



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



MODELACIÓN CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE FURFURAL A ANHÍDRIDO MALEICO

Por

Gonzalo Esteban Gutiérrez González

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía

Alejandro Karelovic

Profesor Comisión

Teresita Marzialetti

Agosto 2023

Concepción (Chile)

© 2023 Gonzalo Esteban Gutiérrez González

© 2023 Gonzalo Esteban Gutiérrez González

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Resumen

La utilización de la biomasa ha ganado importancia en la producción de energía, combustibles y químicos. Dentro de la amplia gama de químicos derivados de la biomasa lignocelulósica, el furfural es un compuesto clave con amplias aplicaciones en refinerías, industria del plástico, farmacéutica y agroquímica. La valorización de este compuesto es clave, y la falta de estudios relativos a su aplicación a nivel industrial es evidente, además, en el contexto actual en el que nos vemos inmersos, donde el poder computacional permite realizar tareas cada vez en menor tiempo es una ventaja.

En el presente trabajo se modeló la oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico en un reactor de lecho fijo multi-tubular. Para ello, en primer lugar, se utilizó el modelo pseudo-homogéneo en 1 dimensión para comprobar la presencia del “hot spot” en el reactor. Debido a la exotermicidad de la reacción, la suposición de los fenómenos de transporte solo en la dirección axial no es correcta, por lo que se utilizó también el modelo pseudo-homogéneo en 2 dimensiones que incluye los fenómenos de transporte también en la dirección axial. Para resolver las ecuaciones de balances en ambas direcciones se creó una rutina en Matlab capaz de resolver simultáneamente dichos balances mediante el método de diferencias finitas en una malla discretizada de 100 x 100. Usando el modelo bidimensional, obtuvieron los perfiles de conversión y temperatura a 630 K axial y radial junto con las gráficas de superficie que resumen dichos datos para los tres catalizadores estudiados (V_2O_5/Al_2O_3 , VPO y V_2O_5/ZrO_2). Se varió la temperatura de entrada al reactor para evaluar el efecto sobre el perfil de temperatura junto con el incremento de la temperatura del “hot spot” concluyendo que la reacción es muy sensible a cambios térmicos, siendo el catalizador V_2O_5/ZrO_2 el más sensible y VPO el menos sensible, tanto en el perfil de temperatura axial y en la magnitud del “hot spot” que crece según una tendencia de tipo exponencial sobrepasando los 60 K. Además, se varió la temperatura de entrada para analizar el cambio en la selectividad hacia el anhídrido maleico en función de la conversión de furfural, concluyendo que la selectividad hacia el AM aumenta a medida que aumenta la temperatura de la reacción, pero tiene un máximo que se obtiene a una conversión de furfural del 65%, lo que coincide con resultados previos que muestran que a mayores temperaturas se favorece la reacción no deseada (producción de CO_2). Se varió el caudal (por tubo) y la concentración de furfural a la entrada del reactor para evaluar el efecto sobre la conversión de furfural, AM y CO_2 en los tres catalizadores concluyendo que el caudal por tubo y la concentración de furfural a la entrada no genera cambios significativos en la conversión, mientras que el largo del reactor sí lo hace en mayor medida que el resto. Finalmente, se aumentó en un 15% los valores del coeficiente de transferencia de calor

en la pared y la conductividad térmica efectiva radial para estudiar el impacto sobre el perfil de temperatura y la conversión de furfural hacia AM. Se concluyó que dichos cambios sí son significativos, específicamente disminuyendo la temperatura del “hot spot. El efecto del aumento de los parámetros sobre la conversión hacia AM no fue significativo, por lo tanto, el refinamiento de las correlaciones para los parámetros involucrados en la transferencia de calor sí es un tema que debe seguir en estudio para que el modelamiento matemático sea cada vez más preciso y con ellos, la mejora en el diseño de reactores químicos.

Abstract

The use of biomass has gained importance in the production of energy, fuels, and chemicals. Within the wide range of chemicals derived from lignocellulosic biomass, furfural is a key compound with wide applications in refineries, plastics industry, pharmaceutical and agrochemicals. The valorization of this compound is key, and the lack of studies related to its application at an industrial level is evident, in addition, in the current context in which we are immersed, where computational power allows tasks to be carried out in less and less time is an advantage.

In the present work, the partial oxidation of furfural to maleic anhydride in a multi-tubular fixed bed reactor was modeled. To do this, first, the pseudo-homogeneous model in 1 dimension was used to check the presence of the "hot spot" in the reactor. Due to the exothermicity of the reaction, the assumption of transport phenomena only in the axial direction is not correct, so the pseudo-homogeneous model in 2 dimensions was also used, which includes transport phenomena also in the axial direction. To solve the balance equations in both directions, a MATLAB routine was created capable of simultaneously solving these balances using the finite difference method in a discretized mesh of 100 x 100. Using the two-dimensional model, they obtained the conversion and temperature profiles at 630 K axial and radial together with the surface plots that summarize these data for the three catalysts studied (V_2O_5/Al_2O_3 , VPO y V_2O_5/ZrO_2). The temperature of entry to the reactor was varied to evaluate the effect on the temperature profile together with the increase in the temperature of the "hot spot" concluding that the reaction is very sensitive to thermal changes, being the catalyst V_2O_5/ZrO_2 the most sensitive and VPO the least sensitive, both in the axial temperature profile and in the magnitude of the "hot spot" that grows according to a trend of type exponential exceeding 60 K. In addition, the inlet temperature was varied to analyze the change in selectivity towards maleic anhydride as a function of furfural conversion, concluding that selectivity towards AM increases as the temperature of the reaction increases, but has a maximum that is obtained at a furfural conversion of 65%, which coincides according to literature because higher temperatures favor the unwanted reaction (production of CO_2). The flow rate (per tube) and the concentration of furfural at the reactor inlet were varied to evaluate the effect on the conversion of furfural, AM, and CO_2 in the three catalysts concluding that the flow rate per tube and the concentration of furfural at the inlet do not generate significant changes in the conversion, while the length of the reactor does so to a greater extent than the rest. Finally, the values of the heat transfer coefficient in the wall and the radial effective thermal conductivity were increased by 15% to see the impact on the temperature profile and the conversion of furfural to AM. It was concluded that these changes are significant, specifically

decreasing the temperature of the "hot spot". The effect of the increase of the parameters on the conversion to AM was not significant, therefore, the refinement of the correlations for the parameters involved in the transfer of heat if it is a topic that must continue in study so that the mathematical modeling is increasingly precise and with them, the improvement in the design of chemical reactors.

Contenido

1. Introducción.....	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. Marco teórico.....	4
3.1 Compuestos involucrados	4
3.1.1 Furfural.....	4
3.1.2 Anhídrido maleico	4
3.2 Análisis y diseño de reactor de lecho fijo.....	6
3.2.1 Modelo básico unidimensional	7
3.2.2 Modelo bidimensional.....	8
3.3 Mecanismos de reacción	11
3.4 Modelación matemática	12
4. Metodología.....	14
4.1 Balances de materia y energía	14
5. Resultados y discusión	22
5.1 Modelo unidimensional.....	22
5.2 Modelo bidimensional.....	24
5.2.1 Perfil de conversión y temperatura	24
5.2.2 Efecto de la temperatura de entrada al reactor	28
5.2.3 Efecto del flujo másico	30
5.2.4 Efecto del largo del tubo	31
5.2.5 Efecto de la concentración de furfural a la entrada del reactor	32
5.2.6 Efecto de parámetros del modelo	33
6. Conclusiones	35
7. Bibliografía	37
8. Anexos	41
8.1 Anexo A. Rutina Matlab para el modelo unidimensional.	41
8.2 Anexo B. Rutina Matlab para el modelo bidimensional.....	44

Índice de figuras

Figura 3.1 Esquema para la reacción de oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico. Fuente: Elaboración propia.	6
Figura 3.2 Número de Péclet para difusión radial, basado en el diámetro de partícula, vs número de Reynolds. 1, Fahien & Smith (1955); 2, Bernard & Wilhelm (1950); 3, Dorweiler & Fahien (1959); 4, Plautz & Johnstone (1955); 5, Hiby (1962). Fuente: Froment, 1979.	9
Figura 3.3 Número de Nusselt para el coeficiente de transferencia de calor en la pared vs número de Reynolds. 1, Coberly & Marshall (1951); 2, Hanratty (cilindros) (1954); 3, Hanratty (esferas) (1954); 4, Yagi & Wakao (1959); 5, Yagi & Kunii (1960).	10
Figura 3.4 Conductividad efectiva térmica radial vs número de Reynolds. 1, Coberly & Marshall (1951); 2, Campbell & Huntington (1952); 3, Calderbank & Pogorsky (1957); 4, Kwong & Smith (1957); 5, Kunii & Smith (1960).	10
Figura 3.5 Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (A), Mecanismo Eley-Rideal (B) y mecanismo Mars-Van Krevelen (C).	12
Figura 5.1 Perfil de presión parcial de furfural en función del largo del reactor a distintas presiones parciales de furfural para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de referencia de 630K.	23
Figura 5.2 Perfil de temperatura en función del largo del reactor a distintas presiones parciales de furfural para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de referencia de 630K.	23
Figura 5.3 Perfil de conversión media radial en función del largo del reactor a una temperatura de entrada de 630 K. Pentóxido de vanadio soportado en alúmina (izq); VPO (centro); Pentóxido de vanadio soportado en zirconia (der).	24
Figura 5.4 Perfil de temperatura media radial en función del largo del reactor para los tres catalizadores estudiados a una temperatura de entrada de 630 K.	25
Figura 5.5 Perfil de temperatura radial en función del radio reducido a distintas profundidades de lecho a una temperatura de entrada de 630 K. Pentóxido de vanadio soportado en alúmina (izq); VPO (centro); Pentóxido de vanadio soportado en zirconia (der).	26
Figura 5.6 Perfil de temperatura 2-D para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de entrada de 630 K.	26

Figura 5.7 Perfil de temperatura 2-D para el catalizador VPO a una temperatura de entrada de 630 K.	27
Figura 5.8 Perfil de temperatura 2-D para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en zirconia a una temperatura de entrada de 630 K.	27
Figura 5.9 Perfil de temperatura media radial y perfil de conversión de furfural hacia AM en función del largo del reactor a distintas temperaturas de entrada para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina.	28
Figura 5.10 Temperatura del "hot spot" en función de la temperatura de entrada al reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina. La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.	29
Figura 5.11 Selectividad hacia AM en función de la conversión de furfural a distintas temperaturas de entrada al reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina.	30
Figura 5.12 Conversión de furfural, a AM y CO_2 a distintos caudales por tubo para una temperatura de entrada de 630 K. ○(amarillo): V_2O_5/ZrO_2 ; □(azul): VPO; *(rojo): V_2O_5/Al_2O_3 . La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.	31
Figura 5.13 Conversión de furfural, a AM y CO_2 a distintos largos de reactor para una temperatura de 630 K. ○(amarillo): V_2O_5/ZrO_2 ; □(azul): VPO; ○(rojo): V_2O_5/Al_2O_3 . La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.	31
Figura 5.14 Conversión de furfural, a AM y CO_2 a distintas concentraciones de furfural para una temperatura de 630 K. ○(amarillo): V_2O_5/ZrO_2 ; □(azul): VPO; *(rojo): V_2O_5/Al_2O_3 . La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.	32
Figura 5.15 Perfil de temperatura media radial en función del largo del reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de entrada de 630 K para distintos valores de α_w y λ_{er}	33
Figura 5.16 Conversión de furfural hacia anhídrido maleico en función del largo del reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de entrada de 630 K para distintos valores de α_w y λ_{er}	34

Índice de tablas

Tabla 3.1 Clasificación de modelos PBR.....	7
Tabla 4.1 Parámetros para el modelo pseudo-homogéneo 1-D.....	15
Tabla 4.2 Coeficientes para la constante cinética correspondientes a la oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico.....	17
Tabla 4.3 Coeficientes para la constante cinética correspondiente a la oxidación de furfural a CO_2	17
Tabla 4.4 Propiedades físicas involucradas en el modelo 2-D.....	19
Tabla 4.5 Densidad bulk para los catalizadores estudiados.	19
Tabla 4.6 Conductividad térmica efectiva radial para los catalizadores estudiados.	19
Tabla 4.7 Número de Péclet másico radial para los catalizadores estudiados.....	20

Nomenclatura

Símbolos

C_p	Calor específico	kJ/kg K
D_{er}	Difusividad efectiva radial	cm ² /s
d_t	Diámetro del tubo	m
d_p	Diámetro de partícula	m
G	Flujo másico superficial	kg/m ² hr
ΔH_i	Entalpia de la reacción i	kJ/kmol
k_i	Constante cinética de la reacción i	kmol/kg _{cat} s
M_m	Peso molecular	kg/kmol
p_A	Presión parcial componente A	Pa
p_B^o	Presión parcial componente B	Pa
p_t	Presión total	Pa
r	Coordenada radial	m
T	Temperatura	K
T_r	Temperatura de referencia	K

U	Coeficiente global de transferencia de calor	$\text{kJ/m}^2\text{s}$
u_i	Velocidad intersticial	m/s
u_s	Velocidad superficial	m/s
$X_{\{A,B,C\}}$	Conversión de furfural, hacia anhídrido maleico y hacia CO_2	Adimensional
z	Coordenada axial	m

Letras griegas

α_w	Coeficiente de transferencia de calor en la pared	$\text{kJ/m}^2 \text{ s K}$
λ_{er}	Conductividad térmica efectiva radial	kJ/m s K
ρ	Densidad	kg/m^3

1. Introducción

Con el aumento global de la población, cada vez se consumen mayores cantidades de combustibles fósiles, representando alrededor del 67% del consumo total de energía en 2018 (Energy Agency, 2020). Además, la quema de combustibles fósiles como el carbón, petróleo y el gas natural es ampliamente aceptada como el principal factor que contribuye al calentamiento global (Blanco et al., 2022). Este cambio, que implica un aumento notable en la temperatura media del planeta, modificación del régimen de lluvias y el aumento de la frecuencia de eventos climáticos extremos, puede ser más pronunciado cuanto más altas sean las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). La reducción de las emisiones de GEI implica abordar un cambio profundo en el uso de materias primas, no solo para usos energéticos, sino también para la fabricación de diferentes productos químicos, pasando de una economía basada en combustibles fósiles a otra donde los recursos renovables juegan un rol importante (Aguilar et al., 2019).

