

Evaluación del comportamiento bidimensional de un reactor de lecho fijo para la síntesis de dimetileter

Héctor Suárez^{1*} y César García²

¹Posgrado de Ingeniería. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

²Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela

Autor de correspondencia: hector.suarez@gmail.com

Recibido: 04-04-2017

Aceptado: 19-09-2017

Resumen

El reactor para el proceso KOGAS de producción de DME ha sido simulado mediante el modelo heterogéneo en investigaciones recientes. Se plantea su simulación mediante los modelos de flujo pistón, empleando Aspen Plus™ V8.8, y el modelo pseudo-homogéneo, empleando colocación ortogonal. Este último sugiere la presencia de un punto caliente hacia la posición axial 0,7 y el centro del reactor, donde la temperatura superaría los 355 °C. Se obtuvo un acercamiento a los valores experimentales de $\pm 6,5^{\circ}\text{C}$ para la posición radial 0,533 en todo el rango axial. El modelo de flujo pistón no provee una solución aceptable. Para los perfiles de concentración, ambos modelos presentan soluciones similares en el punto de salida del reactor, donde el modelo de flujo pistón presentó valores más cercanos a los experimentales. Las concentraciones de los productos encontradas son considerablemente superiores a los valores experimentales. Estas discrepancias se atribuyen a que los modelos empleados no consideran las limitaciones a la transferencia de calor y masa entre la fase fluida y el lecho catalítico. Se observó una influencia importante de la dispersión radial en el perfil de temperatura, no así en el de concentración. La dispersión axial demostró tener un efecto despreciable en ambos perfiles.

Palabras clave: DME, colocación ortogonal, modelo de flujo pistón, modelo pseudo-homogéneo.

Two-dimensional behaviour of a fixed bed reactor for dimethyl ether production

Abstract

KOGAS has develop a one-step process for DME production which has been simulated using a heterogeneous model. In this work the reactor is simulated using a plug flow model, by means of Aspen Plus™ V8.8, and pseudo-homogeneous model, by means of orthogonal collocation. Pseudo-homogeneous model suggests the existence of a hot-spot around axial position 0,7 and reactor centre on radial direction. Temperature on this point would be above 355 °C. A deviation of $\pm 6,5^{\circ}\text{C}$ was obtained at dimensionless radial position 0,5333 for all axial range. Plug flow model does not provide an acceptable approximation. Both models provide similar solutions for concentration profiles, nevertheless, plug flow model showed better agreement with experimental data. Simulated concentrations show higher values compared with experimental results. Such values are due to the fact that considered models does not take into account heat and mass transfer limitations between bulk fluid phase and catalyst particles. Radial dispersion has an important influence in temperature profiles, contrary to concentration profiles where is almost negligible. Axial dispersion had a negligible effect in both temperature and concentration profiles.

Key words: DME, orthogonal collocation, plug flow model, pseudo-homogeneous model.

Introducción

El Dimetil Éter (DME) es el más simple de los éteres, su fórmula química es CH_3OCH_3 . Sus propiedades físicas son similares a las del LPG. Puede ser producido a partir de una gran variedad de materias primas como: gas natural, petróleo crudo, carbón y biomasa [1,2,3,5].

El DME promete ser un excelente y eficiente combustible alternativo para uso en motores a diésel, con combustión prácticamente libre de humo, por lo que las investigaciones relacionadas a su producción y aplicaciones se encuentran en auge [1,2,3,4,5].

En la actualidad, la empresa KOGAS desarrolla un proceso para la producción de DME en una etapa, el cual ha sido probado en diferentes escalas de planta piloto [2]. El presente trabajo, se basa en la simulación del reactor para la síntesis de DME de una de esas plantas piloto con capacidad para 100 kg/día inaugurada en 2003.

Los autores Song et al. [5], abordaron la simulación del reactor de la planta piloto mediante el modelo heterogéneo, el cual presenta un muy buen grado de confiabilidad de acuerdo a los datos experimentales reportados para dicho sistema. Sin embargo, dicho modelo no toma en cuenta la dispersión radial, por lo que su capacidad para predecir la formación de puntos calientes está limitada, siendo este un factor altamente importante dado lo exotérmico de las reacciones llevadas a cabo.

En este trabajo se plantea la simulación de dicho reactor mediante el modelo de flujo pistón, siendo este el más sencillo disponible, empleando el simulador comercial Aspen Plus™ V8.8, y el modelo pseudo-homogéneo bidireccional, aplicando los métodos de colocación ortogonal y Runge – Kutta de 4º orden.

El método de colocación ortogonal es empleado para aproximar los términos de la dispersión radial en la forma de ecuaciones algebraicas. Una vez el método de colocación es aplicado, el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (modelo pseudo-homogéneo) se convierte en uno de ecuaciones diferenciales ordinarias, que es resuelto por un método de integración numérica, en este caso Runge – Kutta de 4º orden.

Se validó la aplicabilidad de los modelos de flujo pistón y pseudo-homogéneo, de fácil y moderada complejidad, con respecto a los datos experimentales disponibles y la simulación realizada empleando el modelo heterogéneo por Song et al. [5], mucho más complicado desde el punto de vista matemático y del esfuerzo de programación.

Metodología

Sobre el reactor para la síntesis de DME

El DME es producido a partir de gas de síntesis, el cual posee la composición mostrada en la Tabla 1. El reactor de síntesis de DME de KOGAS, consiste en un sistema de tubos y carcasa; en los tubos se encuentra el lecho empacado con un catalizador bifuncional propiedad de KOGAS ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y por la carcasa fluye agua en su punto de ebullición como refrigerante. El esquema de flujo de este reactor es mostrado en la Figura 1 y en la Tabla 2 se muestran las características generales del reactor.

