Pt-Al₂O₃:

$$D_{AB,2} = 9.7 \times 10^3 a \left(\frac{T}{M_A}\right)^{1/2} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) = 1.224 \times 10^{-7} T^{1/2} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad [\text{B.5}]$$

Donde: T , temperatura (K); a , radio poro de catalizador (cm); M_A , peso molecular metil-ciclohexano (g/mol)

Conductividades térmicas.

La conductividad térmica en la fase gaseosa a 645 K es 0.1668 W/m K, mientras que en la fase sólida, este valor se estimó mediante la Ecuación [A.7]

Perfil de velocidad

Para flujo laminar completamente desarrollado en el interior de cada canal se tiene el perfil de velocidad dado en la Ecuación [A.9]

Condiciones de operación.

Tabla B.1 Condiciones de operación empleadas en la simulación.

Condiciones de Entrada	
Composición, c_0 (mol/m ³)	6.802
Temperatura, T_0 (K)	645
Presión, P (Pa)	147934.5
Velocidad, u (m/s)	3.2
Porosidad ⁴ , ε	0.3
Conductividad Térmica ⁵ , k_S (W/m K)	16.5

⁴ Valor tomado de Agrafiotis y Tsetsekou (2000).

⁵ Valor tomado de Perry y Green (1999).

ANEXO C. Especificaciones geométricas empleadas en el modelamiento multicanal 2D de reactores monolíticos

Tabla C.1 Especificaciones geométricas para cada reactor empleado en el modelamiento multicanal 2D.

Geometría	1	2
Radio de canal, R (mm)	0.7	1.189
Densidad de celdas (celdas/cm ²)	22	11
Total de canales	144	73

Tabla C.2 Escalamiento radial empleado para cada modelo multicanal 2D.

Reactor	11 celdas/cm ²			22 celdas/cm ²		
	Real	Modelo	Factor Escala (Real/Modelo)	Real	Modelo	Factor Escala (Real/Modelo)
Longitud (mm)	40	40	1	40	40	1
Radio Canal (mm)	1.189	1.75	0.68	0.7	1.75	0.4
Espesor Catalizador (mm)	0.3	0.75	0.4	0.3	0.75	0.4
Espesor Sustrato (mm)	0.2	0.5	0.4	0.2	0.5	0.4

Figura C.1 Sección transversal de monolito modelada en FEMLAB 2.3.

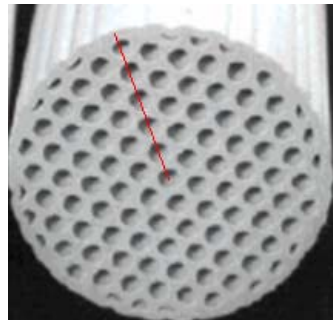
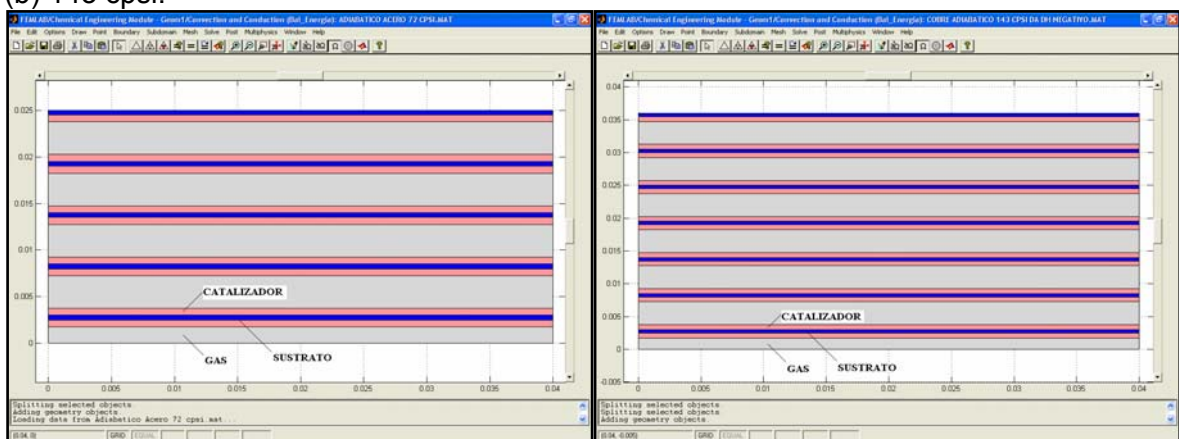


Figura C.2 Geometrías de reactores monolíticos establecidas en FEMLAB 2.3. (a) 72 cpsi. (b) 143 cpsi.



(a)

(b)

ANEXO D. Resultados evaluación del modelo multicanal 2D escalado.

Resultados modelamiento escalado de la oxidación de metano.

La información obtenida a través de los perfiles axiales de temperatura indica la existencia de una baja diferencia entre los valores reales y escalados reportados por los respectivos modelos. La Figura D.1 permite apreciar la semejanza presente entre los perfiles comparados, estableciéndose un porcentaje de error máximo de 1.36 % en el caso del reactor de 72 cpsi (ver Tabla D.1). Este porcentaje de error fue calculado en base a los valores de temperatura a la salida, ya que como se aprecia en la figura, allí se presenta la mayor diferencia entre perfiles.

Figura D.1 Comparación de perfiles axiales de temperatura en $r = 0$ entre geometría real y escalada para los modelos multicanal de (a) 72 y (b) 143 cpsi en condiciones de reacción exotérmica y aislamiento térmico.

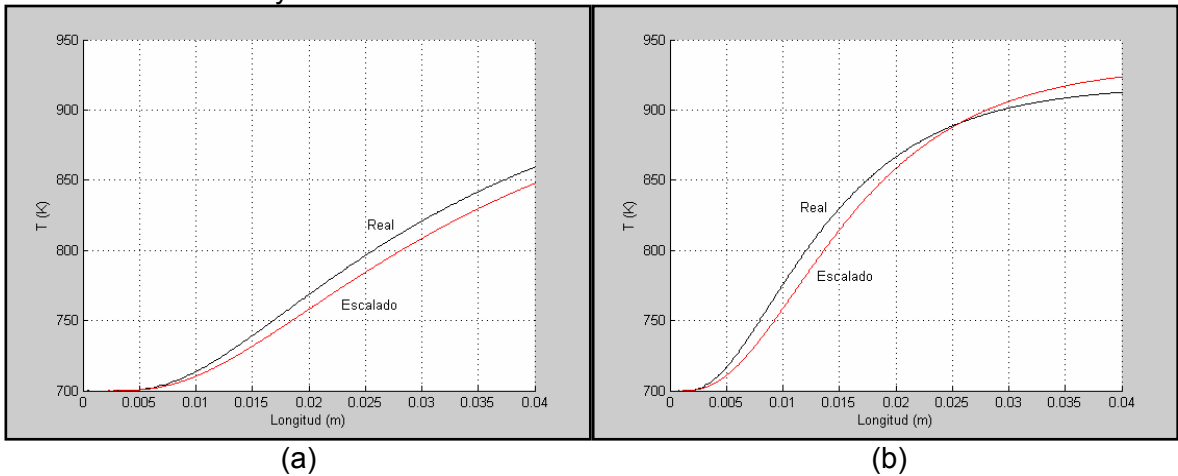


Tabla D.1 Comparación entre valores finales de temperatura obtenidos en los modelos de geometría real y escalada correspondientes a los reactores de 72 y 143 cpsi en condiciones de reacción exotérmica y aislamiento térmico.

Densidad de celdas (cps)	72		143	
Geometría	Real	Modelo Escalado	Real	Modelo Escalado
T_{SALIDA} (K)	859.55	847.86	912.67	923.68
Error (%)	1.36		1.21	

Perfiles de conversión modelamiento escalado de la oxidación de metano.