Recientemente, el uso de cultivos (caña de azúcar, maíz, trigo, azúcar remolacha, etc.) para producir combustibles renovables (conocidos como primera generación de biocombustibles) ha sido criticado por las siguientes razones: i) el impacto en los precios de los alimentos y su biodiversidad; ii) los combustibles a menudo no son económicamente competitivos con los combustibles fósiles existentes; iii) las reducciones en las emisiones de GEI son limitadas. En contraste, el uso de biomasa lignocelulósica para producir la llamada segunda generación de biocombustibles y productos químicos no presenta los inconvenientes mencionados anteriormente. Dentro de este escenario, el uso de la biomasa lignocelulósica y el desarrollo de biorrefinerías parece ser una de las opciones más atractivas y prometedoras para lograr la producción de combustibles y productos químicos de una manera sostenible y amigable con el medioambiente (Kamm et al., 2005).

En este contexto, el furfural ha sido destacado como uno de los principales productos químicos con valor agregado derivado de la biomasa (Bozell & Petersen, 2010), siendo identificado como uno de los componentes clave en las llamadas biorrefinerías lignocelulósicas. Es producido a partir de fuentes renovables en la agricultura como los desechos de los cultivos y residuos de la madera. China es el mayor productor (~70% capacidad total de producción). Otros países con una producción significativa de furfural incluyen a República Dominicana (Central Romana Corporation, 32 kTon/año, mayor productor individual del mundo) y Sudáfrica (20 kTon/año). Estos tres países representan aproximadamente el 90% de la capacidad global de producción de furfural (280 kTon) (Mamman et al., 2008). Además, es considerado como una “molécula plataforma” por ser un intermediario químico

en un amplio espectro de aplicaciones en la industria. En el presente trabajo nos centraremos netamente en el anhídrido maleico.

El anhídrido maleico (AM) es un intermediario importante en la producción de resinas, plásticos y lubricantes que actualmente es fabricado a partir de la oxidación en fase gas de benceno y n-butano sobre catalizadores de vanadio (Li et al., 2006). Los problemas ambientales asociados al uso de combustibles fósiles (calentamiento global, liberación de GEI a la atmosfera, cambio climático, etc.) hace que, la producción de AM a partir de la biomasa es atractiva. Existen limitadas referencias sobre la conversión de furfural hacia AM y los estudios relacionados a este tema aún están en desarrollo. El AM puede ser obtenido a partir de furfural con un 70% de rendimiento en un reactor continuo en fase gas y con un 54% en un reactor tipo batch (Alonso-Fagúndez et al., 2012a).

Un desafío para el sistema de la reacción son las elevadas entalpías de las reacciones individuales involucradas, lo que conlleva a una inevitable operación no isotérmica de un potencial reactor de lecho fijo. Reactores multi-tubulares de lecho fijo son usados para este tipo de sistemas, los cuales están formados por hasta 36,000 tubos inmersos en un baño de sal fundida para enfriar el lecho catalítico. El diseño de dichos reactores generalmente se ha basado en modelos unidimensionales, suponiendo que los gradientes de concentración y temperatura ocurren solo en el eje axial, y que el único mecanismo de transporte actuando en dicha dirección es el flujo en sí, considerado ser de tipo flujo pistón.

En el presente trabajo, se modela un reactor multi-tubular de lecho fijo a partir de un modelo pseudo-homogéneo en dos dimensiones para la oxidación parcial en fase gas de furfural a anhídrido maleico. Se analizan los perfiles de temperatura y conversión junto con un análisis de sensibilidad de variables y parámetros del modelo, y su influencia en la conversión y perfil de temperatura para tres catalizadores.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar la cinética de la oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico en un reactor multi-tubular de lecho empacado.

2.2 Objetivos específicos

Modelar un reactor multi-tubular de lecho empacado mediante modelos pseudo-homogéneos en una y dos dimensiones mediante el método de diferencias finitas.

Evaluar el efecto del catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina, VPO y pentóxido de vanadio soportado en óxido de zirconio, sobre el perfil de conversión y temperatura.

Evaluar el efecto del flujo másico, largo del reactor, concentración de furfural a la entrada, coeficiente de transferencia de calor en la pared y conductividad efectiva térmica radial, sobre la conversión de furfural y selectividad de productos.

3. Marco teórico

3.1 Compuestos involucrados

A modo de introducción, se describe las principales características del furfural y una breve mención a los estudios involucrados en la síntesis de anhídrido maleico (AM) junto con la cinética de la reacción de estudio.

3.1.1 Furfural

Furfural ($C_5H_4O_2$), alternativamente referido como 2-furfuraldehído, es una de las moléculas orgánicas derivadas de la biomasa lignocelulósica. Se ha reportado el uso de mazorcas de maíz, bagazo de la caña de azúcar, cáscaras de avena, cáscaras de maní, entre otros, para la producción de furfural (Ge et al., 2018).

El furfural tiene una alta reactividad química debido a dos grupos funcionales: el anillo aromático y el radical formil. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) reconoce al furfural como uno de los bio-compuesto plataforma con mayor valor agregado para producir bioquímicos y biocombustibles. Reconocimiento justificado debido a que puede ser usado para producir solventes, monómeros y productos farmacéuticos usados en diferentes industrias (Werpy & Petersen, 2004).

A pesar de sus amplias aplicaciones, para garantizar que el furfural se convierta en un compuesto plataforma viable, existen ciertos desafíos asociados a su producción. Uno de ellos es la falta de mejoras en las tecnologías de producción. Un amplio número de estudios sobre la producción de furfural se centran solamente en la etapa experimental. Otro, es la cantidad de estudios sobre la producción de furfural a nivel industrial la cual es limitada. Si bien el objetivo de este trabajo no es discutir sobre la producción de furfural sino del anhídrido maleico, es necesario mencionar lo anterior a modo de contexto (Zhao et al., 2021).

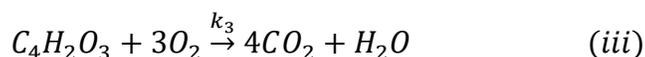
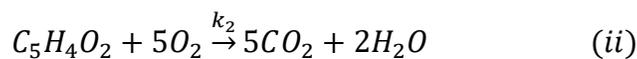
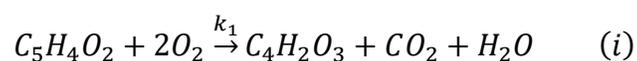
3.1.2 Anhídrido maleico

El Anhídrido Maleico (AM) es usado como materia prima para la producción de resinas, agroquímicos y lubricantes (Shi et al., 2011). Actualmente es producido principalmente a partir de la oxidación parcial de petroquímicos, mayoritariamente n-butano (Müller et al., 2021; Rodenas et al., 2018). Dicha reacción ha sido estudiada exhaustivamente en términos de condiciones de reacción, dependencia de la estructura del catalizador, promotores, selectividad hacia el AM y cinética.

Sin embargo, la posibilidad de obtener AM a partir de furfural no ha sido estudiada en detalle. El uso de furfural obtenido de la biomasa contribuye a la disminución de la huella de carbono de los productos que utilizan AM como materia prima.

Catalizadores basados en vanadio son los más usados en la oxidación parcial de moléculas orgánicas (Alonso-Fagúndez et al., 2012). Ellos juegan un rol importante en las oxidaciones selectivas debido a que se generan productos no deseados como el dióxido de carbono. Es por ello que se utiliza información bibliográfica existente que respalda el uso de catalizadores basados en vanadio u óxidos de vanadio para estudiar la oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico. Se ha reportado en literatura que la oxidación parcial de furfural procede según el mecanismo tipo Mars-Van Krevelen (Alonso-Fagúndez et al., 2017). Este mecanismo es usado generalmente para describir la cinética de reacciones tales como las oxidaciones selectivas de hidrocarburos. En pocas palabras, el mecanismo está basado en la idea de que la adsorción de una molécula ocurre sobre otra que ya ha sido adsorbida en la superficie (Ross, 2019). Por otro lado, Murthy y Rajamani (1973) estudiaron la oxidación parcial de furfural usando el pentóxido de vanadio como catalizador. Propusieron un mecanismo redox de dos etapas con órdenes de reacción de uno para el oxígeno y furfural para el rango de 200-280°C. En cuanto a los catalizadores de tipo VO_x , Alonso-Fagúndez et al. (2017) reportaron un modelo de tipo Langmuir-Hinshelwood con órdenes de reacción iguales a uno para furfural y oxígeno, basados en resultados experimentales.

La representación estequiométrica del esquema de la reacción es el siguiente:



donde k_1 es la constante cinética para la oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico, k_2 para la oxidación total y k_3 para la oxidación del anhídrido maleico a CO_2 . En este trabajo, solo se consideran las reacciones (i) y (ii) representado en la figura 3.1.

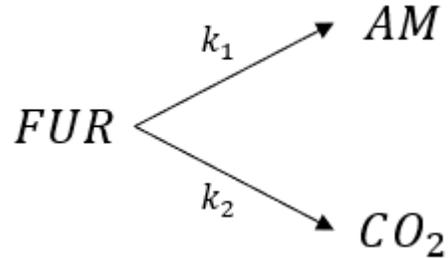


Figura 3.1 Esquema para la reacción de oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico.
Fuente: Elaboración propia.

3.2 Análisis y diseño de reactor de lecho fijo

El descubrimiento de catalizadores sólidos y sus aplicaciones a procesos químicos a principios del siglo XX han significado un gran avance en la industria química. Desde entonces, se ha diversificado y crecido de manera excepcional mediante el desarrollo de nuevos o rejuveneciendo procesos ya existentes, basados principalmente en el uso de catalizadores sólidos (Froment et al., 2011).

Existen diversos factores que afectan al desempeño de reactores PBR tales como:

- Uso de mejores materiales de construcción, permitiendo el aumento de la temperatura de operación del reactor y con ello mejorar el rendimiento.
- Mejor diseño de los “internals” del reactor, mejorando la tasa y uniformidad de refrigeración.
- El uso de catalizadores con tamaño de partícula pequeño en regiones donde la transferencia de calor domina, y grandes en otras zonas para limitar la caída de presión.
- Diseño de esquemas de control mejorados.
- El uso de modelos matemáticos mejorados como base para el diseño y toma de decisiones preliminares.

Un reactor puede ser modelado de distintas maneras según lo presentado en la Tabla 1.1. En esta tabla los modelos se agrupan en dos categorías principales: pseudo-homogéneos y heterogéneos. El modelo pseudo-homogéneo no considera explícitamente la presencia del catalizador, es decir, que la temperatura y concentración del fluido es igual a la del sólido ($T = T_s$; $C = C_s$), en contraste con el modelo heterogéneo, que usa las ecuaciones de conservación tanto para el fluido y catalizador sólido. El modelo básico, usado en la mayoría de los estudios, es el modelo pseudo-homogéneo unidimensional, el cual solo considera transporte de tipo flujo pistón en la dirección axial. Cierta clase

de mezclado axial podría ser superpuesto al flujo pistón para tomar en cuenta las no idealidades del flujo. Si se quieren tomar en cuenta los gradientes radiales, el modelo se convierte en bidimensional. El modelo básico heterogéneo considera solo transporte de tipo flujo pistón, pero diferenciando entre fluido y sólido. El siguiente paso es considerar los gradientes dentro del catalizador.

Tabla 3.1

Clasificación de modelos PBR

	Pseudo-homogéneos	Heterogéneos
	$T = T_s; C = C_s$	$T \neq T_s; C \neq C_s$
Unidimensional	Básico, ideal + mezclado axial	+ gradientes interfaciales + gradientes intrapartícula
Bidimensional	+ gradientes radiales	+ gradientes radiales

Fuente: Adaptado de Froment (1979).