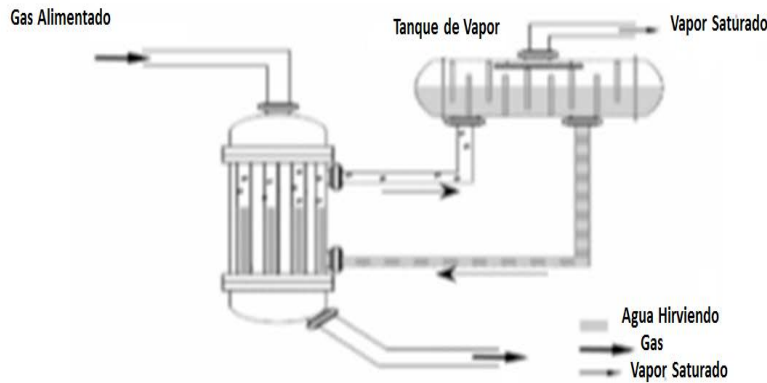


Figura 1. Diagrama de flujo del reactor de DME

Fuente: Song y col. [5]

Tabla 1. Condiciones base del reactor planta piloto

Componente / Condición	Composición
Hidrógeno (H ₂)	58,9
Monóxido de carbono (CO)	39,1
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,2
Agua (H ₂ O)	1,57
Metanol (CH ₃ OH)	0
Dimetil éter (CH ₃ OCH ₃)	0
Metano (CH ₄)	0,25
Presión (kPa)	5000
Temperatura de entrada (°C)	220
Flujo (GHSV)	2000 h ⁻¹
Temperatura del agua de enfriamiento (°C)	215

Fuente: Song y col. [5]

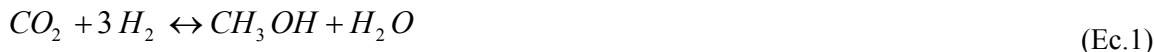
Tabla 2. Características del reactor planta piloto y el catalizador

Componente	Propiedad	Valor
Catalizador	Densidad (kg/m ³)	1783,5
	Porosidad	45,53
	Masa (kg)	7,85
	Diámetro de partícula (m)	0,006
Reactor	Diámetro de tubo (m)	0,03
	Longitud (m)	1,6
	Número de Tubos	7

Fuente: Song y col. [5]

Reacciones Químicas

Para la síntesis del DME se considera la ocurrencia de tres reacciones químicas en simultáneo, a saber, síntesis de metanol (MS) y desplazamiento con vapor inversa (RGWS) (ambas reacciones son consideradas en conjunto como la síntesis de metanol) y la deshidratación de metanol o síntesis de DME (MD). Las mismas ocurren de la siguiente manera:



Las dos primeras responden las ecuaciones cinéticas propuestas por Vanden Bussche y Froment [6], mientras que la MD concuerda con la desarrollada Bercic y Levec [7] (Ver Tabla 3). En la Tabla 4 se presentan los parámetros cinéticos correspondientes de acuerdo con las modificaciones realizadas por Song y col. [5] y convertidas al SI.

Tabla 3. Ecuaciones cinéticas

Reacción	*F. C.	Fuerza impulsora	Expresión de adsorción
Síntesis de Metanol (MS)	K_1	$p_{H_2} p_{CO_2} / 1^{10} - \frac{1}{K_{eqm_1}} \left(\frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{p_{H_2}^2} \right)$	$\left(1 + K_2 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + K_3 \sqrt{p_{H_2}} + K_4 p_{H_2O} \right)^3$
Desplazamiento con Vapor (RWGS)	K_5	$p_{CO_2} / 100.000 - \frac{K_{eqm_2}}{100.000} \left(\frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)$	$\left(1 + K_2 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + K_3 \sqrt{p_{H_2}} + K_4 p_{H_2O} \right)$
Deshidratación de Metanol (MD)	K_6	$K_{CH_3OH}^2 C_{CH_3OH}^2 - \frac{K_{CH_3OH}^2}{K_{eqm_3}} (C_{H_2O} C_{DME})$	$\left(1 + 2 \sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O} C_{H_2O} \right)^4$

* Factor Cinético

Tabla 4. Constantes cinéticas, de adsorción y equilibrio

Constante	A	B ⁽¹⁾	Unidades	Constante	A	B ⁽¹⁾	Unidades
k_1	0,00165	-36.696	$\frac{kmol}{kg \ s \ Pa^2}$	K_6	1,03E+07	105.000	$\frac{kmol}{kg \ s}$
K_2	3.610	0	-	K_{H_2O}	0,084	41.100	m ³ /kmol
K_3	0,00117	17.197	Pa ^{-1/2}	K_{eqm1}	-10,592	3.066	-
K_4	7,14E-16	124.119	1/Pa	$1/K_{eqm2}$	2,029	2.073	-
k_5	1,09E+09	94.765	$\frac{kmol}{kg \ s \ Pa}$	K_{eqm3}	-13,92	10.194	-
K_{CH_3OH}	0,00079	70.500	m ³ /kmol	-	-	-	-

Nota: Las constantes de cinéticas y de adsorción se representan de la forma $k_i = A_i e^{B_i/(RT)}$. Las constantes de equilibrio son de la forma $\log(K_{(eqm_i)}) = A + B/T$, donde a = 1 o -1.

(1): constantes cinéticas y de adsorción expresadas en kJ/kmol, para las constantes de equilibrio en K.

Modelo de Flujo Pistón

Para la simulación del reactor de síntesis de DME se realizaron las siguientes consideraciones: a) estado estacionario, b) velocidad de flujo constante a lo largo del reactor c) las propiedades físicas y químicas de la mezcla de componentes varían con la temperatura y la composición, las mismas son determinadas mediante la ecuación de estado de Peng Robinson, d) la caída de presión a través del reactor es descrita por la Ecuación de Ergun y, e) se considera una temperatura constante de 215°C [5] para el medio de enfriamiento.