Figura D.2 Perfiles de conversión (X) visualizados en FEMLAB 2.3 obtenidos para la oxidación de metano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de material de sustrato cerámico bajo condición de aislamiento térmico. Escala: Azul oscuro ($X = 0$), rojo oscuro ($X = 1$).

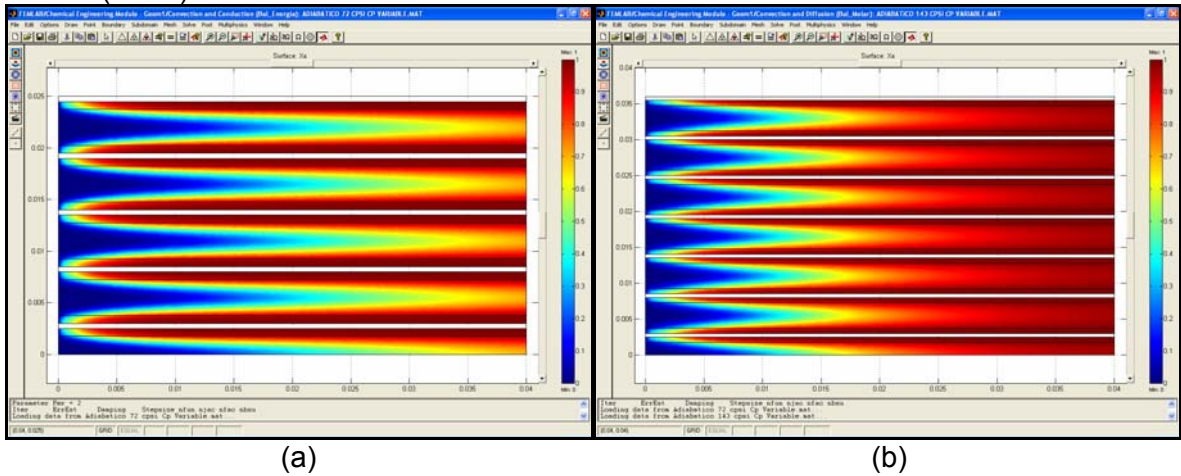
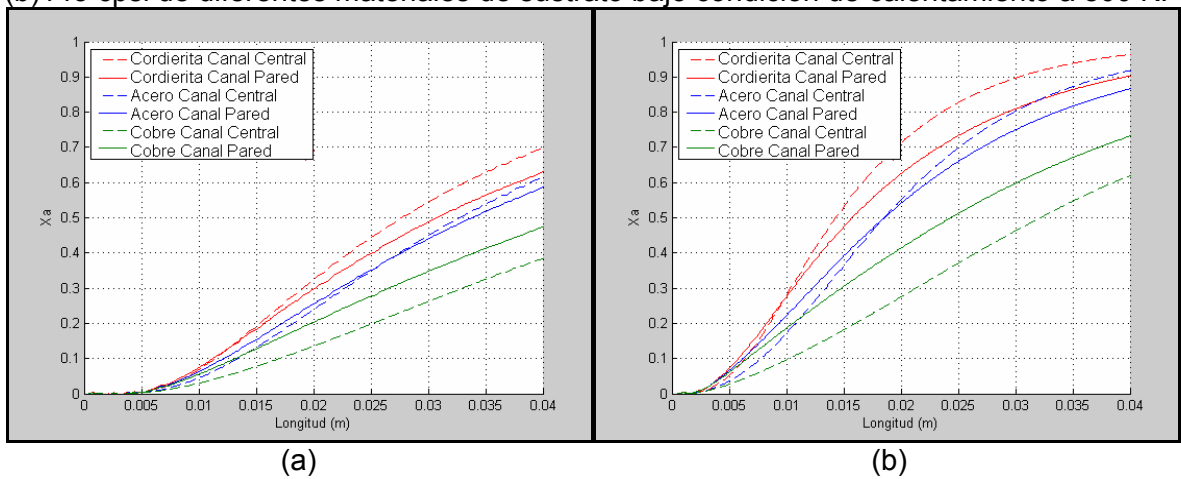
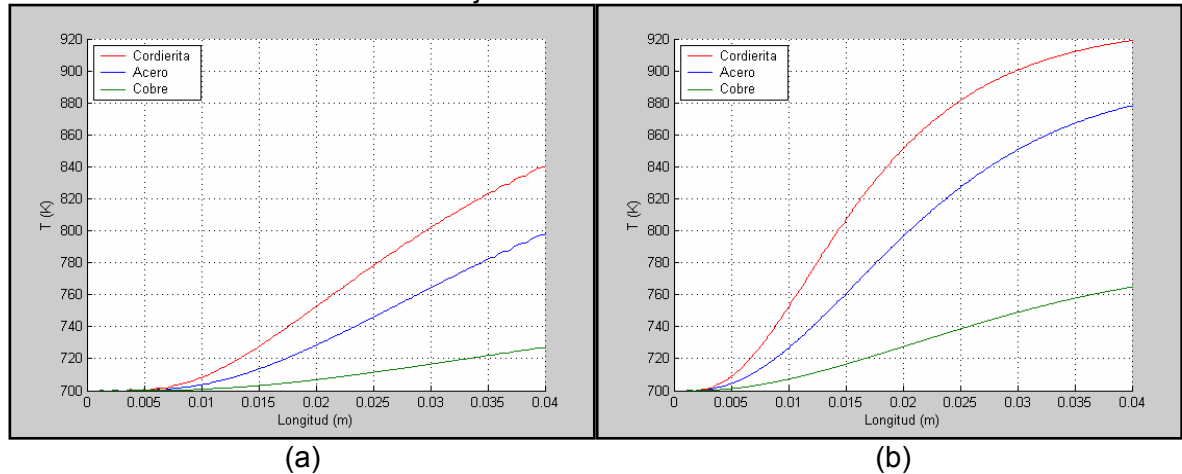


Figura D.3 Comparación entre perfiles axiales de conversión de los canales central y de la pared obtenidos para la oxidación de metano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de calentamiento a 800 K.



Perfiles de temperatura modelamiento escalado de la oxidación de metano.

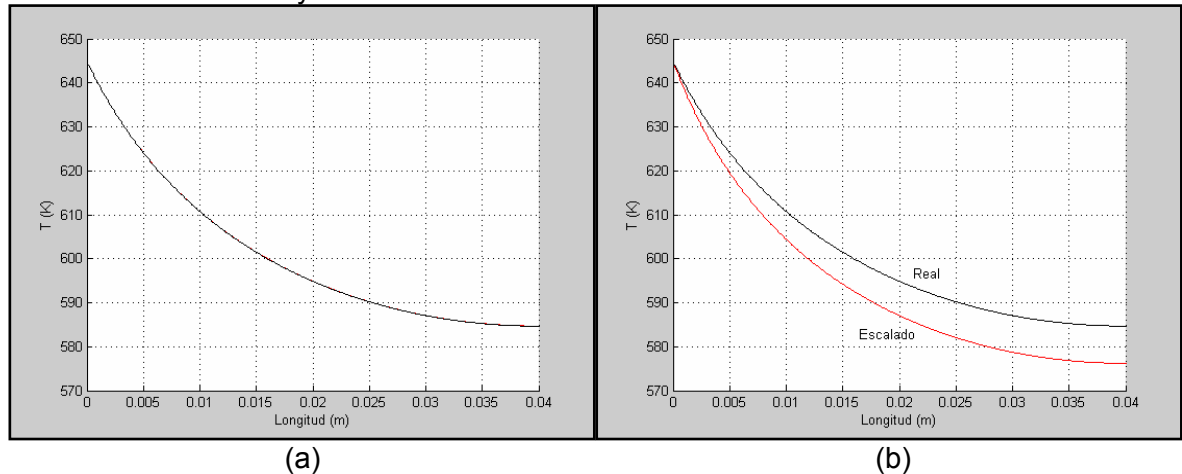
Figura D.4 Comparación de perfiles axiales de temperatura en el canal central obtenidos para la oxidación de metano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.