3.2.1 Modelo básico unidimensional

Este modelo asume que la concentración y gradientes de temperatura solo ocurren en la dirección axial. El único mecanismo de transporte operando en esa dirección es el flujo en sí, considerado como tipo flujo pistón. En estado estacionario, y una reacción simple llevada a cabo en un tubo cilíndrico, las ecuaciones de conservación son las siguientes:

$$-\frac{d(u_s C_A)}{dz} = r_A \rho_B \quad (1)$$

$$u_s \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H) r_A \rho_B - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_r) \quad (2)$$

$$-\frac{dp_t}{dz} = f \frac{\rho_g u_s^2}{d_p} \quad (3)$$

con las siguientes condiciones de borde: en $z = 0$, $C_A = C_{A0}$, $T = T_0$, $p_t = p_{t0}$. En la ecuación (3), d_p es el diámetro de partícula. Dependiendo del caso, u_s , c_p y ρ_g se podrían considerar constantes. El coeficiente global de transferencia de calor entre la mezcla (furfural + aire) y el refrigerante se calcula según:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{d}{\lambda A_m} + \frac{1}{\alpha_u} \frac{A_b}{A_u} \quad (4)$$

donde

α_i = coeficiente de transferencia de calor por el lado interno al tubo ($\text{kJ}/\text{m}^2 \text{ s}^\circ\text{C}$)

α_u = coeficiente de transferencia de calor por el lado externo al tubo ($\text{kJ}/\text{m}^2 \text{ s}^\circ\text{C}$)

A_b = área de transferencia de calor por el lado interno al tubo (m^2)

λ = conductividad térmica de la pared ($\text{kJ}/\text{m s}^\circ\text{C}$)

A_u = área de transferencia de calor por el lado externo al tubo (m^2)

A_m = media logarítmica entre A_b y A_u (m^2)

Generalmente, el espesor de la pared es pequeño por lo que la razón de las áreas de transferencia es cercana a 1. α_u es calculado de típicas correlaciones en libros de transferencia de calor, mientras que α_i se calcula usando la correlación de Leva (1949), para calentar la mezcla:

$$\frac{\alpha_i}{\lambda_g} = 0.813 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{0.9} e^{-\frac{6d_p}{d_t}} \quad (5)$$

o para enfriarla:

$$\frac{\alpha_i}{\lambda_g} = 3.50 \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{0.7} e^{-\frac{4.6d_p}{d_t}} \quad (6)$$

donde

d_t = diámetro del tubo (m)

d_p = diámetro de partícula (m)

3.2.2 Modelo bidimensional

Los modelos unidimensionales no consideran la resistencia a la transferencia de calor y materia en la dirección radial por lo que predicen temperaturas y conversiones uniformes a lo largo de la sección transversal. Esto claramente es una simplificación no menor cuando existen reacciones que involucran altos calores de reacción. Para esos casos es necesario un modelo que entregue el perfil de temperatura

y conversión con el propósito de que el diseño del reactor sea basado en evitar los puntos calientes a lo largo del tubo.

El modelo bidimensional utiliza el concepto de transporte efectivo para formular el flujo de calor o materia en la dirección radial. Este flujo es superpuesto con el de transporte por convección global, que como se mencionó anteriormente, es de tipo flujo pistón. Debido a que la difusividad efectiva está determinada por las características del flujo, el lecho empacado no es isotrópico para la difusión efectiva, por lo que la componente radial es distinta a la axial. Resultados experimentales relacionados a la difusividad efectiva radial (D_{er}) se muestran en la Figura 1.1. Para efectos prácticos, el número de Péclet másico radial (Pe_{mr}) se considera que oscila entre 8 y 11 (Bernard & Wilhelm, 1950; Dorweiler & Fahien, 1959; Fahien & Smith, 1955).

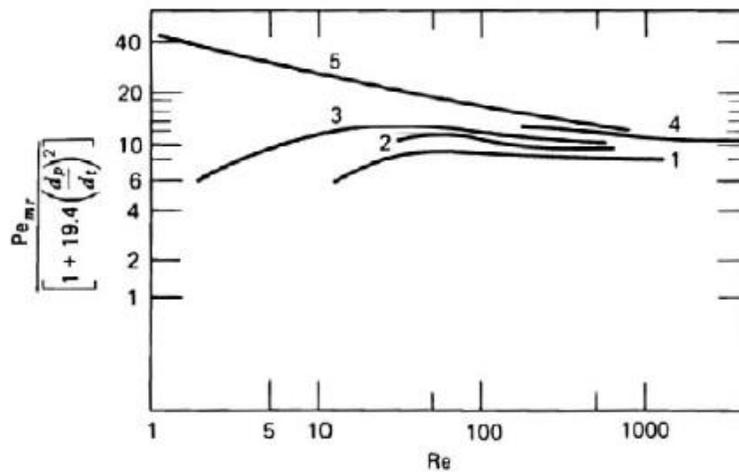


Figura 3.2 Número de Péclet para difusión radial, basado en el diámetro de partícula, vs número de Reynolds. 1, Fahien & Smith (1955); 2, Bernard & Wilhelm (1950); 3, Dorweiler & Fahien (1959); 4, Plautz & Johnstone (1955); 5, Hiby (1962). Fuente: Froment, 1979.

Cuando la conductividad efectiva radial (λ_{er}) es determinada a partir de experimentos de transferencia de calor en lechos empacados, se observa que disminuye fuertemente a medida que se acerca a la pared, probablemente debido a variaciones en la densidad del lecho y velocidad de flujo. Existen dos alternativas: usar λ_{er} promedio o considerarlo constante en el centro e introducir un nuevo coeficiente que represente la transferencia de calor cerca de la pared, α_w , definido por

$$\alpha_w (T_R - T_w) = -\lambda_{er} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_w \quad (7)$$

Cuando es importante predecir valores de temperatura con la mayor precisión posible, se utiliza la segunda alternativa, por lo tanto, para la transferencia de calor en la dirección radial se utilizan dos parámetros. Las figuras 3.3 y 3.4 muestran algunos resultados experimentales para α_w y λ_{er} .

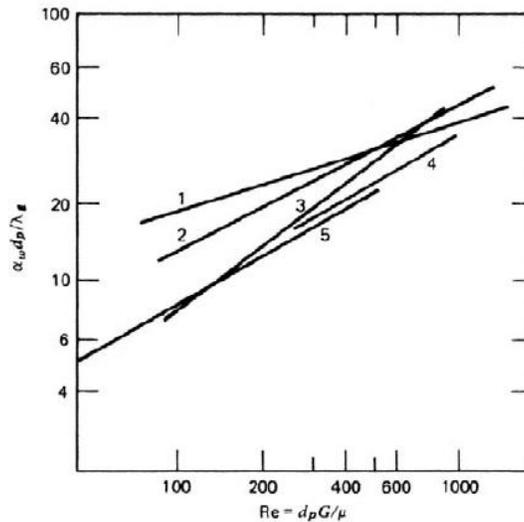


Figura 3.3 Número de Nusselt para el coeficiente de transferencia de calor en la pared vs número de Reynolds. 1, Coberly & Marshall (1951); 2, Hanratty (cilindros) (1954); 3, Hanratty (esferas) (1954); 4, Yagi & Wakao (1959); 5, Yagi & Kunii (1960).

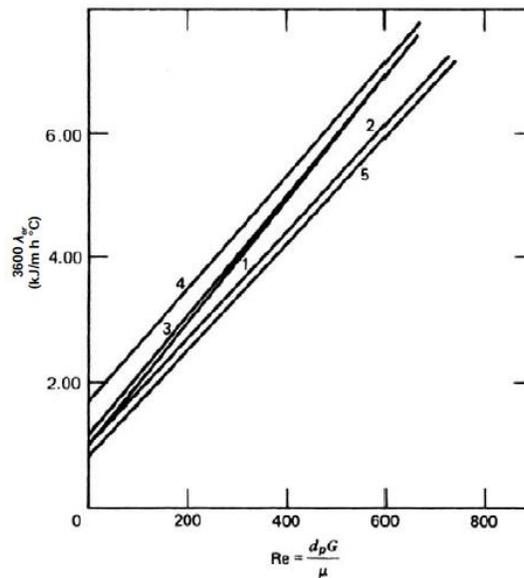


Figura 3.4 Conductividad efectiva térmica radial vs número de Reynolds. 1, Coberly & Marshall (1951); 2, Campbell & Huntington (1952); 3, Calderbank & Pogorsky (1957); 4, Kwong & Smith (1957); 5, Kunii & Smith (1960).

Ya mencionados los conceptos de transporte, se pueden presentar las ecuaciones de continuidad y energía respectivas para una reacción simple en estado estacionario:

$$(D_{er})_s \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_B r_A = 0 \quad (8)$$

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_s \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_B (-\Delta H) r_A = 0 \quad (9)$$

con las siguientes condiciones de borde:

$$\begin{cases} C = C_0 \\ T = T_0 \end{cases} \quad \text{en } z = 0 \wedge 0 \leq r \leq R_t$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = 0 \wedge r = R_t$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = 0 \text{ para todo } z$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_w}{\lambda_{er}} (T_R - T_w) \quad \text{en } r = R_t$$

$(D_{er})_s$ está basado en el flujo superficial al igual que λ_{er} . Es igual a εD_{er} , con D_{er} basado en el flujo intersticial u_i .

Este sistema de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden no lineales fue integrado por Froment (1961, 1967) para simular la oxidación en fase gas del o-xileno a anhídrido ftálico en un reactor multi-tubular de lecho fijo.

Mihail & Iordache (1967) compararon el desempeño de ciertas técnicas numéricas para integrar el sistema de ecuaciones (5-6): el esquema explícito con una malla de cinco puntos de Liu (1970), el método implícito de Crank-Nicolson (Froment, 1962, 1967), y el de colocación ortogonal (Finlayson, 1971)

3.3 Mecanismos de reacción

Las reacciones catalíticas en superficie ocurren principalmente a través de tres mecanismos: Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal o Mars Van Krevelen (figura 3.5.1). El primero propone que ambos reactivos se adsorben primero en la superficie antes de reaccionar. La mayoría de las reacciones catalíticas siguen este mecanismo. El segundo, solo uno de los reactantes se adsorbe en la superficie

mientras que el otro reactante interactúa con la especie adsorbida directamente desde la fase gas. El último, usado generalmente para describir la cinética de la oxidación de hidrocarburos, la superficie misma es activa para la reacción: un reactante forma un enlace químico con la superficie catalítica formando una fina capa de metal-reactante (1a). El otro reactante directamente reacciona desde la fase gas con los átomos del reactante enlazado químicamente (1b).

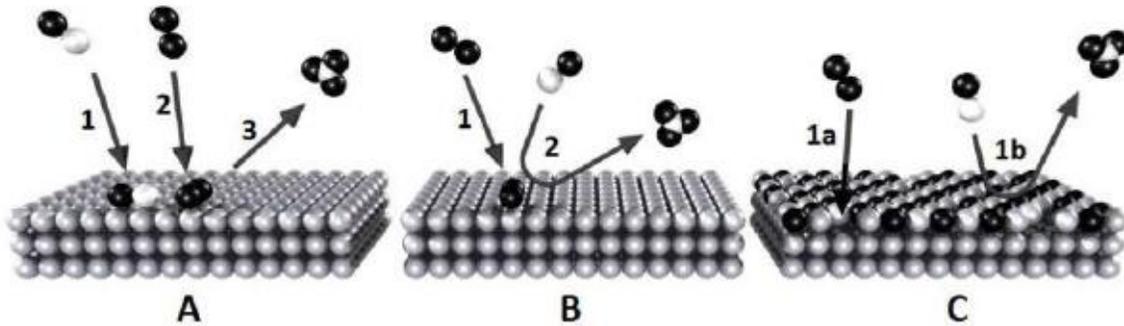


Figura 3.5 Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (A), Mecanismo Eley-Rideal (B) y mecanismo Mars-Van Krevelen (C)

Fuente: Misono, 2013

3.4 Modelación matemática

El diseño de reactores, particularmente el de reactores de lecho fijo, requiere de la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) y/o parciales (EDP), dependiendo de la complejidad del modelo usado. Existen diferentes métodos para la resolución de dichos sistemas tales como: diferencias finitas, elementos finitos, colocación ortogonal, volúmenes finitos, entre otros.

El método de diferencias finitas (MDF) es usado para resolver numéricamente ecuaciones diferenciales en dominios finitos. Probablemente es el primer método numérico utilizado en la resolución de problemas en dinámica de fluidos y transferencia de calor, así como problemas electromagnéticos; existe documentación en la que se menciona que Gauss utilizó este método. Su uso se generalizó con la aparición de los primeros computadores y la bibliografía de éste es abundante en los años 60, especialmente en relación con el análisis de guías de ondas. En el dominio de trabajo estarán definidas las condiciones de frontera (CF) y las condiciones iniciales (CI) que marcarán el punto de partida en la solución de problemas concretos (Lara et al., 2019).

El primer paso para la aplicación del método es definir el dominio donde ha de calcularse el valor de la función a resolverse. Dicho dominio, que puede ser uni o bidimensional, se discretiza en un número variable de puntos formando una malla. Estos puntos son llamados *nodos*. La aplicación del MDF sobre el dominio dará como resultado el valor de la función incógnita en cada uno de esos nodos.

El método aproxima a la función (o derivada de la función) incógnita en cada nodo por su desarrollo en serie de Taylor. El número de términos del desarrollo que se tendrán en cuenta será el suficiente para que junto con las CF y CI permita conocer el valor de la función en cada nodo. Dependiendo del punto en donde se realice la serie de Taylor, es posible obtener expresiones de dos puntos regresiva, progresiva y centrada.