El uso del modelo de flujo pistón en Aspen Plus™ V8.8 reduce la simulación a tres pasos: a) conversión de las ecuaciones cinéticas al modelo LHHW, b) cálculo del coeficiente global de transferencia de calor y, c) introducción de las dimensiones del reactor y el catalizador. A continuación, se detallan cada uno de estos pasos.

Cinética LHHW

El simulador Aspen Plus™ permite el uso de ecuaciones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson generalizadas según las ecuaciones mostradas en la Tabla 5 [8]:

Tabla 5. Expresión de velocidad de reacción del tipo LHHW en Aspen Plus™

Velocidad de reacción	$r = \frac{(factor\ cinético) \times (fuerza\ impulsora)}{(adsorción)}$	(Ec. 4)
Factor cinético	$kT^n e^{\frac{-E}{RT}}$	(Ec. 5)
Fuerza impulsora	$K_1 \prod C_i^v - K_2 \prod C_j^v$	(Ec. 6)
Expresión de adsorción	$\left(\sum K_i \prod C_j^v \right)^m$	(Ec. 7)
Constantes de adsorción/equilibrio	$\ln(K_i) = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln(T) + D_i T$	(Ec. 8)

La concentración de los componentes puede ser expresada, según la elección del usuario, en cualquier de las siguientes bases: molaridad (kmol/m³), molalidad (gmol/kg H₂O), fracción molar, fracción másica, presión parcial (N/m² o Pa), concentración másica (kg/m³) [8].

Coefficiente global de transferencia de calor

El cálculo del coeficiente global de transferencia de calor se realizó de acuerdo con el procedimiento desarrollado por Kunii y Levenspiel [9] de la siguiente manera:

$$U_0 = \frac{1}{\frac{1}{h_i} \left(\frac{D_o}{D_i} \right) + \frac{x_w}{k_m} \left(\frac{D_o}{D_L} \right) + \frac{1}{h_o} + \frac{D_o}{D_{ti}} \frac{1}{h_{di}} + \frac{1}{h_{do}}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde,

U₀: coeficiente global de transferencia de calor.

h_i, h_o: coeficientes convectivos de transferencia de calor del interior y exterior de los tubos, “i” y “o”, respectivamente.

D_{ti} , D_o : diámetro interno y externo de los tubos.

x_w : espesor de la pared de los tubos.

k_m : conductividad térmica de la pared.

D_L : diámetro equivalente de los tubos.

h_{di} , h_{do} : coeficiente de ensuciamiento del interior y exterior de los tubos, “di” para el interior y “do” para el exterior.

Para el presente estudio, se despreció el efecto de la resistencia a la transferencia de calor por efectos del ensuciamiento interior y exterior de los tubos.

Dimensiones del reactor y propiedades el catalizador

Por último, la simulación del reactor empleando Aspen PlusTM requiere que sean introducidas las dimensiones del reactor y del catalizador como se muestran en la Tabla 2. Adicional a esto, se debe seleccionar la correlación a emplear para el cálculo de la caída de presión en los tubos, en este caso la Ecuación de Ergun.

Modelo Pseudo-homogéneo

El modelo pseudo-homogéneo fue analizado de acuerdo con dos aproximaciones: a) considerando solo el efecto de la dispersión radial y, b) considerando el efecto de la dispersión radial y axial simultáneamente.

En ambos casos se consideraron las siguientes suposiciones: a) estado estacionario, b) en la entrada del reactor ($\hat{z} = 0$) no existen perfiles de concentración ni temperatura, es decir, la corriente de entrada está bien mezclada; c) propiedades constantes a lo largo del reactor, d) perfil de velocidad tipo pistón a lo largo del reactor, es decir, $v_z(z,r) = u_0 = \text{cte.}$; e) presión constante a lo largo del reactor, es decir $\Delta P = 0$ y, f) la transferencia de calor hacia las paredes del reactor se describe considerando una temperatura constante de 215 °C [5] en la pared exterior de los tubos.

El sistema de ecuaciones global que define el modelo pseudo-homogéneo es expresado según se muestra en las Tablas 6 y 7 [10]:

Tabla 6. Expresión general del modelo pseudo-homogéneo bidireccional.

Balance de Masa	$-D_{eff_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_A + v_z \frac{\partial}{\partial z} C_A = D_{eff_r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} C_A \right) + \rho_B r_A$	(Ec. 10)
Balance de Energía	$-k_{eff_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T + \rho_g C_{p_g} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = k_{eff_r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_B \sum_r (\ddot{A}H_R)_r r_r$	(Ec. 11)

Tabla 7. Condiciones de borde del modelo pseudo-homogéneo

Balance de masa	Balance energía
$\frac{\partial}{\partial r} C_A (r, 0) = 0$	$\frac{\partial}{\partial r} T (r, 0) = 0$
$C_A (r, 0) = C_A^0$	$T (r, 0) = T_0$
$\frac{\partial}{\partial r} C_A (R, z) = 0$	$-k_{eff,r} \frac{\partial}{\partial r} T (R, z) = h_w (T - T_w)$
$-D_{eff,z} \frac{\partial}{\partial z} C_A (r, 0) = 0$	$-k_{eff,z} \frac{\partial}{\partial z} T (r, 0) = 0$

La aplicación de este modelo puede ser resumida de la siguiente forma: a) adimensionalización de las ecuaciones, b) aplicación del método de colocación ortogonal, c) cálculo de los coeficientes de transporte y d) aproximación numérica de las ecuaciones. A continuación, se describen los primeros tres ítems de la lista. La aproximación numérica de las ecuaciones fue realizada aplicando el método de Runge – Kutta de 4^{to} orden, el cual es bien conocido.