Resultados modelamiento escalado de la deshidrogenación de metilciclohexano.

De manera semejante al caso de la oxidación de metano, pudo apreciarse mediante el uso de perfiles axiales de temperatura, la existencia de una escasa diferencia entre los valores reportados por los modelos a escala real y con escalamiento. En la Figura D.5 se observa la anteriormente dicho.

Figura D.5 Comparación de perfiles axiales de temperatura en $r = 0$ entre geometría real y escalada para los modelos multicanal de (a) 72 y (b) 143 cpsi en condiciones de reacción endotérmica y aislamiento térmico.



Se estableció un porcentaje de error máximo de 1.45 % para el caso del reactor de 143 cpsi (ver Tabla D.2). Este porcentaje fue determinado de igual manera que en el caso de la oxidación de metano. Finalmente es posible afirmar que el modelo

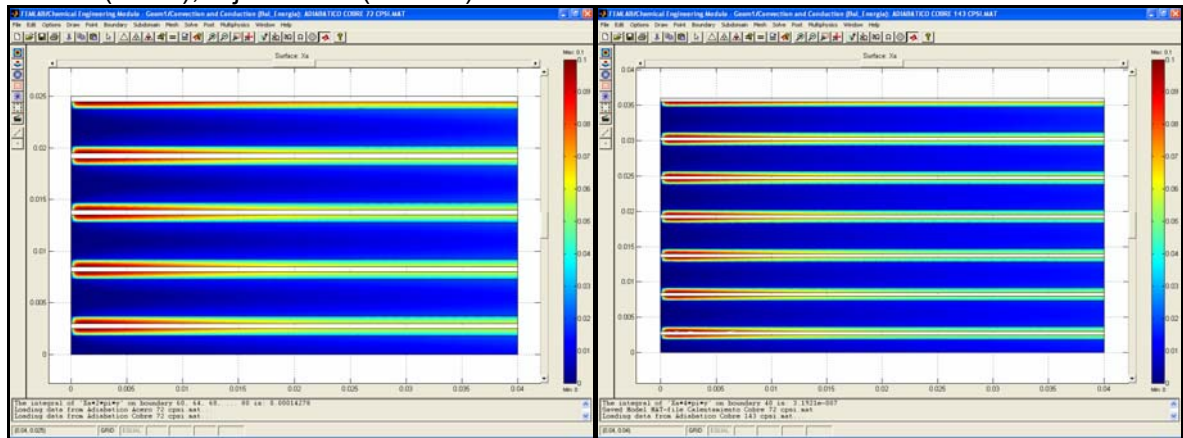
multicanal 2D para la deshidrogenación de metil-ciclohexano igualmente reproduce resultados de alta confiabilidad.

Tabla D.2 Comparación entre valores finales de temperatura obtenidos en los modelos de geometría real y escalada correspondientes a los reactores de 72 y 143 cpsi en condiciones de reacción endotérmica y aislamiento térmico.

Densidad de celdas (cpsi)	72		143	
Geometría	Real	Modelo Escalado	Real	Modelo Escalado
T_{SALIDA} (K)	584.67	584.7	584.69	576.22
Error (%)	0.01		1.45	

Perfiles de conversión modelamiento escalado de la deshidrogenación de metil-ciclohexano.

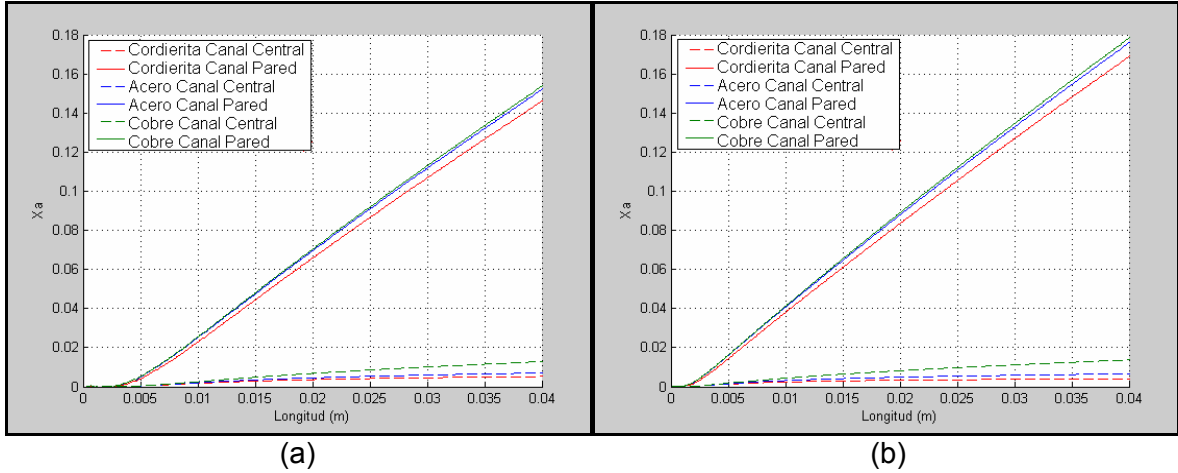
Figura D.6 Perfiles de conversión (X) visualizados en FEMLAB 2.3 obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de material de sustrato cerámico bajo condición de aislamiento térmico. Escala: Azul oscuro ($X = 0$), rojo oscuro ($X = 0.1$).



(a)

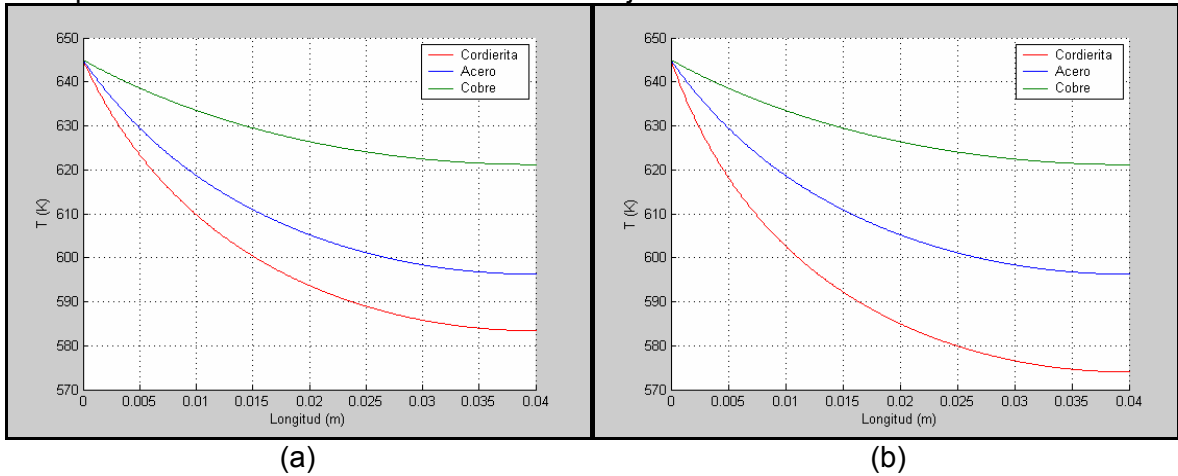
(b)

Figura D.7 Comparación entre perfiles axiales de conversión de los canales central y de la pared obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de calentamiento a 745 K.