El proceso anterior se repite para cada uno de los nodos, obteniéndose un sistema de ecuaciones cuya solución conduce a la obtención de la solución aproximada que se está buscando. La solución del sistema de ecuaciones es un proceso iterativo que puede resolverse usando diferentes métodos. La aplicación de un método u otro y el número de iteraciones que consideremos influirán en el resultado final.

Se definen las siguientes expresiones para el esquema de diferencias finitas:

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} \quad (10)$$

la cual corresponde a una aproximación por diferencias finitas **progresiva** o **hacia adelante** e involucra dos puntos.

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} \quad (11)$$

la cual corresponde a una aproximación por diferencias finitas **regresiva** o **hacia atrás** e involucra dos puntos.

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0 - h)}{2h} \quad (12)$$

ésta última ecuación se le llama aproximación por **diferencia central** e involucra tres puntos.

Análogamente se puede derivar la expresión para la segunda derivada obteniendo

$$f''(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - 2f(x_0) + f(x_0 - h)}{h^2} \quad (13)$$

la cual también corresponde a una aproximación por **diferencia central**.

4. Metodología

Para modelar la oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico, se programó un código en MATLAB capaz de resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parciales descrito por las ecuaciones (8) y (9) mediante el uso de las diferencias finitas. Debido a que la reacción de estudio no es de la forma $A \rightarrow B$, a continuación, se presentan los balances de materia y energía, junto con la descripción del programa MATLAB, que describen la reacción estudiada. Debido a que la reacción de interés es la oxidación parcial del furfural hacia anhídrido maleico, y que lo relevante de dicha reacción es principalmente estudiar el perfil de temperatura debido lo exotérmica que es, se tomó como referencia el caso descrito por Froment (1967), el cual consistió en la oxidación parcial de o-xileno hacia anhídrido ftálico en un reactor de lecho fijo multi-tubular.

4.1 Balances de materia y energía

El esquema de la reacción corresponde a la figura 3.1. A representa al furfural, B anhídrido maleico y C CO_2 . Se tienen las siguientes consideraciones:

- Se mantuvo la concentración de furfural en la entrada al reactor bajo el 2% molar según su límite de explosividad. El porcentaje restante es aire en exceso.
- Se usó un reactor multi-tubular que consistió en 2,500 tubos de 1" de diámetro y 3 m de largo, empacados con catalizador y refrigerados por un baño de sal fundida.
- Debido al exceso de oxígeno en la alimentación, las leyes de velocidad se consideraron de tipo pseudo-primer orden.
- Presión de operación es atmosférica.
- El caso base de la simulación corresponde al uso del catalizador V_2O_5/Al_2O_3 con los parámetros descritos en la tabla 4.1.

Considerando que las oxidaciones parciales de hidrocarburos presentan elevados calores de reacción, uno de los principales problemas es la formación de "hot spot" a lo largo del reactor. Por lo tanto, se utilizó el modelo pseudo-homogéneo 1-D para comprobar lo mencionado anteriormente, sin embargo, debido a que dicho modelo supone constante la temperatura a lo largo de la sección transversal del

tubo, no es adecuado asumir la posición y magnitud del “hot spot”, sólo su presencia. Considerando lo anterior, se utilizó el modelo pseudo-homogéneo en 2-D para modelar con mayor precisión la localización y magnitud del “hot spot”, junto con el perfil de conversión. Los parámetros necesarios para la reacción se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1

Parámetros para el modelo pseudo-homogéneo 1-D

Parámetro	Valor	Unidad de medida	Referencia
Velocidad superficial	1	<i>m/s</i>	(Froment et al., 2011)
Masa molar del fluido	29.67	<i>kg/kmol</i>	(Nist, 2004)
Densidad “bulk” catalizador	1300	<i>kg/m³</i>	(Froment et al., 2011)
Calor específico	1.058	<i>kJ/kg K</i>	(Nist, 2004)
Coefficiente global de transferencia de calor	0.096	<i>kJ/m²s</i>	-
Temperatura de referencia	653	<i>K</i>	(Froment et al., 2011)
Calor de reacción	882.8	<i>kJ/mol</i>	(Agirre et al., 2020)

Fuente: Elaboración propia

El calor específico de la mezcla se estimó usando los datos de composición molar descrito anteriormente y el calor específico del aire y furfural a 600 K y 1 bar.

El coeficiente global de transferencia de calor se estimó usando la correlación de Leva descrita en las ecuaciones (5) y (6).

Con los parámetros presentados anteriormente, el balance de materia y energía corresponden, considerando densidad constante,

$$u_s \frac{dp_A}{dz} + \frac{M_m p_t \rho_B}{\rho_g} r_A = 0 \quad (14)$$

$$u_s \rho_g c_p \frac{dT}{dz} - (-\Delta H) \rho_B r_A + \frac{4U}{d_t} (T - T_r) = 0 \quad (15)$$

debido a la que la razón molar entre oxígeno y furfural es muy alta, la ley de velocidad de asume de tipo pseudo-primer orden (Murthy & Rajamani, 1974). Matemáticamente esto quiere decir

$$r_A = k p_B^0 p_A$$

aquí, p_B^0 representa la presión parcial de oxígeno y toma un valor constante 0.211 bar.

La constante cinética sigue la siguiente expresión según la ecuación de Arrhenius, la cual fue derivada según los parámetros cinéticos (energía de activación aparente y constante cinética aparente) para el V_2O_5/Al_2O_3 descritos en literatura (Gómez-Cápiro et al., 2021).

$$\ln k = 20.673 - \frac{15,231}{T}$$

Donde k es la constante cinética para la oxidación parcial (kmol/s Pa^2) y T es la temperatura (K).

Las condiciones de contorno asociadas al balance de materia y energía son:

$$\begin{cases} p_A = p_0 \\ T = T_0 = T_r \end{cases} \quad \text{en } z = 0$$

La integración del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se realizó mediante el comando *ode15s* de MATLAB, el programa usado se presenta en el Anexo A. Además, se modeló el perfil de presión parcial y temperatura a distintas presiones parciales de furfural en la entrada (1.1, 1.3, 1.5, 1.7 y 1.9 kPa) con el fin de comprobar la presencia del “hot spot” a lo largo del reactor y así, justificar el uso del modelo en dos dimensiones.

Posteriormente, se modeló el sistema usando el segundo enfoque, el pseudo-homogéneo en 2-D que involucra los fenómenos de transporte asociados al sistema junto con su variación tanto en la dirección axial y radial. Además, se comparó el desempeño de tres catalizadores: pentóxido de vanadio soportado en alúmina (V_2O_5/Al_2O_3), VPO y pentóxido de vanadio soportado en zirconia (V_2O_5/ZrO_2) que se han usado en literatura para esta reacción.

Nuevamente, debido al exceso de oxígeno en la alimentación, las leyes de velocidad se consideraron de tipo pseudo-primer orden, por lo tanto, a presión atmosférica se tiene,

$$r_A = y_{A0} y_0 (k_1 + k_2) (1 - x_A) \quad (16)$$

$$r_B = y_{A0} y_0 [k_1(1 - x_A)] \quad (17)$$

$$r_C = y_{A0} y_0 [k_2(1 - x_A)] \quad (18)$$

donde y_0 representa la fracción molar de oxígeno y x_A la conversión total de furfural.

$$\ln k_i = -\frac{A_i}{T' + T_0} + B_i \quad i = 1,2$$

donde T_0 corresponde a la temperatura de entrada al reactor y $T' = T - T_0$. k_1 es la constante cinética para la oxidación parcial (kmol / kg_{cat} s), y k_2 la constante cinética para la oxidación de furfural hacia CO_2 (kmol / kg_{cat} s). En la tabla 4.2 y 4.3 se resumen los coeficientes para los tres catalizadores estudiados que fueron adaptados de literatura (Gómez-Cápiro et al., 2021b) y (Vargas, 2022).

Tabla 4.2

Coefficientes para la constante cinética correspondientes a la oxidación parcial de furfural hacia anhídrido maleico

Catalizador	A_i	B_i
VPO	18,764	26.757
V_2O_5/Al_2O_3	15,231	20.673
V_2O_5/ZrO_2	14,162	20.388

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.3

Coefficientes para la constante cinética correspondiente a la oxidación de furfural a CO_2

Catalizador	A_i	B_i
VPO	10,825	14.206
V_2O_5/Al_2O_3	9,866	13.116
V_2O_5/ZrO_2	8,878	10.411

Fuente: Elaboración propia

Para simplificar las ecuaciones de balance, se utilizó la temperatura reducida $T' = T - T_0$ junto con las siguientes variables adimensionales:

$$z' = \frac{z}{d_p} \quad r' = \frac{r}{d_p} \quad R'_t = \frac{R_t}{d_p}$$

así, el balance de materia y energía en estado estacionario y coordenadas cilíndricas en términos de la conversión hacia anhídrido maleico (X_B) y hacia CO_2 (X_C) está dado por,

$$\frac{\partial x_B}{\partial z'} = a_1 \left(\frac{\partial^2 x_B}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \frac{\partial x_B}{\partial r'} \right) + b_1 r_B \quad (19)$$

$$\frac{\partial x_C}{\partial z'} = a_1 \left(\frac{\partial^2 x_C}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \frac{\partial x_C}{\partial r'} \right) + b_1 r_C \quad (20)$$

$$\frac{\partial T'}{\partial z'} = a_2 \left(\frac{\partial^2 T'}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \frac{\partial T'}{\partial r'} \right) + b_2 r_B + b_3 r_C \quad (21)$$

Los parámetros involucrados son los siguientes:

$$a_1 = \frac{(D_{er})_s}{u_i d_p} = \frac{1}{Pe_{mr}} \quad b_1 = \frac{\rho_B d_p M_m}{G y_{A0}}$$

$$a_2 = \frac{\lambda_{er}}{G c_p d_p} = \frac{1}{Pe_{hr}} \quad b_2 = \frac{\rho_B d_p (-\Delta H_1)}{G c_p}$$

$$b_3 = \frac{\rho_B d_p (-\Delta H_3)}{G c_p}$$

Los parámetros de transporte en la dirección axial (difusividad y conductividad efectivas) no se consideraron debido a que, en reactores industriales, el flujo debido a estos dos mecanismos es despreciable en comparación a la convección global (Carberry & Wendel E, 1963).

Las condiciones de contorno son las descritas en el marco teórico. Debido a que la conversión varía a lo largo de la coordenada axial y radial, se usaron valores medios globales según la expresión

$$\eta_m = 2 \int_0^1 \eta \frac{r}{R_t} d\left(\frac{r}{R_t}\right) \quad (22)$$

en este caso, la letra griega η representa la conversión y temperatura promedio a lo largo de la coordenada radial.

Las propiedades físicas que se mantienen constantes y las que dependen del catalizador usado se presentan en las tablas 5-7.

Tabla 4.4*Propiedades físicas involucradas en el modelo 2-D*

Parámetro	Valor	Unidad de medida	Referencia
Diámetro de partícula	3.0	<i>mm</i>	(Froment, 1967)
Masa molar	29.67	<i>kg/kmol</i>	*
Flujo másico	4,684	<i>kg/m²</i>	(Froment, 1967)
Fracción molar de furfural a la entrada	0.00924	<i>adimensional</i>	*
Entalpía de reacción 1	-883,000	<i>kJ/kmol</i>	(Agirre et al., 2020)
Entalpía de reacción 3	-2,300,000	<i>kJ/kmol</i>	(Agirre et al., 2020)

Nota (*): Fueron calculadas.

Tabla 4.5*Densidad bulk para los catalizadores estudiados.*

Catalizador	Densidad bulk (kg/m ³)	Referencia
<i>VPO</i>	1,000	(Trifirò & Grasselli, 2014)
<i>V₂O₅/Al₂O₃</i>	1,300	(Van Welsenaere & Froment, 1970)
<i>V₂O₅/ZrO₂</i>	1,890	(Reddy et al., 2008)

Tabla 4.6*Conductividad térmica efectiva radial para los catalizadores estudiados.*

Catalizador	Conductividad térmica efectiva radial (J/m s K)	Referencia
<i>VPO</i>	1.30	(Brandstädter & Kraushaar-Czarnetzki, 2007)
<i>V₂O₅/Al₂O₃</i>	0.78	(Froment, 1967)
<i>V₂O₅/ZrO₂</i>	1.04	(Zenner et al., 2019)

No se presentan los valores para la difusividad efectiva radial, debido a la falta de información en literatura. En cambio, se reportan los valores del número de Péclet másico usados para la modelación.

Tabla 4.7

Número de Péclet másico radial para los catalizadores estudiados.

Catalizador	Numero de Péclet másico radial (adimensional)	Referencia
VPO	7	(Brandstädter & Kraushaar-Czarnetzki, 2007)
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	10	(Froment, 1967)
V ₂ O ₅ /ZrO ₂	10	*

Nota (*): Por falta de información bibliográfica, para el catalizador soportado en zirconia se asumió un valor de 10 el cual está dentro del rango de diseño (Froment, 1967).