Expresión adimensional del modelo pseudo-homogéneo

A fin de facilitar el manejo de la información y dar sentido a los puntos de colocación (que están comprendidos entre 0 y 1) se procedió a definir el modelo matemático descrito en las Tablas 6 y 7 con las variables mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8. Variables adimensionales

Ejes		Variables	
Axial	$\hat{z} = \frac{z}{L}$	Concentración	$x_c = \frac{C_A}{C_t}$
Radial	$\hat{r} = \frac{r}{R}$	Temperatura	$\theta = \frac{T - T_0}{T_0 - T_w}$

De tal forma que el modelo puede ser expresado como:

- Considerando solo la dispersión radial:

Tabla 9. Expresión adimensional del modelo pseudo-homogéneo con solo dispersión radial

Balance de masa	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} x_c = \alpha_{1,r} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} x_c \right) + \beta_{1,r} \sum_r v_c r_r$	(Ec. 12)
Balance de energía	$\frac{\partial \theta}{\partial \hat{z}} = \alpha_{2,r} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial \theta}{\partial \hat{r}} \right) + \beta_{2,r} \sum_r (\dot{A}H_R)_r r_r$	(Ec. 13)

Tabla 10. Parámetros adimensionales para el modelo con solo dispersión radial

Balance de masa		Balance de energía	
$\alpha_{1,r}$	$\left(\frac{Ld_p}{R^2}\right) Pe_{m_r}$	$\alpha_{2,r}$	$\left(\frac{Ld_p}{R^2}\right) Pe_{h_r}$
$\beta_{1,r}$	$\left(\frac{\rho_p (1-\varepsilon)L}{C_t v_z}\right)$	$\beta_{2,r}$	$\frac{\rho_p (1-\varepsilon)L}{(T_0 - T_w) \rho_g C_{p_g} v_z}$

Tabla 11. Condiciones de borde para el modelo con solo dispersión radial adimensional

Balance de masa	Balance de energía
$\frac{\partial}{\partial \hat{r}} x_c(\hat{r}, 0) = 0$	$\frac{\partial}{\partial \hat{r}} \theta(\hat{r}, 0) = 0$
$x_c(\hat{r}, 0) = x_c^0$	$\theta(\hat{r}, 0) = 0$
$\frac{\partial}{\partial \hat{r}} x_c(1, \hat{z}) = 0$	$-\frac{\partial}{\partial \hat{r}} \theta(1, \hat{z}) = Bi_r (\theta + 1)$
$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} x_c(\hat{r}, 0) = 0$	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} \theta(\hat{r}, 0) = 0$

- Considerando la dispersión radial y axial:

Tabla 12. Expresión adimensional del modelo pseudo-homogéneo bidireccional

Balance de Masa	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} V_2 = \gamma_{1,z} V_2 - \alpha_{1,z} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} V_1 \right) - \beta_{1,z} \sum_r \nu_c r_r$	(Ec. 14)
	$V_2 = \frac{\partial}{\partial \hat{z}} V_1$	(Ec. 15)
Balance de Energía	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} U_2 = \gamma_{2,z} U_2 - \alpha_{2,z} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} U_1 \right) - \beta_{2,z} \sum_r (\dot{A}H_R)_r r_r$	(Ec. 16)
	$U_2 = \frac{\partial}{\partial \hat{z}} U_1$	(Ec. 17)

Tabla 13. Variables del modelo con dispersión radial y axial

Balance de masa		Balance de energía	
V_1	x_c	U_1	θ
V_2	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} x_c$	U_2	$\frac{\partial \theta}{\partial \hat{z}}$

Tabla 14. Parámetros adimensionales para el modelo con dispersión radial y axial

Balance de masa		Balance de energía	
$\gamma_{1,z}$	$\frac{L}{d_p} Pe_{m_z}$	$\gamma_{2,z}$	$\frac{L}{d_p} Pe_{h_z}$
$\alpha_{1,z}$	$\frac{L^2}{R^2} \frac{Pe_{m_z}}{Pe_{m_r}}$	$\alpha_{2,z}$	$\frac{L^2}{R^2} \frac{Pe_{h_z}}{Pe_{h_r}}$
$\beta_{1,z}$	$\left(\frac{\rho_p (1-\varepsilon) L^2 Pe_{m_z}}{C_t v_z d_p} \right)$	$\beta_{2,z}$	$\left(\frac{\rho_p (1-\varepsilon) L^2 Pe_{h_z}}{(T_0 - T_w) \rho_g C_{p_g} v_z d_p} \right)$

Tabla 15. Condiciones de borde para el modelo con dispersión radial y axial adimensional

Balance de masa	Balance de energía
$\frac{\partial}{\partial \hat{r}} V_1(\hat{r}, 0) = 0$	$\frac{\partial}{\partial \hat{r}} U_1(\hat{r}, 0) = 0$
$V_1(\hat{r}, 0) = V_1^0$	$U_1(\hat{r}, 0) = 0$
$\frac{\partial}{\partial \hat{r}} V_1(1, \hat{z}) = 0$	$-\frac{\partial}{\partial \hat{r}} U_1(1, \hat{z}) = Bi_r (U_1 + 1)$
$V_2(\hat{r}, 0) = 0$	$U_2(\hat{r}, 0) = 0$

Aplicación del método de colocación ortogonal

El método de colocación ortogonal permitió aproximar los términos de dispersión radial en forma de ecuaciones algebraicas con coeficientes variables, dependientes del orden de aproximación/número de puntos de colocación empleados, la geometría estudiada y un factor pesante. El modelo pseudo-homogéneo fue transformado desde un sistema de PDE en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de acuerdo con el procedimiento descrito para una solución asimétrica detallado por García [11].