Perfiles de temperatura modelamiento escalado de la deshidrogenación de metil-ciclohexano.

Figura D.8 Comparación de perfiles axiales de temperatura en el canal central obtenidos para la deshidrogenación de metil-ciclohexano en un reactor monolítico de (a) 72 cpsi y (b) 143 cpsi de diferentes materiales de sustrato bajo condición de aislamiento térmico.



ANEXO E. Influencia de los escenarios de operación.

Modelamiento multicanal 2D de la oxidación de metano.

Tabla E.1 Valores a la salida y diferenciales de conversión y temperatura alcanzados en el modelamiento multicanal 2D de la oxidación de metano en reactores monolíticos de diverso material de sustrato.

Material de Sustrato	Cordierita ($k = 3 \text{ W/m K}$)							
Densidad de celdas (cpsi)	72				143			
Condición Térmica	Aislamiento		Calentamiento		Aislamiento		Calentamiento	
Canal	CP ¹	CC ²	CP	CC	CP	CC	CP	CC
ΔT_{AXIAL} (K)	174,47	193,09	124,32	193,09	218,92	224,39	151,35	224,39
$T_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (K)	875,65		855,72		921,15		899,91	
ΔT_{RADIAL} (K)	90,85	92,82	-1,29	92,82	9,72	9,64	-50,01	9,64
ΔX_{AXIAL} (%)	80,56	85,88	74,42	85,88	97,31	97,98	92,37	97,98
$X_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (%)	80,79		78,37		97,42		95,97	
ΔX_{RADIAL} (%)	28,15	28,26	25,93	28,26	2,98	2,90	3,80	2,90
Material de Sustrato	Acero ($k = 45 \text{ W/m K}$)							
Densidad de celdas (cpsi)	72				143			
Condición Térmica	Aislamiento		Calentamiento		Aislamiento		Calentamiento	
Canal	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC
ΔT_{AXIAL} (K)	121,69	151,91	104,43	151,91	171,70	187,73	135,66	187,73
$T_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (K)	829,86		822,96		880,52		869,41	
ΔT_{RADIAL} (K)	73,43	95,45	19,44	95,45	10,97	17,03	-32,37	17,03
ΔX_{AXIAL} (%)	73,01	81,31	71,34	81,31	92,66	95,17	89,41	95,17
$X_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (%)	74,39		73,72		93,68		92,71	
ΔX_{RADIAL} (%)	34,88	34,79	29,42	34,79	6,77	6,03	0,28	6,03
Material de Sustrato	Cobre ($k = 377 \text{ W/m K}$)							
Densidad de celdas (cpsi)	72				143			
Condición Térmica	Aislamiento		Calentamiento		Aislamiento		Calentamiento	
Canal	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC
ΔT_{AXIAL} (K)	30,73	48,14	59,85	48,14	52,27	72,64	85,77	72,64
$T_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (K)	737,30		748,81		764,72		775,03	
ΔT_{RADIAL} (K)	12,4	37,88	54,92	37,88	-5,35	14,18	17,96	14,18
ΔX_{AXIAL} (%)	48,40	59,60	60,78	59,60	60,62	70,23	77,53	70,23
$X_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (%)	51,21		56,10		65,51		70,61	
ΔX_{RADIAL} (%)	30,57	38,37	39,19	38,37	10,85	15,15	12,77	15,15

¹ CP: Canal de la pared

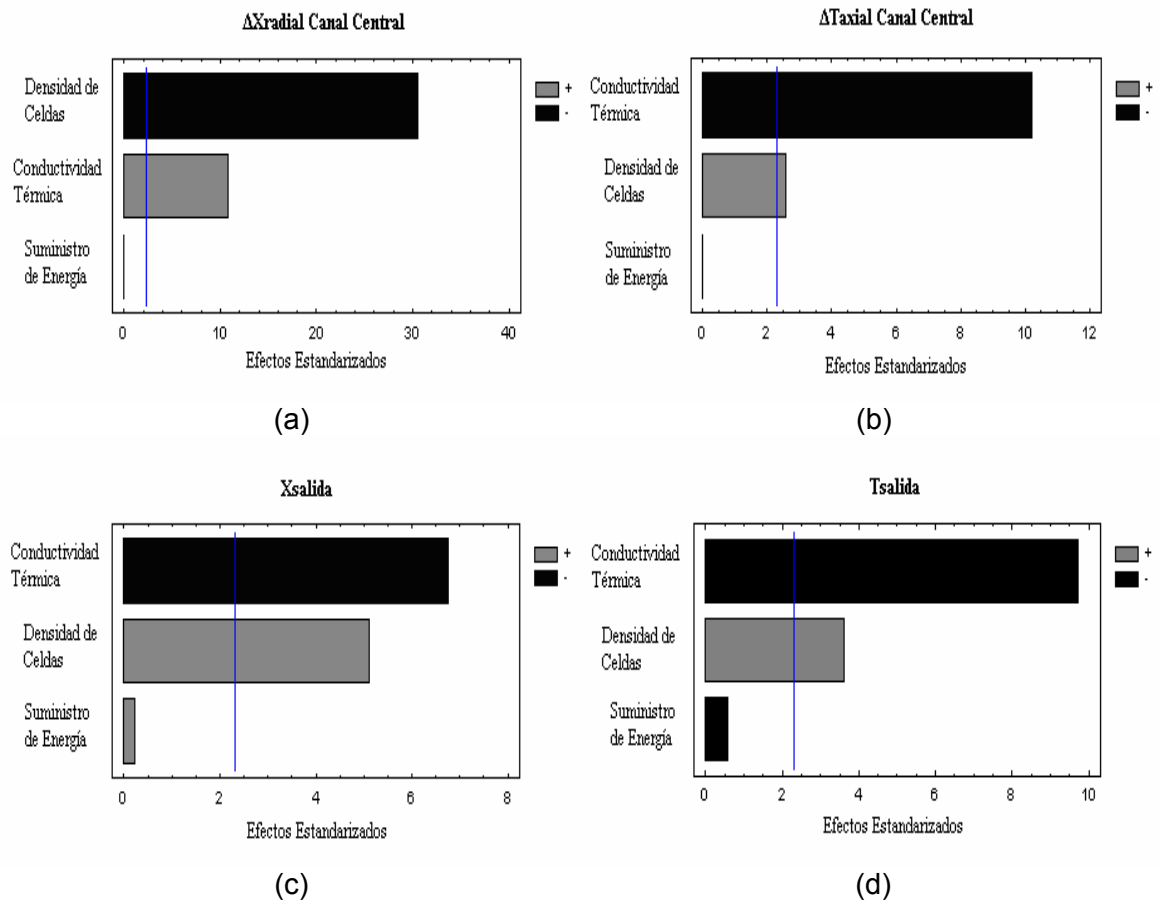
² CC: Canal central

Tabla E.2 Efectos estandarizados de gráficos de Pareto obtenidos para diversas variables de respuesta en la oxidación de metano. Los valores en azul y rojo indican los mayores efectos positivos y negativos respectivamente de cada escenario de operación sobre las variables de respuesta.

Variable Respuesta	ΔT axial CC	ΔT axial CP	ΔT radial CC	ΔT radial CP	T salida	ΔX axial CC	ΔX axial CP	ΔX radial CC	ΔX radial CP	X salida
Densidad de Celdas	2,6	*	-5,5	-2,8	3,6	3,7	4,1	-30,5	-12,2	5,1
Conductividad Térmica de Sustrato	-10,2	-5,8	*	*	-9,7	-6,7	-4,8	10,8	3,2	-6,7
Suministro de Energía	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

* No es estadísticamente significativo.