El sistema descrito por las ecuaciones (16-18) se resolvió mediante el método de diferencias finitas descrito en el marco teórico. Para ello, se discretizó el dominio en una malla de 100 x 100, es decir, 100 puntos en la dirección axial y 100 en la radial. Luego, se reemplazaron las derivadas parciales del balance de materia y energía por las expresiones de diferencias finitas descritas anteriormente calculando su valor en cada *nodo* del dominio. Para las condiciones de borde en la coordenada radial se usaron expresiones distintas según el punto en donde nos encontramos. Para $r = 0$ se utilizó la aproximación por diferencia finita progresiva, y para $r = R_t$ se utilizó la aproximación por diferencia finita regresiva, esto debido a que si en $r = 0$ se hubiera usado la aproximación regresiva, la expresión resultante hubiera quedado en términos de un punto anterior a $r = 0$, a estos puntos se les denomina “puntos ficticios”. El mismo enfoque se utilizó para $r = R_t$. Para los nodos interiores se utilizó la aproximación por diferencia finita central, esto debido a que presenta un error de truncamiento menor con respecto a las otras. Luego se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias mediante el comando *ode15s* para cada nodo. El sistema de ecuaciones discretizado, para los nodos interiores, queda de la siguiente manera

$$\frac{dx_B}{dz'} = a_1 \left(\frac{x_B(i+1) - 2x_B(i) + x_B(i-1)}{h^2} + \frac{1}{r'} \frac{x_B(i+1) - x_B(i-1)}{2h} \right) + b_1 r_B \quad (23)$$

$$\frac{dx_C}{dz'} = a_1 \left(\frac{x_C(i+1) - 2x_C(i) + x_C(i-1)}{h^2} + \frac{1}{r'} \frac{x_C(i+1) - x_C(i-1)}{2h} \right) + b_1 r_C \quad (24)$$

$$\frac{dT'}{dz} = a_2 \left(\frac{T'(i+1) - 2T'(i) + T'(i-1)}{h^2} + \frac{1}{r'} \frac{T'(i+1) - T'(i-1)}{2h} \right) + b_2 r_B + b_3 r_C \quad (25)$$

Luego se evaluó el efecto de variables operacionales sobre la conversión de furfural, a AM y CO_2 respectivamente. En primer lugar, se obtuvieron los perfiles de conversión y temperatura media en función del largo del reactor para los tres catalizadores a una temperatura de 630 K a la entrada. Además, se obtuvo el perfil de temperatura a lo largo de la coordenada reducida radial a distintas profundidades de lecho (0.05, 0.30, 0.55 y 0.80 m) para los tres catalizadores a una temperatura de 630 K a la entrada. Estos resultados se resumen en los gráficos de superficie para los tres catalizadores estudiados.

Se evaluó el efecto de variar la temperatura de entrada el reactor, flujo másico, largo del reactor, concentración de furfural, coeficiente de transferencia de calor en la pared y conductividad térmica efectiva radial.

Para el caso base, se modeló el perfil de temperatura axial y la magnitud del “hot spot” a 620, 625, 630, 632 y 634 K respectivamente, adicionalmente se graficó la selectividad hacia el anhídrido maleico en función de la conversión de furfural a 625, 627 y 630 K mediante la siguiente expresión:

$$S_{AM} = \frac{X_B}{X_A} \quad (26)$$

Para los tres catalizadores, se modeló el perfil de conversión en función del largo del reactor variando el flujo másico, no directamente variando su valor, sino equivalentemente variando el caudal volumétrico por tubo, específicamente 1.3, 1.6, 1.8 y 2.0 m^3/hr (1.8 m^3/hr corresponden al caso base). Se modeló el perfil de conversión en función del largo del reactor, variando dicho valor a 1.0, 1.3, 2.0, 2.5 y 3.0 m.

Además, se modeló el perfil de conversión en función del largo a una concentración de furfural a la entrada de 34, 38 y 44 g/m^3 , donde este último corresponde al caso base de la modelación.

Finalmente, se varió el coeficiente de transferencia de calor en la pared y la conductividad térmica efectiva radial. Ambos parámetros se aumentaron en un 15% manteniendo el otro constante para evaluar dicho cambio en el perfil de temperatura axial, sobre el caso base.

5. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de la simulación en MATLAB. Se discuten los efectos de variables operacionales en la selectividad y/o el rendimiento de la reacción para los tres catalizadores mencionados.

5.1 Modelo unidimensional

Las figuras 5.1 y 5.2 representan los perfiles de presión parcial de furfural a lo largo del reactor para distintas presiones de entrada. Si bien este modelo representa correctamente la reacción, la figura 5.2 muestra la presencia de un “hot spot” casi a la entrada del reactor. Esto, debido a lo exotérmica que es (y que son) las oxidaciones parciales de hidrocarburos. La existencia de este “hot spot” tan cerca de la entrada del reactor y su respectiva magnitud, sugiere que la suposición de temperatura constante en la coordenada radial no sea adecuada. Además, este modelo solo considera la reacción de furfural hacia anhídrido maleico, obviando la oxidación paralela a CO_2 .

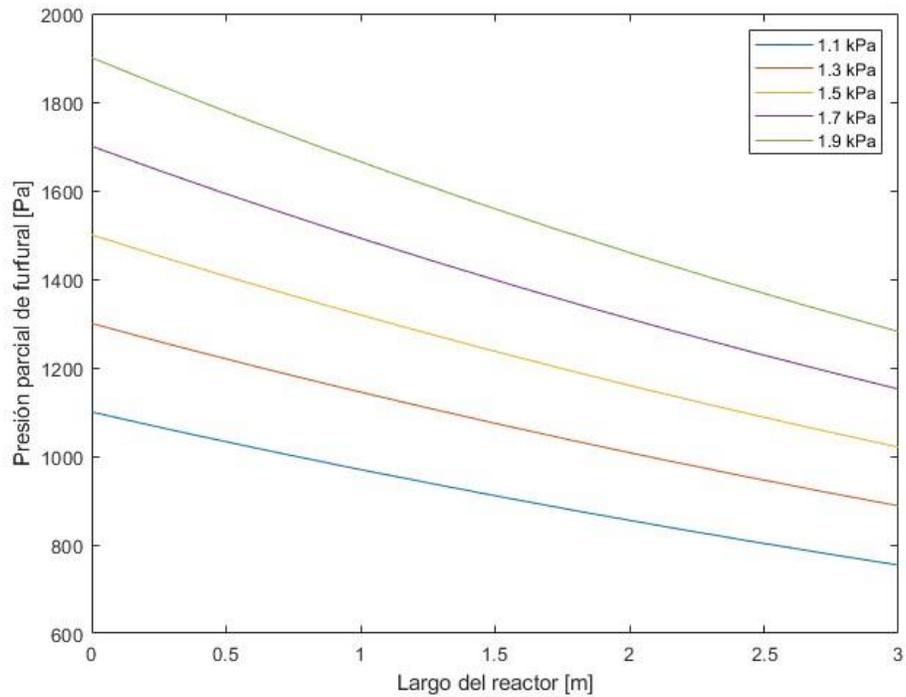


Figura 5.1 Perfil de presión parcial de furfural en función del largo del reactor a distintas presiones parciales de furfural para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de referencia de 630K.

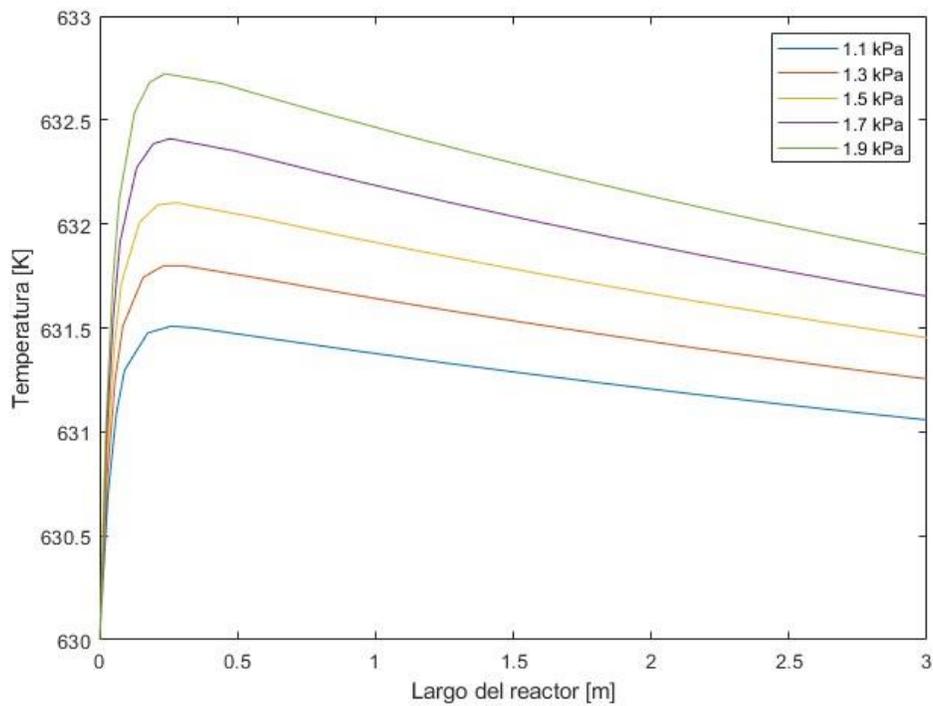


Figura 5.2 Perfil de temperatura en función del largo del reactor a distintas presiones parciales de furfural para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de referencia de 630K.

5.2 Modelo bidimensional

5.2.1 Perfil de conversión y temperatura

En la figura 5.3 se presentan los perfiles axiales de conversión y temperatura para los tres catalizadores estudiados. La curva azul corresponde a la conversión total de furfural, la naranja a la conversión de furfural hacia anhídrido maleico y la amarilla la conversión de furfural hacia CO_2 . Dichos perfiles fueron obtenidos a una temperatura de entrada de 630 K que está dentro del rango de operación para este tipo de reacciones. Además, en todos los casos, la temperatura de ingreso al reactor igualó a la del refrigerante.

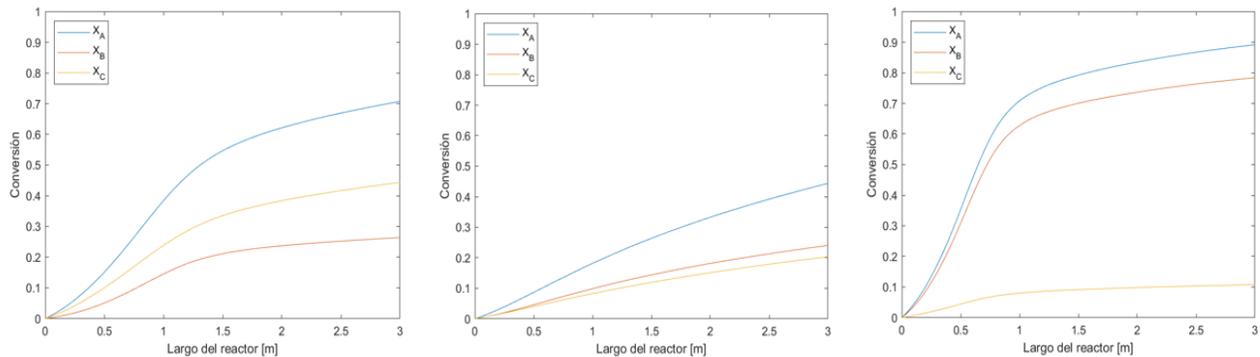


Figura 5.3 Perfil de conversión media radial en función del largo del reactor a una temperatura de entrada de 630 K. Pentóxido de vanadio soportado en alúmina (izq); VPO (centro); Pentóxido de vanadio soportado en zirconia (der).

Como se puede apreciar, existen diferencias tanto en la conversión de furfural hacia anhídrido maleico y dióxido de carbono respectivamente según el tipo de catalizador usado.

Se observa que el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina es más selectivo hacia el dióxido de carbono que el anhídrido maleico, esto, debido a que la relación entre la constante cinética para la oxidación no selectiva y la oxidación parcial indica que la oxidación no selectiva es 2.6 veces más rápida que la oxidación parcial. Dicho comportamiento no lo tienen los otros dos catalizadores usados, es decir, el furfural se convierte en mayor proporción al anhídrido maleico que a dióxido de carbono. Además, se observa en las tres figuras que todas las conversiones tienden a un máximo (el cual no se alcanza para el largo de tubo usado), esta tendencia es típica para reacciones paralelas. Finalmente, el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en óxido de zirconio es el que logró mayor conversión de furfural y anhídrido maleico y la menor conversión hacia dióxido de carbono.

El perfil de temperatura media, para los tres catalizadores, se presenta en la figura 5.4. En ella, se observa el “hot spot” independiente del tipo de catalizador, pero de distinta magnitud. Para el caso del pentóxido de vanadio soportado tanto en alúmina como en zirconia, la magnitud del “hot spot” significa un problema no menor y además su presencia es relativamente cercana a la entrada del reactor. En cambio, el catalizador VPO presenta un perfil de temperatura más uniforme y la magnitud del “hot spot” es considerablemente menor a los otros dos catalizadores. Esto se debe a que mientras mayor sea la conductividad térmica efectiva radial, mayor es la difusión térmica en esa dirección, evitando la acumulación de calor, por ende, se presentan menores temperaturas a lo largo del tubo.