El análisis por colocación ortogonal fue realizado para el modelo que considera solo la dispersión radial para tres órdenes de aproximación, N = 1, 2 y 4. Por su parte, para el modelo con dispersión radial y axial se analizó solo para N = 1. En la Tabla 16 se presentan los puntos de colocación estudiados.

Tabla 16. Puntos de colocación ortogonal hasta N = 4

N	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄
1	0,5333	-	-	-
2	0,3012	0,7377	-	-
4	0,1252	0,3724	0,6559	0,888

Una vez aplicado el método, el modelo pseudo-homogéneo es representado de la siguiente manera:

- Considerando solo la dispersión radial:

Tabla 17. Modelo pseudo-homógeno radial en términos de colocación ortogonal

Balance de masa	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} (x_c)_j = \alpha_{1,r} \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} (x_c)_i + \beta_{1,r} \sum_r v_c r_r$	(Ec. 18)
Balance de energía	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} \theta_j = \alpha_{2,r} \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} (\theta)_i + \beta_{2,r} \sum_r (\ddot{A}H_R)_r r_r$	(Ec. 19)

Tabla 18. Condiciones de borde para el modelo con dispersión radial en términos de colocación ortogonal

Balance de masa	Balance de energía
$\sum_i A_{1i} (x_c)_i = 0$	$\sum_i A_{1i} (\theta)_i = 0$
$(x_c)_j (0) = x_c^0$	$(\theta)_j (0) = 0$
$\sum_i A_{(N+2)i} (x_c)_i = 0$	$-\sum_i A_{(N+2)i} (\theta)_i = Bi_r (\theta_{N+2} + 1)$
$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} (x_c)_j (0) = 0$	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} (\theta)_j (0) = 0$

- Considerando la dispersión radial y axial:

Tabla 19. Modelo pseudo-homógeno bidireccional en términos de colocación ortogonal

Balance de masa	$\frac{\partial}{\partial z} V_2 = \gamma_{1,z} V_2 - \alpha_{1,z} \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} (V_1)_i - \beta_{1,z} \sum_r v_c r_r$	(Ec. 20)
	$V_2 = \frac{\partial}{\partial \hat{z}} V_1$	(Ec. 21)
Balance de energía	$\frac{\partial}{\partial \hat{z}} U_2 = \gamma_{2,z} U_2 - \alpha_{2,z} \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} (U_1)_i - \beta_{2,z} \sum_r (\ddot{A}H_R)_r r_r$	(Ec. 22)
	$U_2 = \frac{\partial}{\partial \hat{z}} U_1$	(Ec.23)

Tabla 20. Condiciones de borde para el modelo con dispersión radial y axial en términos de colocación ortogonal

Balance de Masa	Balance de Energía
$\sum_i A_{1i} (V_1)_i = 0$	$\sum_i A_{1i} (U_1)_i = 0$
$(V_1)_j (0) = V_1^0$	$(U_1)_j (0) = 0$
$\sum_i A_{(N+2)i} (V_1)_i = 0$	$-\sum_i A_{(N+2)i} (U_1)_i = Bi_r (U_{1N+2} + 1)$
$\frac{\partial}{\partial z} (V_1)_j (0) = 0$	$\frac{\partial}{\partial z} (U_1)_j (0) = 0$

Donde,

A_{ij} : Coeficientes de la matriz de colocación para la primera derivada.

B_{ij} : Coeficientes de la matriz de colocación para la segunda derivada.

Estimación de los coeficientes de transporte

En el modelo pseudo-homogéneo, la estimación del efecto tanto de la dispersión radial como axial, viene dado mediante el uso de parámetros efectivos de transferencia de calor y masa, a saber, conductividad térmica y coeficiente de dispersión. Se detallan las correlaciones empleadas para dichos cálculos.

- Conductividad térmica:

Fue calculada empleando el procedimiento desarrollado por Dixon y Cresswell [12] en términos del número de Péclet.

Tabla 21. Expresiones para la determinación de las conductividades térmicas efectivas

Dirección radial	$\frac{1}{Pe_{hr}} = \frac{1}{Pe_{RF}} + \frac{(k_{rs} / k_g)}{Re Pr} \left\{ \frac{[(Bi_f + 4) / Bi_f]}{(8 / N_s) + [(Bi_s + 4) / Bi_s]} \right\}$	(Ec. 24)
Dirección axial	$\frac{1}{Pe_{hz}} = \frac{1}{Pe_{AF}} + \frac{k_{as} / k_g}{Re Pr \left[1 + \frac{1}{N_s} \left(\frac{8 Bi_s}{Bi_s + 4} \right) \right]^2}$	(Ec. 25)

Donde,

Pe_{RF} : número de Péclet radial para la fase fluida.

k_{rs} : conductividad radial del sólido.

Bi_f : número de Biot para la fase fluida.

Bi_s : número de Biot para la fase sólida.

N_s : número de transferencia de calor en la interface (fluido – sólido).

Pe_{AF} : número de Péclet axial para la fase fluida.

k_{as} : conductividad axial del sólido.

- Coeficiente de dispersión:

Las difusividades efectivas para las direcciones radial y axial fueron calculadas de acuerdo con las correlaciones desarrolladas por Bauer y Schluender [13] y Foumeny y col. [14], respectivamente.

Tabla 22. Expresiones para la determinación de las difusividades efectivas

Dirección radial	$Pe_{m_r} = \frac{8 \left[2 - \left(1 - 2 d_p / d_t \right)^2 \right]}{1,15}$	(Ec. 26)
Dirección axial	$\frac{1}{Pe_{m,i_z}} = \frac{0,72}{Re_p Sc_i} + \frac{0,53}{\left(1 + \frac{9}{Re_p Sc_i} \right)}$	(Ec. 27)

Donde,

d_p : diámetro de las partículas de catalizador.

d_t : diámetro de los tubos del reactor.