Figura E.1 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) ΔX_{Radial} en el Canal Central, (b) ΔT_{Axial} en el Canal Central, (c) X_{Salida} y (d) T_{Salida} , obtenidas en el modelamiento multicanal 2D de la oxidación de metano.



Modelamiento multicanal 2D para la deshidrogenación de metil-ciclohexano.

Tabla E.3 Valores a la salida y diferenciales de conversión y temperatura alcanzados en el modelamiento multicanal 2D de la deshidrogenación de metil-ciclohexano en reactores monolíticos de diverso material de sustrato.

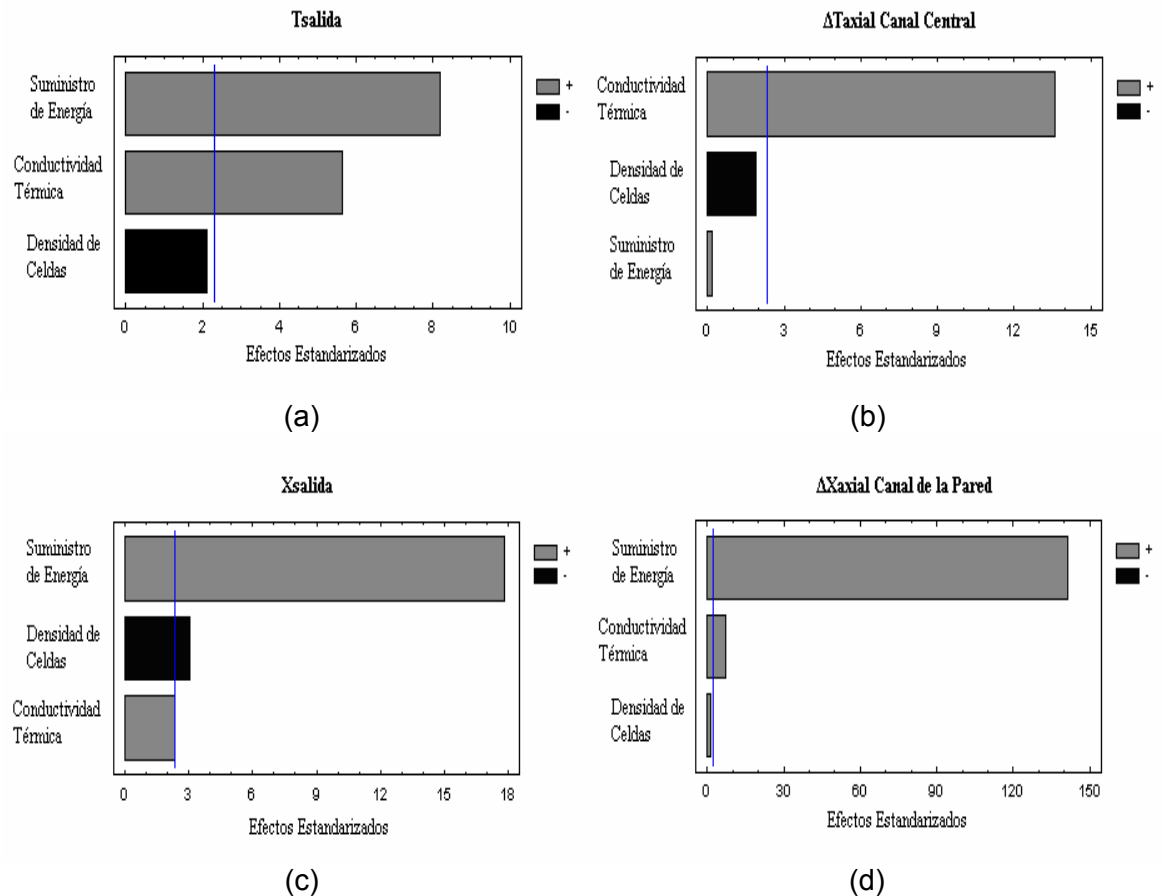
Material de Sustrato	Cordierita ($k = 3 \text{ W/m K}$)							
Densidad de celdas (cpsi)	72				143			
Condición Térmica	Aislamiento		Calentamiento		Aislamiento		Calentamiento	
Canal	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC
ΔT_{AXIAL} (K)	-61,24	-61,60	44,05	-57,21	-70,37	-70,98	39,93	-70,03
$T_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (K)	583,60		638,80		574,30		618,25	
ΔT_{RADIAL} (K)	0,13	0	54,56	0	0,2	0	57,6	0
ΔX_{AXIAL} (%)	0,55	0,57	17,67	0,62	0,43	0,42	17,99	0,43
$X_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (%)	0,55		7,59		0,42		5,58	
ΔX_{RADIAL} (K)	0,14	0,14	19,04	0,17	0,03	0,03	7,34	0,03
Material de Sustrato	Acero ($k = 45 \text{ W/m K}$)							
Densidad de celdas (cpsi)	72				143			
Condición Térmica	Aislamiento		Calentamiento		Aislamiento		Calentamiento	
Canal	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC
ΔT_{AXIAL} (K)	-45,92	-48,74	45,86	-47,35	-46,66	-48,75	42,07	-52,47
$T_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (K)	597,76		642,83		597,24		626,31	
ΔT_{RADIAL} (K)	1,38	0	54,82	0	0,63	0	57,61	0
ΔX_{AXIAL} (%)	0,85	0,82	18,32	0,85	0,81	0,78	18,73	0,70
$X_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (%)	0,81		7,96		0,78		5,96	
ΔX_{RADIAL} (K)	0,31	0,25	19,38	0,26	0,10	0,08	7,49	0,07
Material de Sustrato	Cobre ($k = 377 \text{ W/m K}$)							
Densidad de celdas (cpsi)	72				143			
Condición Térmica	Aislamiento		Calentamiento		Aislamiento		Calentamiento	
Canal	CP	CC	CP	CC	CP	CC	CP	CC
ΔT_{AXIAL} (K)	-20,12	-23,80	48,08	-23,75	-20,53	-23,83	45,40	-24,34
$T_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (K)	622,86		652,88		622,40		642,52	
ΔT_{RADIAL} (K)	2,69	0	52,67	0	1,77	0	54,38	0
ΔX_{AXIAL} (%)	1,70	1,66	18,52	1,66	1,62	1,52	18,97	1,50
$X_{\text{SALIDA-REACTOR}}$ (%)	1,61		8,39		1,53		6,52	
ΔX_{RADIAL} (K)	0,93	0,69	19,30	0,69	0,30	0,24	7,44	0,23

Tabla E.4 Efectos estandarizados de gráficos de Pareto obtenidos para diversas variables de respuesta en la deshidrogenación de metil-ciclohexano. Los valores en azul y rojo indican los mayores efectos positivos y negativos respectivamente de cada escenario de operación sobre las variables de respuesta.

Variable Respuesta	ΔT axial CC	ΔT axial CP	ΔT radial CC	ΔT radial CP	T salida	ΔX axial CC	ΔX axial CP	ΔX radial CC	ΔX radial CP	X salida
Densidad de Celdas	*	*	*	*	*	*	*	-4,0	-3,0	-3,0
Conductividad Térmica de Sustrato	13,6	3,4	*	*	5,6	9,9	6,9	4,7	*	2,3
Suministro de Energía	*	14,7	*	57,6	8,2	*	141,3	*	6,4	17,8

* No es estadísticamente significativo.

Figura E.2 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) ΔX_{Radial} Canal Central, (b) ΔT_{Axial} Canal Central, (c) X_{Salida} y (d) ΔX_{Axial} Canal de la Pared obtenidas en el modelamiento multicanal 2D de la deshidrogenación de metil-ciclohexano.