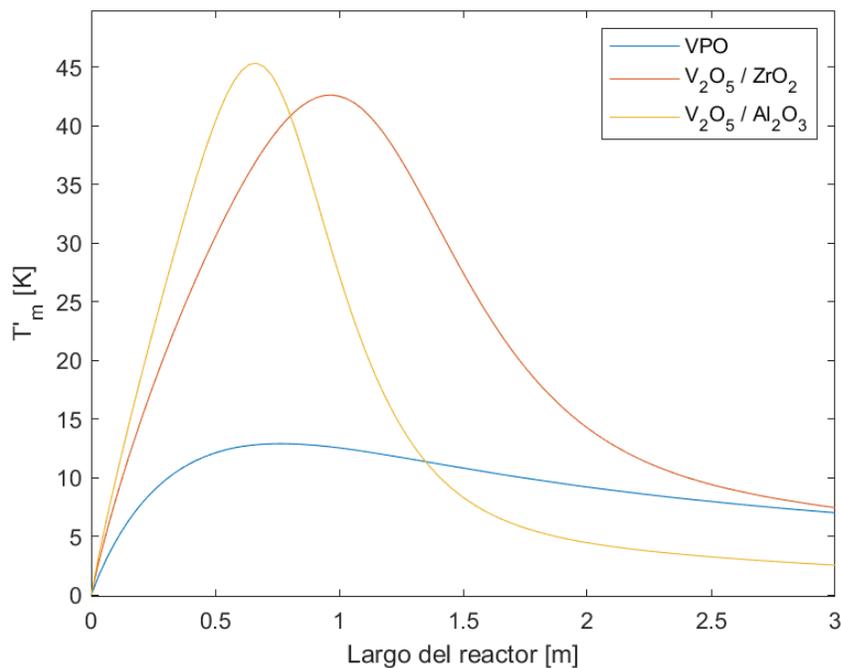


Figura 5.4 Perfil de temperatura media radial en función del largo del reactor para los tres catalizadores estudiados a una temperatura de entrada de 630 K.

El inconveniente de las reacciones altamente exotérmicas no sólo se percibe a lo largo de la coordenada axial. La figura 5.5 muestra el perfil de temperatura radial a distintas profundidades del lecho para los tres catalizadores estudiados. Los gradientes de temperatura son severos y se valida la necesidad del uso del modelo bidimensional, se aprecia que la temperatura a lo largo de la sección transversal no es constante. Notar que la importante diferencia de temperatura entre el centro del tubo y la pared. En algunos casos llega a ser mayor a 25 K, y tan solo en un tubo de 1”.

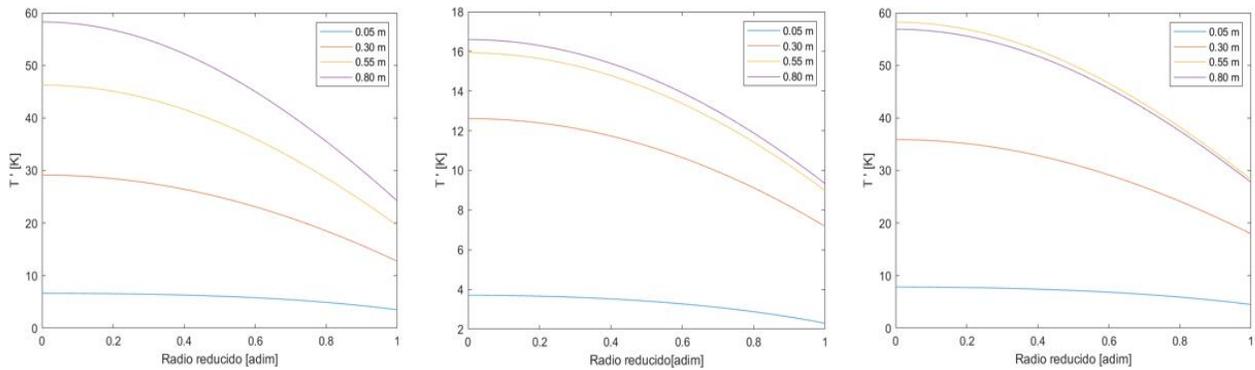


Figura 5.5 Perfil de temperatura radial en función del radio reducido a distintas profundidades de lecho a una temperatura de entrada de 630 K. Pentóxido de vanadio soportado en alúmina (izq); VPO (centro); Pentóxido de vanadio soportado en zirconia (der).

Los problemas asociados a la exotermicidad de las reacciones de oxidación parcial, particularmente la que se estudia en este trabajo, requieren de un análisis completo tanto en la dirección axial y radial. Considerando lo anterior y aprovechando el potencial de las herramientas numéricas a disposición, las figuras 5.6-8 muestran los perfiles de temperatura en 2-D para los catalizadores estudiados.

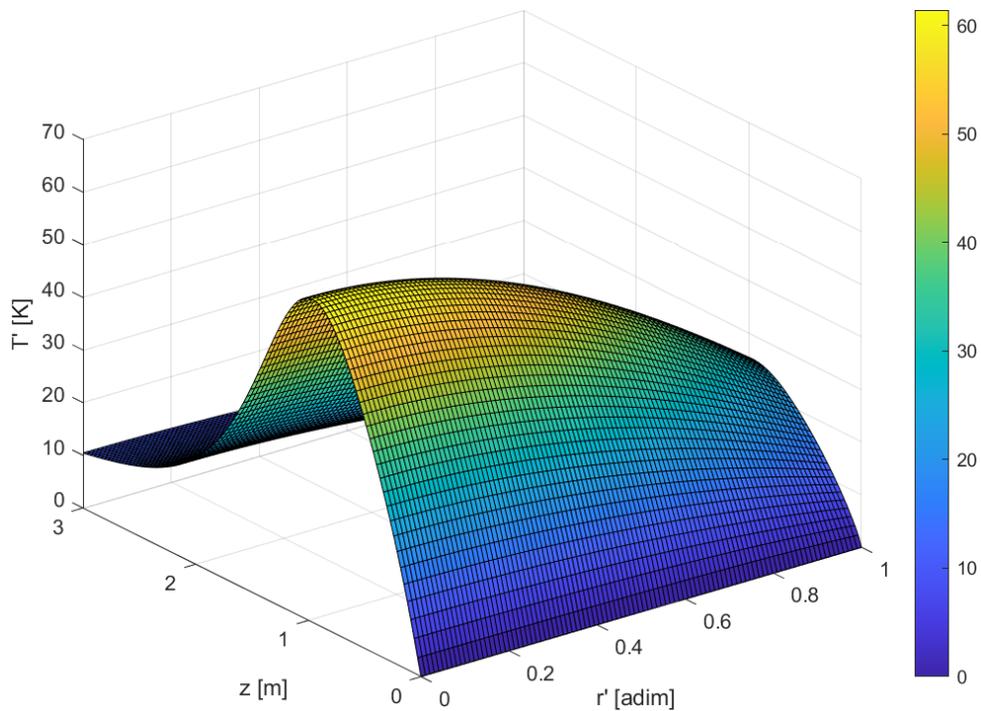


Figura 5.6 Perfil de temperatura 2-D para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de entrada de 630 K.

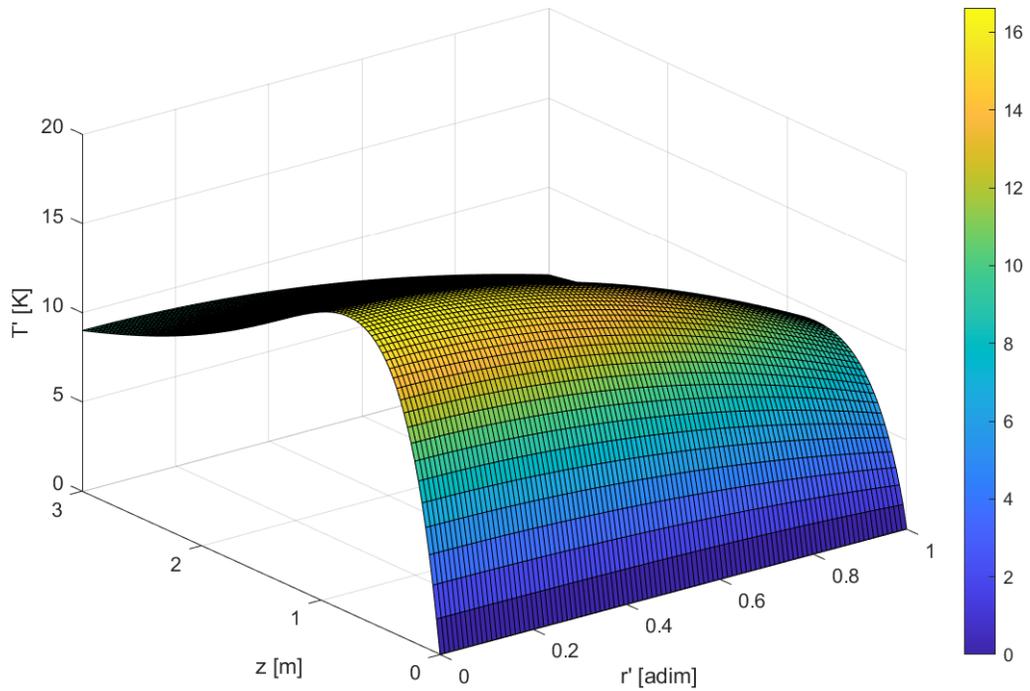


Figura 5.7 Perfil de temperatura 2-D para el catalizador VPO a una temperatura de entrada de 630 K.

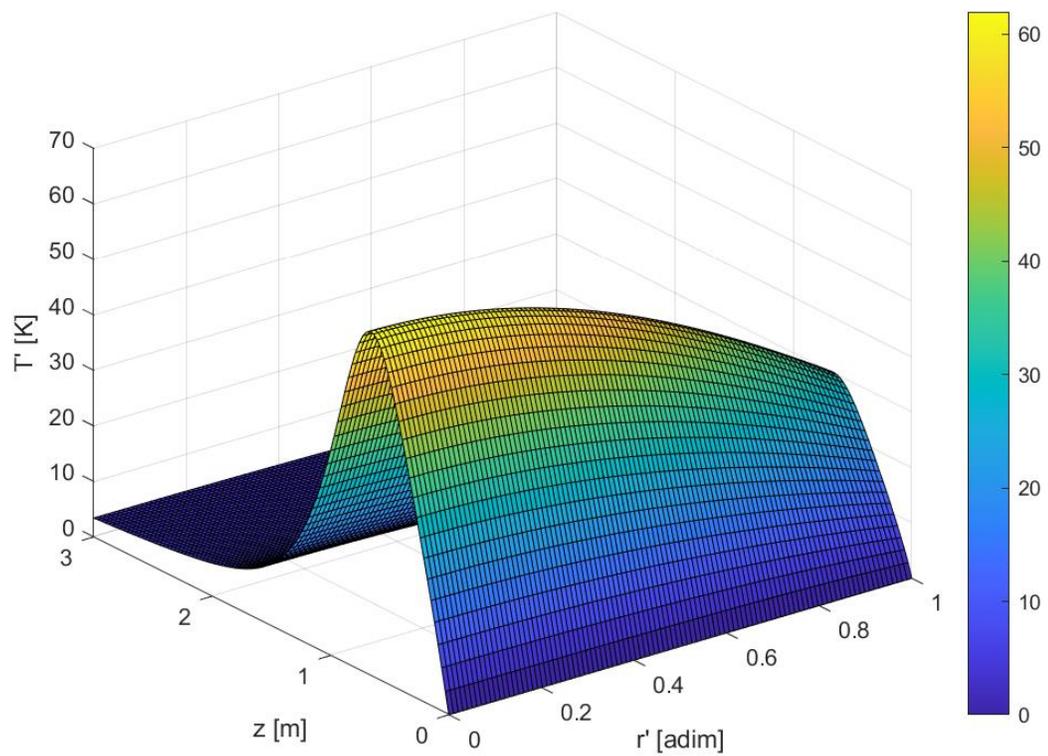


Figura 5.8 Perfil de temperatura 2-D para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en zirconia a una temperatura de entrada de 630 K.

En ellos se puede apreciar cómo cambia la temperatura tanto en la dirección axial como en la radial, observando además la magnitud del “hot spot” en ambas direcciones.

5.2.2 Efecto de la temperatura de entrada al reactor

En los incisos anteriores quedó evidenciado el principal problema de las reacciones altamente exotérmicas, la posición y magnitud del “hot spot”. Una manera de controlar esta situación es disminuyendo la temperatura de entrada al reactor, efecto que se muestra en la figura 5.9, donde se observa que, un aumento leve de la temperatura incrementa considerablemente la magnitud del “hot spot” llegando incluso a los 60 K. A su vez, la disminución de la temperatura de entrada al reactor baja la magnitud del “hot spot”, lo que en la práctica significa menor riesgo operacional debido a las altas temperaturas a las que normalmente se realiza el proceso. Sin embargo, tiene un efecto negativo sobre la conversión de furfural hacia AM, donde se observa que, al disminuir la temperatura de entrada, disminuye también la conversión hacia el producto deseado.