Re_p : número de Reynolds en las partículas de catalizador.

Sc_i : número de Schmidt del componente "i".

Para la estimación del número de Schmidt se emplearon coeficientes de difusión estimados a partir de la correlación de Fuller y col. [15] y la difusividad pseudo-binaria de acuerdo con la Ecuación 28.

$$D_i = (1 - y_i) \left(\sum_j \frac{y_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (\text{Ec. 28})$$

Resultados

En la Tabla 23 se presentan los valores determinados para los parámetros principales del modelo.

Tabla 23. Valores calculados de los parámetros del modelo

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$\alpha_{1,r}$	3,7398	$\alpha_{2,z}$	2.290,3489
$\beta_{1,r}$	1.464,0799	$\beta_{2,z}$	-5.210,4042
$\alpha_{2,r}$	4,2938	Bi	4,8848
$\beta_{2,r}$	9,7681	U_0	699,3222 [W/m ² K]
$\gamma_{1,z}$	513,2618	Pe_{h_r}	9,9369
$\alpha_{1,z}$	1.919,5157	Pe_{h_z}	2,0003
$\beta_{1,z}$	751.456,2865	Pe_{m_r}	11,4087
$\gamma_{2,z}$	533,4124	Pe_{m,i_z}	1,9247

Perfil de Temperatura

En la Figura 2 se muestran los perfiles obtenidos a partir de las simulaciones con el modelo de flujo pistón, el modelo pseudo-homogéneo (en los puntos extremos y central), el modelo heterogéneo (desarrollado por Song y col. [5]) y los datos experimentales de la planta piloto de KOGAS [5].

Cabe destacar que, en lo sucesivo, y a menos que se indique lo contrario, se señalarán los perfiles obtenidos mediante el modelo pseudo-homogéneo, mediante las posiciones radiales en los que fueron obtenidos (Ej.: $r = 0,5333$). Asimismo, los valores experimentales son representados como el promedio de ocho corridas de la planta piloto [5].

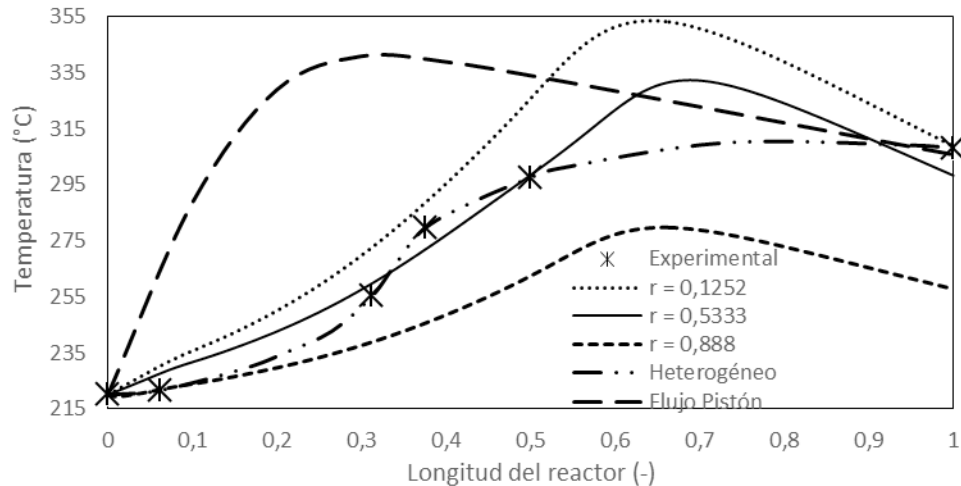


Figura 2. Perfil de Temperatura del reactor

Como puede observarse en la Figura 2, el modelo de flujo pistón no es capaz de predecir el comportamiento interno del reactor, indicando un máximo en la temperatura hacia la posición axial 0,3. Por su parte, el modelo pseudo-homogéneo si muestra concordancia con los datos experimentales y sugiere la existencia de un punto caliente hacia la posición axial 0,7, donde la temperatura superaría los 355°C hacia posición radial 0. De igual manera, se puede observar un efecto importante de la dispersión radial en la temperatura del reactor. En la Tabla 24 se muestra la raíz del cuadrado de la desviación media (RMSD) para cada perfil radial analizado.

Tabla 24. Desviación de los perfiles de temperatura respecto a los datos experimentales

Posición radial	$r = 0,1252$	$r = 0,3012$	$r = 0,3724$	$r = 0,5333$	$r = 0,6559$	$r = 0,7377$	$r = 0,888$
RMSD	$\pm 15,92$ °C	$\pm 11,74$ °C	$\pm 10,68$ °C	$\pm 6,51$ °C	$\pm 16,18$ °C	$\pm 20,16$ °C	$\pm 32,18$ °C

La desviación mínima se encontró hacia la posición radial intermedia 0,5333, mientras que hacia los extremos la desviación fue ligeramente mayor. Esto es atribuido, al hecho de que, para la estimación de los coeficientes de transporte, solo se consideró como mecanismo de transferencia de calor, la conducción térmica (ver Tabla 21).

En la Figura 3 se muestra el efecto de la dispersión axial en el perfil de temperatura del reactor, el cual demostró ser insignificante para la posición radial media 0,5333.