Generalización para la cinética de primer orden

Tabla E.5 Efectos estandarizados de gráficos de Pareto obtenidos para diversas variables de respuesta en la cinética de primer orden. Los valores en azul y rojo indican los mayores efectos positivos y negativos respectivamente de cada escenario de operación sobre las variables de respuesta.

Variable Respuesta	ΔT axial CC	ΔT axial CP	ΔT radial CC	ΔT radial CP	T salida	ΔX axial CC	ΔX axial CP	ΔX radial CC	ΔX radial CP	X salida
<i>Pe de Balance de Masa</i>										
<i>Calor de Reacción</i>	-6,6	-6	-4,9	-3,7	-6,4	-6	-4	-7,7	-5,8	-4,9
<i>Conductividad Térmica de Sustrato</i>	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
<i>Pe de Masa</i>	*	*	*	*	*	*	-3	8,9	8,2	-3,7
<i>Densidad de celda</i>	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
<i>Pe de Balance de Energía</i>										
<i>Calor de Reacción</i>	-6,9	-7,6	*	*	-7,9	-12,9	-10,5	-7,7	-7,8	-11,5
<i>Conductividad Térmica de Sustrato</i>	-2,7	-3	*	*	-3,1	*	-2,1	2,6	2,5	-2,1
<i>Pe de Energía</i>	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
<i>Densidad de celda</i>	*	*	*	*	*	*	*	-6,9	-8,1	*
<i>Damköhler</i>										
<i>Calor de Reacción</i>	-8,2	-6,9	-4,2	-2,8	-7,6	-11,5	-8,6	-3,4	2,5	-9,8
<i>Conductividad Térmica de Sustrato</i>	-3,1	-3	*	*	-3	*	*	-4	*	*
<i>Da</i>	*	*	*	*	*	3,5	3,5	2,2	4	3,7
<i>Densidad de celda</i>	*	*	*	*	*	*	*	-4,9	-5,6	*

* No es estadísticamente significativo.

Figura E.3 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) T_{Salida} , (b) ΔX_{Radial} Canal Central, (c) X_{Salida} y (d) ΔX_{Radial} Canal de la Pared obtenidas en la generalización de la cinética de primer orden Pe de balance de masa.

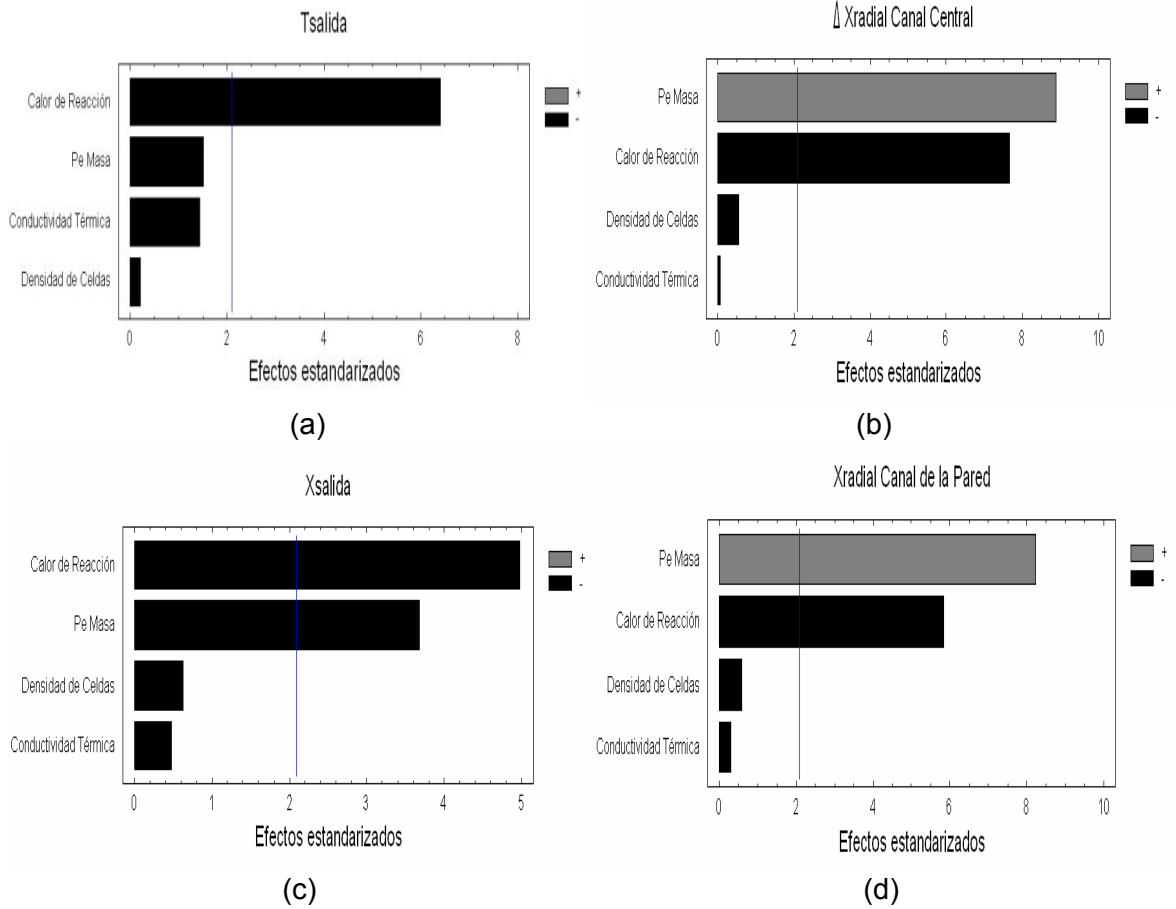


Figura E.4 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) T_{Salida} , (b) ΔX_{Radial} Canal Central, (c) X_{Salida} y (d) ΔX_{Axial} Canal Central obtenidas en la generalización de la cinética de primer orden Pe de balance de energía.