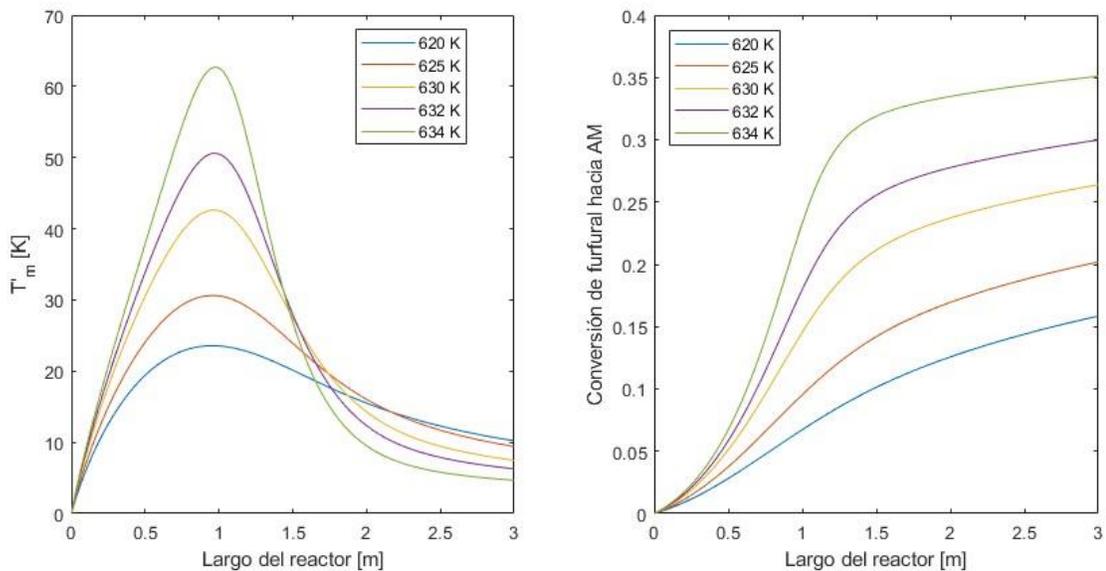


Figura 5.9 Perfil de temperatura media radial y perfil de conversión de furfural hacia AM en función del largo del reactor a distintas temperaturas de entrada para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina.

Por lo tanto, es importante recalcar que, para este caso, la influencia de la temperatura de entrada tiene efectos negativos y positivos a tomar en cuenta al momento de diseñar este tipo de reactores. Específicamente un “compromiso” entre diseñar un reactor que maximice la conversión hacia el producto deseado, pero a la vez que no tenga un aumento drástico de temperatura.

La tendencia para los otros dos catalizadores estudiados es la misma, es decir, al aumentar la temperatura de entrada al reactor, aumenta la magnitud del “hot spot” de manera considerable. Notar

que, entre la curva de color verde y morado, la diferencia de temperatura del “hot spot” es de aproximadamente 10 K tan solo al aumentar en 2 grados la temperatura de entrada.

Para ilustrar lo mencionado anteriormente, la figura 5.10 muestra cómo cambia la temperatura del “hot spot” en función de la temperatura de entrada al reactor.

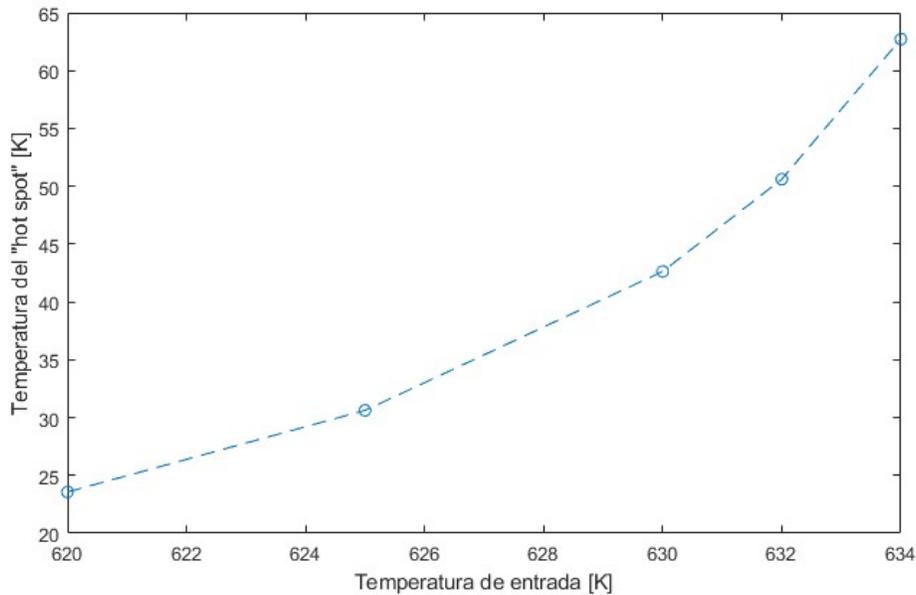


Figura 5.10 Temperatura del "hot spot" en función de la temperatura de entrada al reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina. La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.

Como se puede apreciar, la temperatura del “hot spot” aumenta de manera exponencial al aumentar tan solo unos grados la temperatura de entrada al reactor.

Finalmente, en la figura 5.11 se presenta la variación de la selectividad hacia el anhídrido maleico en función de la conversión total, variando la temperatura de entrada al reactor. La selectividad hacia el anhídrido maleico tiene un máximo lo cual coincide con lo revisado en bibliografía debido a que a mayores temperaturas se favorece la reacción no deseada. Como se mencionó anteriormente, al incrementar la temperatura de entrada también aumenta la magnitud del “hot spot” y la selectividad por el producto deseado (AM) por lo que la temperatura de entrada sería una variable de importancia no menor al momento de operar el reactor. La tendencia para los otros dos catalizadores es la misma.

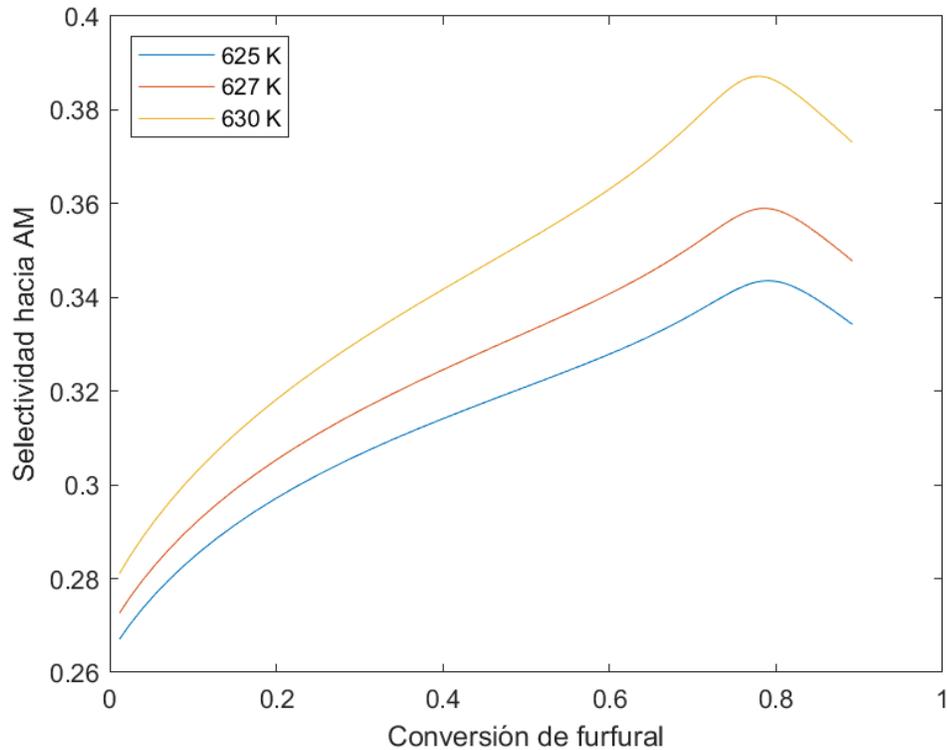


Figura 5.11 Selectividad hacia AM en función de la conversión de furfural a distintas temperaturas de entrada al reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina.

5.2.3 Efecto del flujo másico

El efecto de variar el flujo másico se presenta en la figura 5.12. Se varió el caudal con respecto al caso base de la simulación ($1.8 \text{ m}^3/\text{hr}$) y se observa que la conversión de furfural, AM y CO_2 disminuye conforme se aumenta el caudal por tubo. Esto es lógico debido a que, al aumentar el caudal, disminuye el tiempo de contacto entre el reactante y la superficie del catalizador, disminuyendo así su conversión. De esta manera si se disminuye el caudal, los reactivos están más tiempo en contacto con el catalizador y, por lo tanto, reacciona en mayor cantidad aumentando su conversión. Aun así, esta variación no tiene un efecto significativo en la conversión independiente del catalizador estudiado.

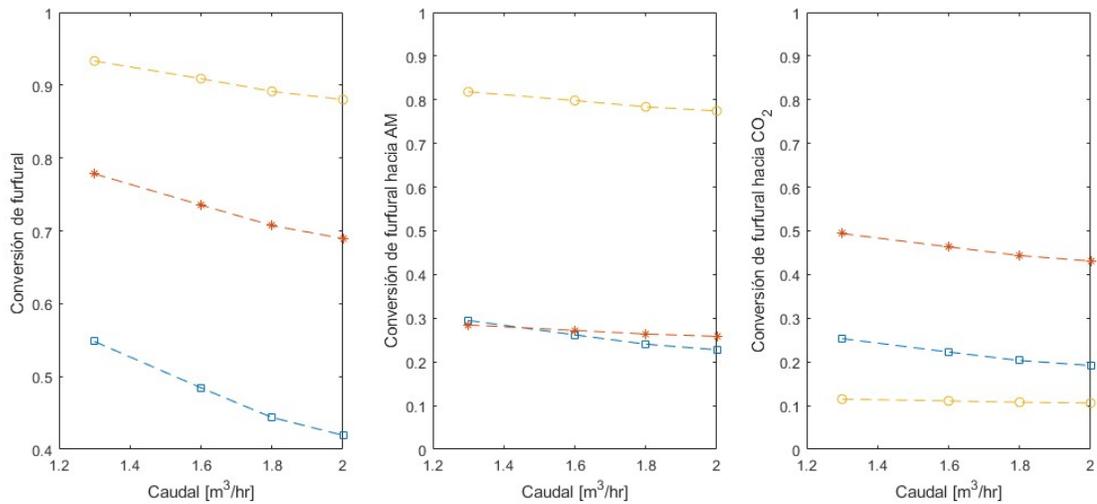


Figura 5.12 Conversión de furfural, a AM y CO₂ a distintos caudales por tubo para una temperatura de entrada de 630 K. ○(amarillo): V₂O₅/ZrO₂; □(azul): VPO; *(rojo): V₂O₅/Al₂O₃. La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.

5.2.4 Efecto del largo del tubo

La influencia del largo del reactor para los tres catalizadores estudiados se resume en la figura 5.13. La tendencia es la misma, es decir, la conversión aumenta a medida que aumenta el largo del tubo. Esto es lógico debido a que la reacción al llevarse a cabo en un tubo más largo aumenta el tiempo de residencia, aumentando la conversión. Por lo tanto, esta variable finalmente queda sujeta al criterio del ingeniero dependiendo de los requerimientos de producción, etc.

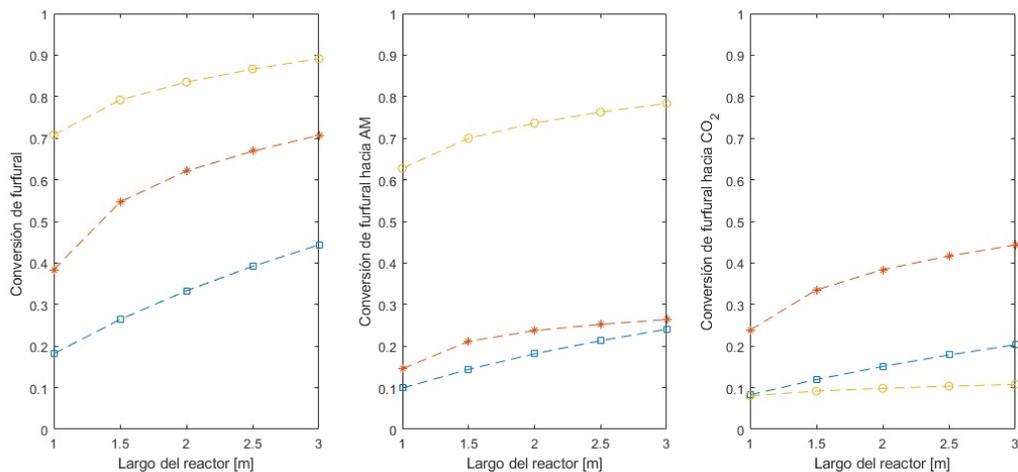


Figura 5.13 Conversión de furfural, a AM y CO₂ a distintos largos de reactor para una temperatura de 630 K. ○(amarillo): V₂O₅/ZrO₂; □(azul): VPO; ○(rojo): V₂O₅/Al₂O₃. La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.

5.2.5 Efecto de la concentración de furfural a la entrada del reactor

La figura 5.13 resume el efecto de variar la concentración de furfural a la entrada del reactor respecto del caso base (44 g/m^3), considerando que el límite de explosividad del furfural en aire es cercano al 2%. Al disminuir la concentración de furfural a la entrada del reactor, las conversiones de furfural, anhídrido maleico y dióxido de carbono disminuyen con la excepción del catalizador de pentóxido de vanadio soportado en zirconia donde la disminución de la concentración de furfural a la entrada genera un aumento en la conversión de furfural hacia dióxido de carbono, si bien la diferencia es poco apreciable en el gráfico, numéricamente sí se puede apreciar. Aun así, como el objetivo es minimizar la conversión al producto no deseado (CO_2), una concentración de 44 g/m^3 podría considerarse óptima, para el catalizador soportado en zirconia. Finalmente, y al igual que las dos variables anteriores, no afectan significativamente a la conversión (por tanto, también a la selectividad y rendimiento) de furfural, anhídrido maleico y dióxido de carbono.