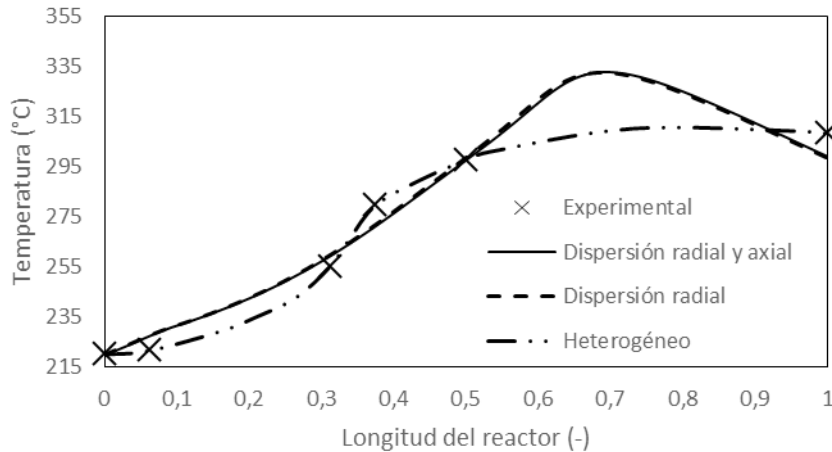


Figura 3. Efecto de la dispersión axial en el perfil de temperatura

Como consideración final al análisis del perfil de temperatura, cabe destacar, que el modelo heterogéneo predice valores en el rango de $\pm 8.8^{\circ}\text{C}$ [5], tal nivel de exactitud se debe a que el mecanismo de transferencia de calor considerado en este modelo fue la convección.

Perfil de Concentración

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos en los perfiles de concentración para los modelos de flujo pistón y pseudo-homogéneo bidireccional considerando solo el efecto de la dispersión radial en la posición 0,5333. En las Figuras 5 y 6 se muestra el efecto de la dispersión radial y axial en los perfiles de concentración, respectivamente, para el metanol. En todas las figuras se muestran los datos experimentales para ocho corridas de la planta piloto [5].

Como se observa en la Figura 4 el comportamiento interno que predicen ambos modelos es significativamente diferente, esto atribuido a los efectos de la dispersión, sin embargo, las composiciones en la salida son bastante similares. Cabe destacar que, análogo al perfil de temperatura, los perfiles obtenidos mediante el modelo pseudo-homogéneo coinciden en gran medida con los presentados por Song. et al. [5], cuyos resultados son muy cercanos a los experimentales. Sin embargo, al no existir data en puntos intermedios del reactor ninguno de estos perfiles puede ser corroborado con exactitud.

Por su parte, en las Figuras 5 y 6 se aprecia que los efectos de la dispersión radial y axial son despreciables para el estudio de los perfiles de concentración, aun cuando el efecto radial es comparativamente mucho más cuantificable que el axial.

En la Tabla 25 puede observarse que no existe mayor diferencia entre los resultados provistos por ambos modelos para la salida del reactor, inclusive, el modelo de flujo pistón demostró ser más exacto, sin embargo, ambos modelos proveen resultados dentro del orden de magnitud esperado, lo cual se considera aceptable tomando en cuenta el reducido esfuerzo de programación y cálculo requerido para obtenerlos, en comparación con el modelo heterogéneo.

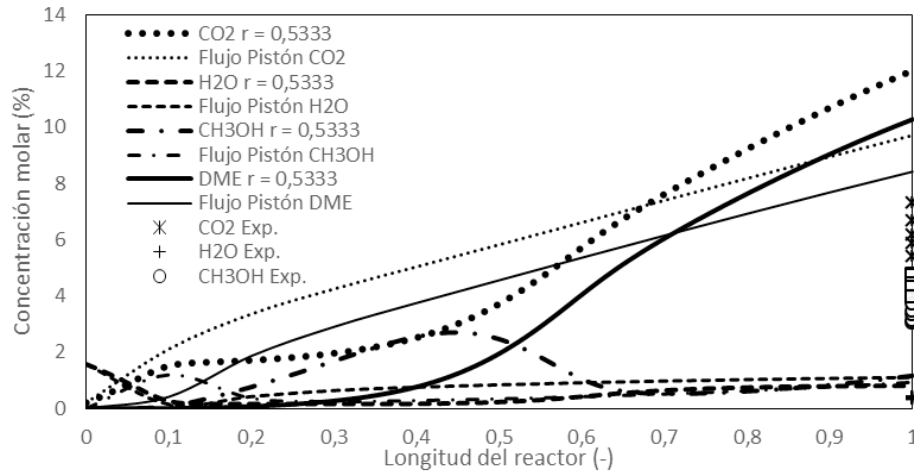


Figura 4. Perfiles de concentración obtenidos mediante los modelos de flujo pistón y pseudo-homogéneo

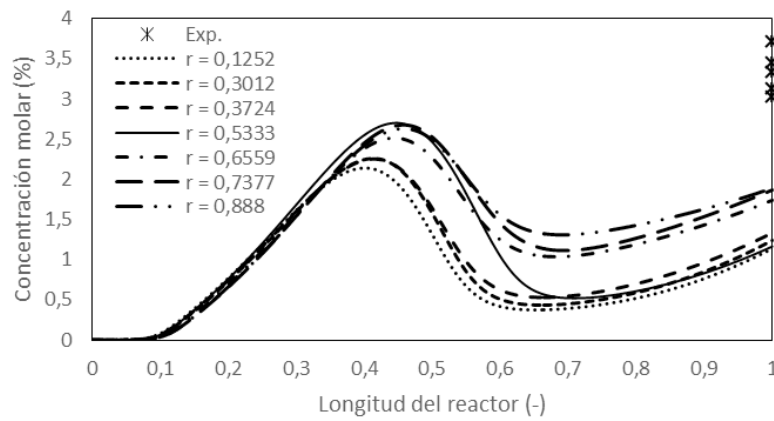


Figura 5. Efecto de la dispersión radial en el perfil de concentración del metanol