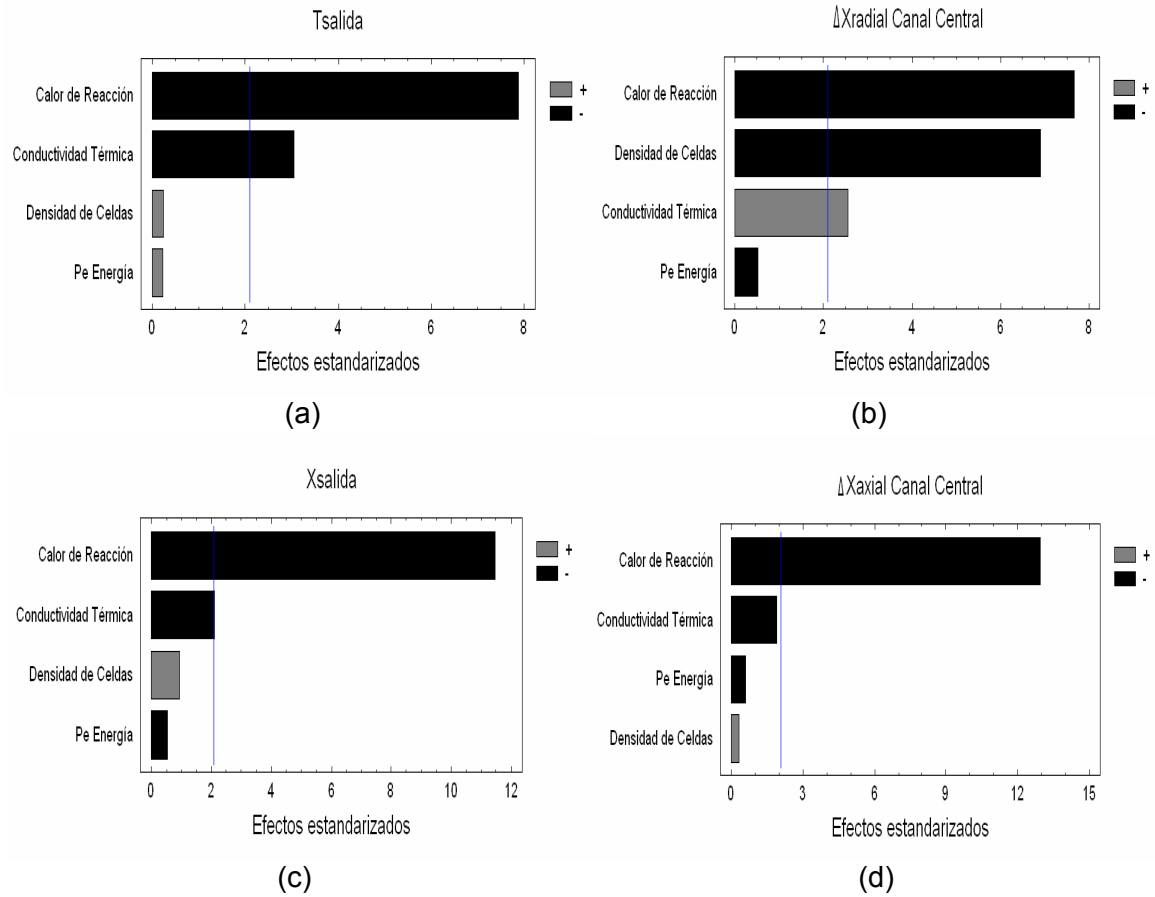
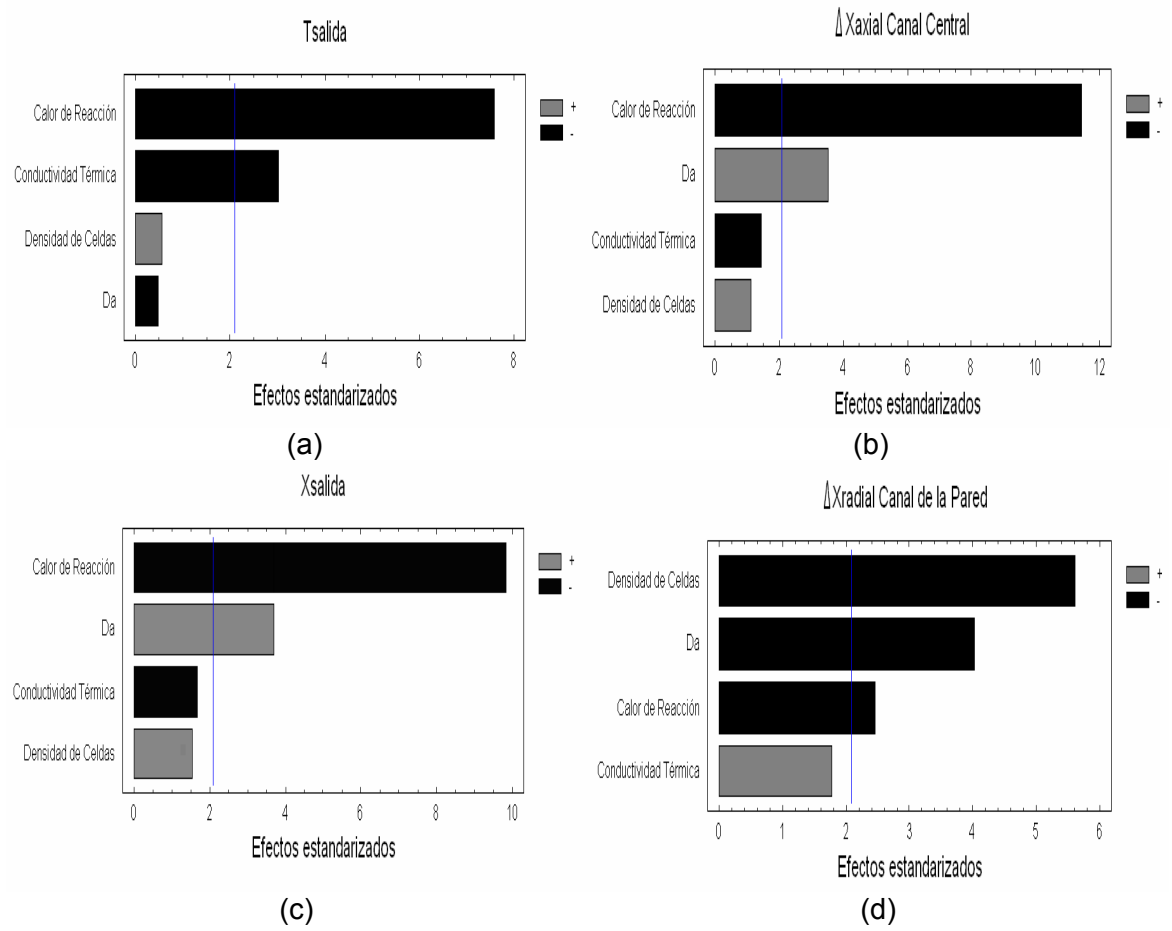


Figura E.5 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) T_{Salida} , (b) ΔX_{Axial} Canal Central, (c) X_{Salida} y (d) ΔX_{Radial} Canal de la Pared obtenidas en la generalización de la cinética de primer orden Damköhler.



Generalización para la cinética no lineal.

Tabla E.6 Efectos estandarizados de gráficos de Pareto obtenidos para diversas variables de respuesta en la cinética no lineal. Los valores en azul y rojo indican los mayores efectos positivos y negativos respectivamente de cada escenario de operación sobre las variables de respuesta.

Variable Respuesta	ΔT axial CC	ΔT axial CP	ΔT radial CC	ΔT radial CP	T salida	ΔX axial CC	ΔX axial CP	ΔX radial CC	ΔX radial CP	X salida
<i>Pe de Balance de Masa</i>										
<i>Calor de Reacción</i>	-2,5	-2,1	-3,7	-3,2	-3,9	-3,9	-3,6	-3,9	-3,5	-3,8
<i>Conductividad Térmica de Sustrato</i>	3,3	3,6	*	*	*	*	*	*	*	*
<i>Pe Masa</i>	*	*	*	*	*	*	*	2,2	*	*
<i>Densidad de celda</i>	2,6	3,2	*	*	*	*	*	*	*	*
<i>Pe de Balance de Energía</i>										
<i>Calor de Reacción</i>	-7,4	-7,1	*	*	-7,3	-9,1	-9,2	-3,9	-3,6	-9,5
<i>Conductividad Térmica de Sustrato</i>	6,4	6,5	*	*	*	*	*	*	*	*
<i>Pe de Energía</i>	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
<i>Densidad de celda</i>	*	*	*	*	-5,4	-2,6	*	-4	-3,8	*
<i>Damköhler</i>										
<i>Calor de Reacción</i>	-6,8	-6,3	-2,9	-2,3	-4,6	*	*	-3,5	-3,1	*
<i>Conductividad Térmica de Sustrato</i>	3,8	3,9	*	*	2,4	*	*	*	*	*
<i>Da</i>	*	*	*	*	*	4,5	4,5	-3,1	-3	4,5
<i>Densidad de celda</i>	*	*	*	*	-4,3	-2,7	-2,7	-2,8	-2,5	-2,7

* No es estadísticamente significativo.

Figura E.6 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) T_{Salida} , (b) ΔT_{Axial} Canal de la Pared, (c) X_{Salida} y (d) ΔX_{Radial} Canal Central obtenidas en la generalización mediante el número de Pe de balance de masa para la cinética no lineal.