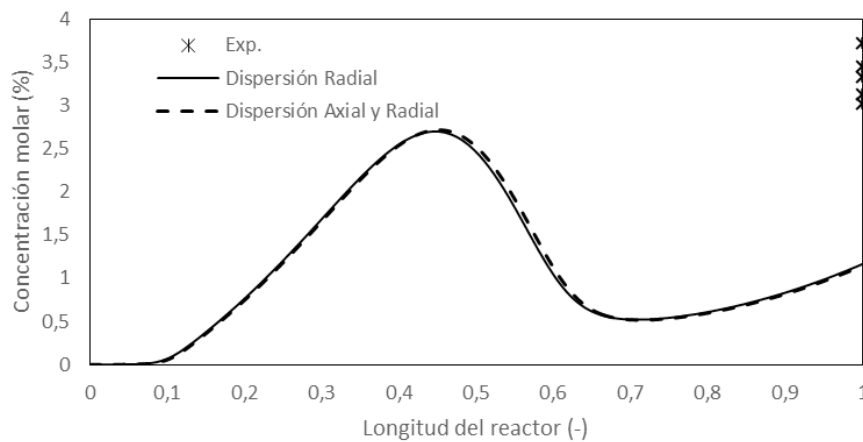


Figura 6. Efecto de la Dispersión axial en el perfil de concentración del metanol
Tabla 25. Desviación media en la predicción de la concentración en la salida del reactor

Compuesto/ Posición-Mo- delo ¹	0,1252	0,3012	0,3724	0,5333	0,6559	0,7377	0,888	G l o - bal	Flujo P i s - tón
H ₂	2,44	2,57	2,50	2,61	2,64	2,82	2,70	2,62	1,88
CO	7,13	7,41	7,18	7,70	7,23	7,53	7,22	7,35	4,63
CO ₂	5,35	5,54	5,37	5,76	5,38	5,58	5,36	5,48	3,48
H ₂ O	0,47	0,45	0,41	0,44	0,32	0,31	0,29	0,39	0,74
CH ₃ OH	2,20	2,10	2,01	2,18	1,61	1,48	1,46	1,89	2,41
DME	5,49	5,64	5,44	5,85	5,35	5,53	5,30	5,52	3,99
CH ₄	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,05

Nota 1: Valores expresados en rango porcentual.

Conclusiones

El modelo pseudo-homogéneo bidireccional predice un perfil de temperatura dentro de la tendencia mostrada por los datos experimentales y el modelo heterogéneo. La desviación con respecto a los datos experimentales, se encuentra en el orden de $\pm 6,5^{\circ}\text{C}$ para la posición radial 0,5333. Asimismo, sugiere la aparición de puntos calientes alrededor de la posición axial 0,7 donde la temperatura podría superar los 355°C poniendo en peligro la estabilidad térmica del catalizador.

El modelo de flujo pistón no predice correctamente el perfil de temperatura en el reactor para la síntesis de DME estudiado.

Tanto el modelo de flujo pistón como el pseudo-homogéneo, muestran la misma tendencia en los perfiles de concentración y proveen resultados dentro del orden de magnitud esperado.

Para el presente caso de estudio no se observó una influencia considerable de la dispersión axial en los perfiles de temperatura ni concentración.

En los perfiles de temperatura el efecto de la dispersión radial es importante, para los perfiles de concentración no representa un factor determinante.

Considerando el menor esfuerzo de manejo matemático y programación, con respecto al modelo heterogéneo, se considera aceptable la solución provista por el modelo pseudo-homogéneo. Para el caso del modelo de flujo pistón los perfiles de concentración son aceptables, no siendo así el de temperatura.

Las discrepancias encontradas en los perfiles de concentración se atribuyen a la influencia de las limitaciones en la transferencia de masa y calor entre la fase fluida y la superficie del catalizador.

Referencias bibliográficas

1. Semelsberger, T., Borup, R., Greene, H (2006). DME as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*. 156, 2, p 497–511.
2. Yoon, E., Han, C. (2009). A Review of Sustainable Energy – Recent Development and Future Prospects of Dimethyl Ether (DME). 10th International Symposium on Process Systems Engineering.
3. Cho, W. y col. (2011). Production of DME from CBM by KOGAS DME Process. *Korean Hydrogen and New Energy Society*. 22, 6, p 925-933.
4. Arcoumanis, C. y col. (2008). The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*. 87, 7, p 1014–1030.

5. Song, D. y col. (2008). Numerical Analysis of a Pilot-Scale Fixed-Bed Reactor for Dimethyl Ether (DME) Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, p 4553–4559.
6. Vanden Bussche, K., Froment, G. (1996). A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Journal of Catalysis* 161, 1–10.
7. Bercic, G., Levec, J. (1992). Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over γ -Al₂O₃ Pellets. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992,31, 1035-1040.
8. Aspen Tech (2016). Aspen Plus V8.8 Help.
9. Kunii, D., Levenspiel, O. (1991). *Fluidization Engineering*. 2da Edición. Butterworth—Heinemann. Series in Chemical Engineering.
10. Jakobsen, H. (2008). *Chemical Reactor Modelling: Multiphase Reactive Flows*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
11. García, C. (2008). *Métodos Aproximados Aplicados a Fenómenos de Transporte*. La Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
12. Dixon, A. y Cresswell, D. (1979). Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds. *AIChE Journal*. Vol. 25, No. 4. p 663 - 676.
13. Bauer, R. y Schluender, E. (1978). Effective Radial Conductivity of Packing in Gas Flow. Part I. Convective Transport Coefficient. *International Chemical Engineering*, 18, p 189-204.
14. Foumeny, E. y col. (1992). Estimation of Dispersion Coefficients in Packed Beds. *Chem. Eng. Technol.* 15. p 168- 181.
15. Fuller, E. y col. (1966). A New Method for Prediction of Binary Gas Phase Diffusion Coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 58. No. 5. p 18 - 27.