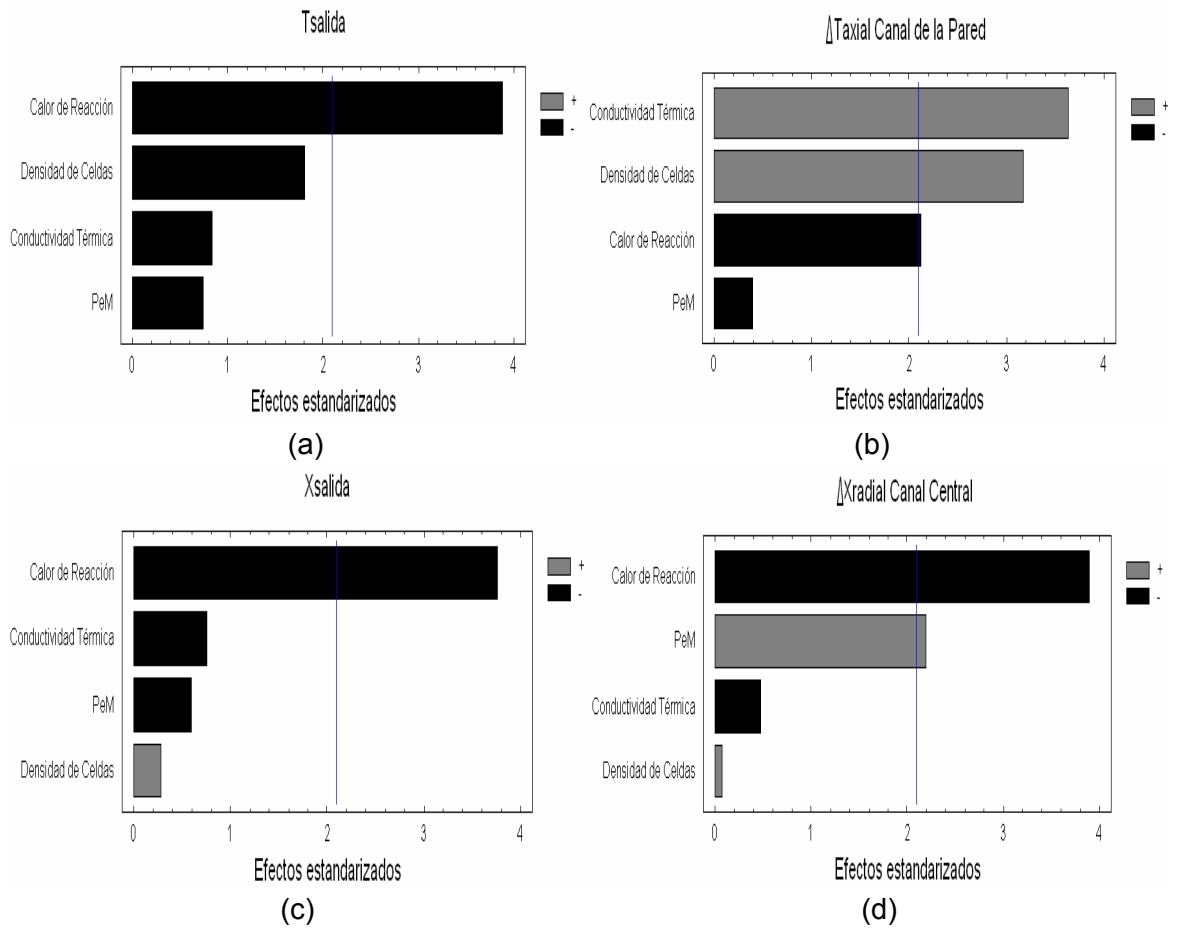


Figura E.7 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) T_{Salida} , (b) ΔT_{Axial} Canal de la Pared, (c) X_{Salida} y (d) ΔX_{Axial} Canal Central obtenidas en la generalización mediante el número de Pe de balance de energía para la cinética no lineal.

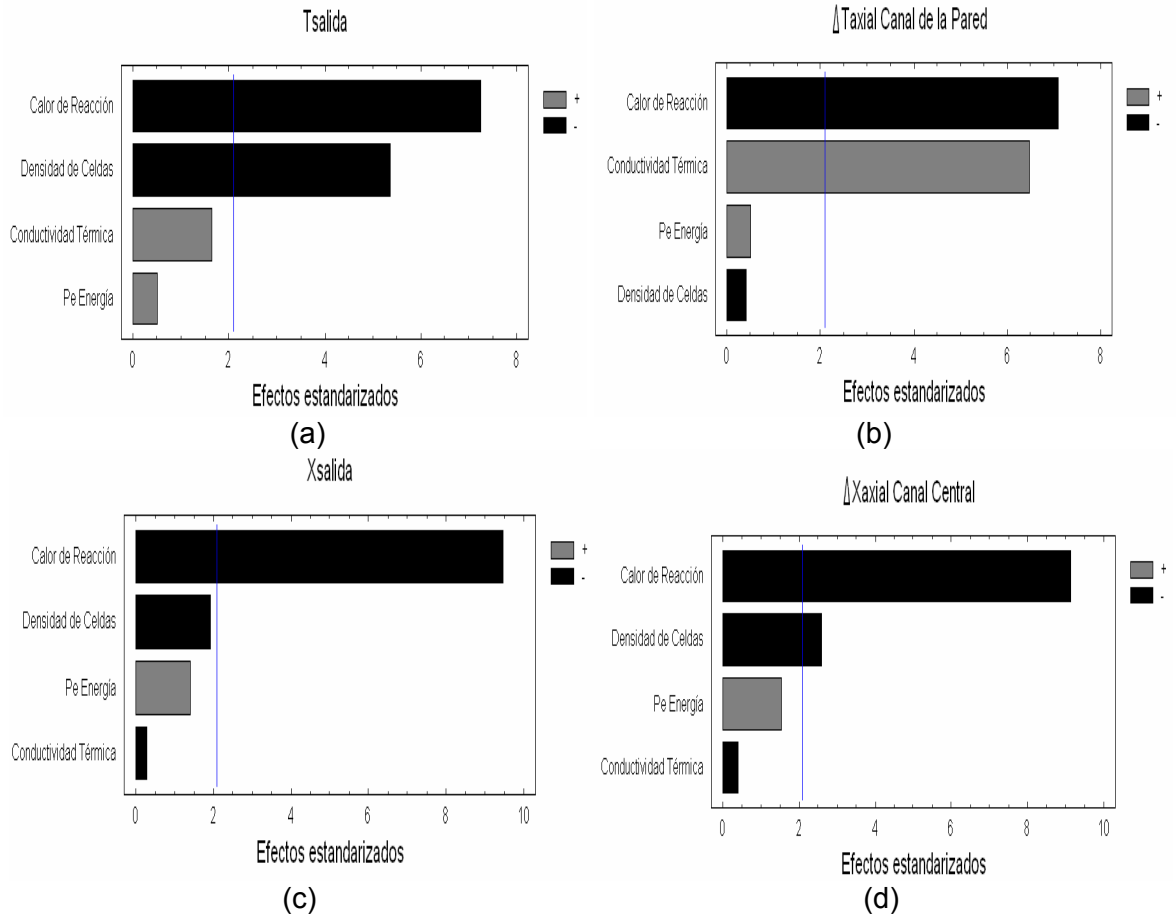


Figura E.8 Gráficos de Pareto estandarizados para las variables de respuesta: (a) T_{Salida} , (b) ΔT_{Axial} Canal de la Pared, (c) X_{Salida} y (d) ΔX_{Axial} Canal Central obtenidas en la generalización mediante el número de Damköhler para la cinética no lineal.