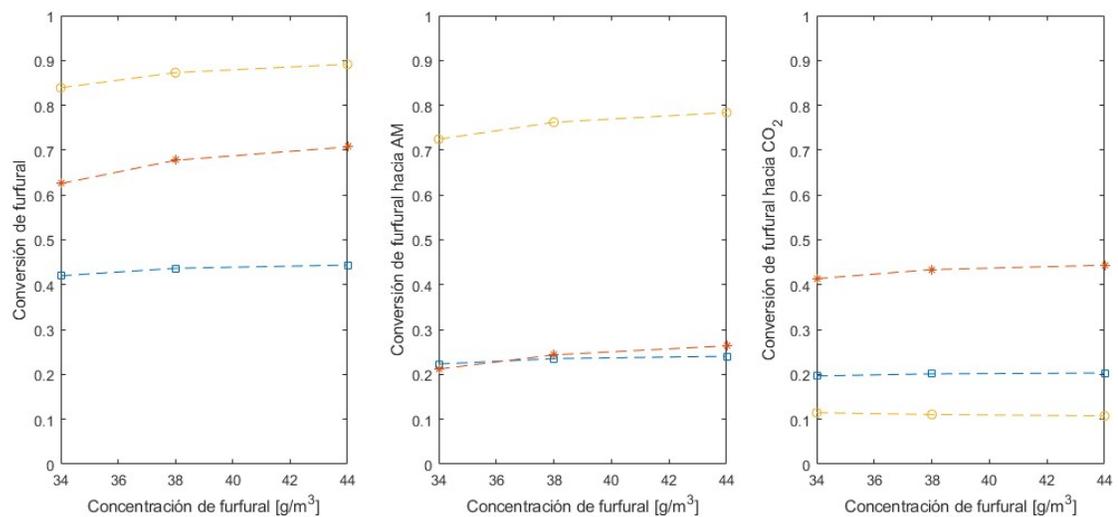


Figura 5.14 Conversión de furfural, a AM y CO_2 a distintas concentraciones de furfural para una temperatura de 630 K. ○(amarillo): $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$; □(azul): VPO; *(rojo): $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. La línea punteada es sólo para mostrar la tendencia.

Según lo visto anteriormente, existen variables que afectan en mayor medida al desempeño de la reacción. Para este caso, claramente las variables y parámetros relacionados con la transferencia de calor en el reactor tienen mayor impacto sobre la conversión y selectividad. Es por esto que, además se agrega al trabajo el impacto de variar la conductividad efectiva térmica radial y el coeficiente de transferencia de calor en la pared.

5.2.6 Efecto de parámetros del modelo

Para dimensionar la importancia de los parámetros relacionados a la transferencia de calor, la figura 5.15 muestra el perfil de temperatura media radial, pero utilizando valores de α_w y λ_{er} un 15% mayores que los usados en los cálculos anteriores. La figura 5.15 a) muestra el perfil de temperatura obtenido a una temperatura de entrada de 630 K para el caso base, pero con $\alpha_w = 0.179$ manteniendo constante el valor de λ_{er} , mientras que la figura 5.15. b) muestra el perfil de temperatura para el caso base, pero con $\lambda_{er} = 0.90$ manteniendo constante el valor de α_w .

A su vez, la figura 5.16 muestra la conversión de furfural hacia anhídrido maleico, a las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

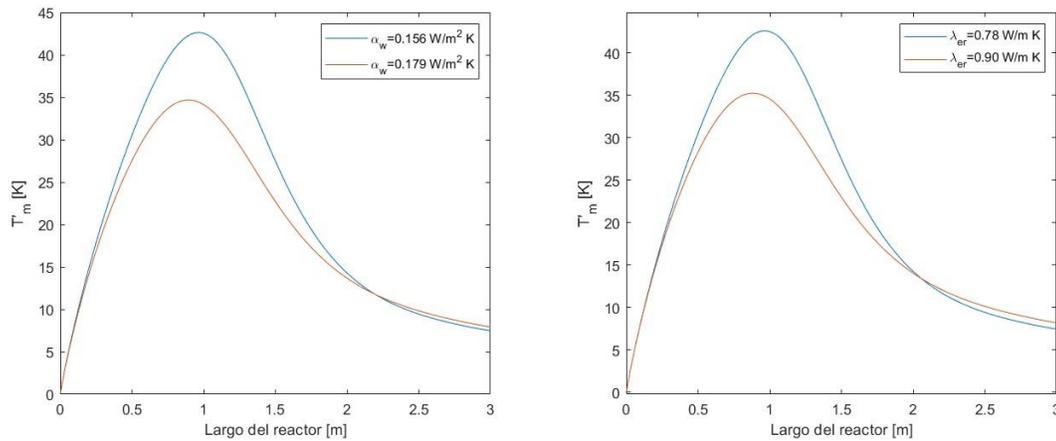


Figura 5.15 Perfil de temperatura media radial en función del largo del reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de entrada de 630 K para distintos valores de α_w y λ_{er} .

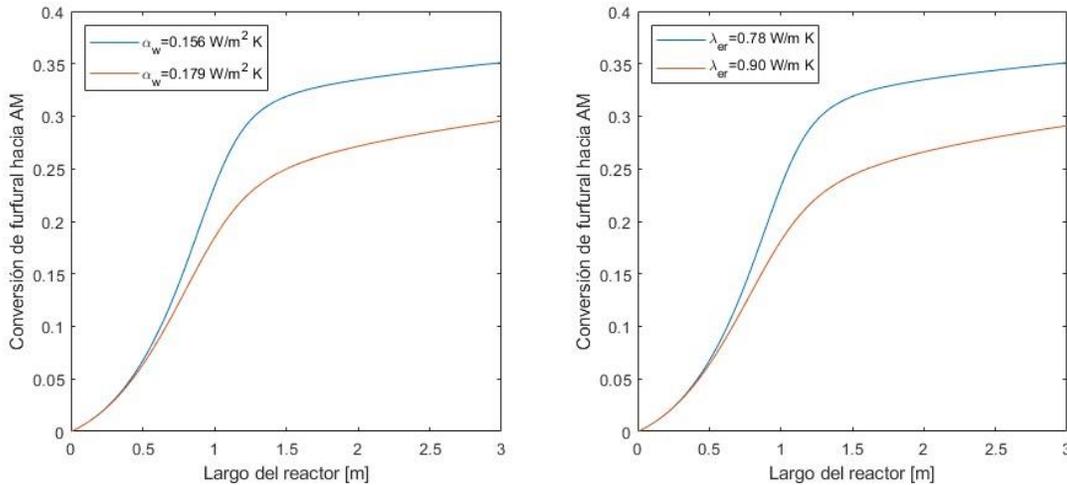


Figura 5.16 Conversión de furfural hacia anhídrido maleico en función del largo del reactor para el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina a una temperatura de entrada de 630 K para distintos valores de α_w y λ_{er} .

En ambos casos, la temperatura del “hot spot” disminuye a unos 35 K aproximadamente, lo cual es un punto positivo en términos de la operación del reactor. Sin embargo, al aumentar ambos parámetros, la conversión de furfural hacia AM disminuye, pero no en gran magnitud.

Como se pudo apreciar, en reacciones altamente exotérmicas, las variables y parámetros relacionado con la transferencia de calor son sumamente importantes para la precisión y validación del modelo. El uso del modelo en 2-D demostró representar correctamente lo que ocurre en este tipo de reacciones donde el foco principal es evitar los “hot spot” para no deteriorar el catalizador y el sistema en sí. Y no solo eso, sino para delimitar los rangos de operación del reactor, de esta manera siempre nos encontraremos en una “zona segura”. Finalmente, existe un compromiso entre manipular variables que sí generan efectos positivos en términos de conversión y/o selectividad, y el cuidado de no perjudicar al catalizador y/o el reactor.

6. Conclusiones

En el presente trabajo, se modeló la oxidación parcial de furfural a anhídrido maleico en un reactor de lecho fijo multi-tubular. Esto se realizó mediante modelos pseudo-homogéneos en 1 y 2 dimensiones respectivamente, el primero se usó para comprobar la existencia del “hot spot” a lo largo del reactor. Se programó una rutina en Matlab capaz de resolver los balances de materia y energía mediante el método de diferencias finitas.

Se obtuvo el perfil de conversión para los catalizadores V_2O_5/Al_2O_3 , VPO y V_2O_5/ZrO_2 alcanzando conversiones de furfural del 70%, 45% y 90% respectivamente, a una temperatura de entrada 630 K. A diferencia del catalizador VPO y el pentóxido de vanadio soportado en zirconia, donde la conversión de furfural hacia el AM fue mayor en relación con la conversión hacia CO_2 , el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina fue más selectivo hacia el CO_2 que el AM debido a que la relación entre las constantes cinéticas para la oxidación no selectiva y oxidación parcial indicó que la oxidación no selectiva es 2.6 veces más rápida que la oxidación parcial.

El catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina presentó el perfil de temperatura media más pronunciado con una temperatura del “hot spot” de 45 K, debido a que, al tener la menor conductividad térmica efectiva radial, la difusión térmica es menor, por tanto, se acumula mayor cantidad de calor aumentando la temperatura media en el tubo. La tendencia a lo largo de la sección transversal es la misma, donde la diferencia de temperatura entre el centro y la pared del tubo para este catalizador es la mayor en relación con el resto.

Al aumentar la temperatura de entrada al reactor aumenta la magnitud del “hot spot” junto con la conversión de furfural hacia AM. Además, aumenta la selectividad hacia el AM la cual tiene un máximo cuando la conversión de furfural es del 65%.

El flujo másico y la concentración de furfural a la entrada no generaron cambios significativos en la conversión de furfural. Por otro lado, el largo del reactor sí generó variaciones significativas en la conversión de furfural.

Aumentar el coeficiente de transferencia de calor en la pared y la conductividad térmica efectiva radial tuvo efectos positivos en el perfil de temperatura permitiendo la menor acumulación de calor en el tubo y, por ende, disminuyendo la temperatura del “hot spot”. Sin embargo, tuvo un efecto negativo

disminuyendo la conversión de furfural hacia AM al no poder alcanzar mayores temperaturas dentro del tubo, corroborando que al disminuir la temperatura de entrada el reactor, disminuye la conversión hacia AM.

7. Bibliografía

- Agirre, I., Gandarias, I., Granados, M. L., & Arias, P. L. (2020a). Process design and techno-economic analysis of gas and aqueous phase maleic anhydride production from biomass-derived furfural. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *10*(4), 1021–1033.
<https://doi.org/10.1007/s13399-019-00462-w>
- Agirre, I., Gandarias, I., Granados, M. L., & Arias, P. L. (2020b). Process design and techno-economic analysis of gas and aqueous phase maleic anhydride production from biomass-derived furfural. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *10*(4), 1021–1033.
<https://doi.org/10.1007/s13399-019-00462-w>
- Aguilar, A., Twardowski, T., & Wohlgemuth, R. (2019). Bioeconomy for Sustainable Development. In *Biotechnology Journal* (Vol. 14, Issue 8). Wiley-VCH Verlag.
<https://doi.org/10.1002/biot.201800638>
- Alonso-Fagúndez, N., Granados, M. L., Mariscal, R., & Ojeda, M. (2012a). Selective conversion of furfural to maleic anhydride and furan with VO_x/Al₂O₃ catalysts. *ChemSusChem*, *5*(10), 1984–1990. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200167>
- Alonso-Fagúndez, N., Granados, M. L., Mariscal, R., & Ojeda, M. (2012b). Selective conversion of furfural to maleic anhydride and furan with VO_x/Al₂O₃ catalysts. *ChemSusChem*, *5*(10), 1984–1990. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200167>
- Alonso-Fagúndez, N., Ojeda, M., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., & López Granados, M. (2017). Gas phase oxidation of furfural to maleic anhydride on V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalysts: Reaction conditions to slow down the deactivation. *Journal of Catalysis*, *348*, 265–275.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.005>
- Blanco, J., Linares, M., López Granados, M., Agirre, I., Gandarias, I., Arias, P. L., Iglesias, J., Moreno, J., & García, A. (2022). Integrated Environmental and Exergoeconomic Analysis of Biomass-Derived Maleic Anhydride. *Advanced Sustainable Systems*, *6*(9).
<https://doi.org/10.1002/adsu.202200121>
- Bozell, J. J., & Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “top 10” revisited. *Green Chemistry*, *12*(4), 539–555. <https://doi.org/10.1039/b922014c>
- Brandstädter, W. M., & Kraushaar-Czarnetzki, B. (2007). Maleic anhydride from mixtures of n-butenes and n-butane: Simulation of a production-scale nonisothermal fixed-bed reactor.

- Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(5), 1475–1484.
<https://doi.org/10.1021/ie061142q>
- Carberry, J. J., & Wendel E, M. M. (1963). *A Computer Model of the Fixed Bed Catalytic Reactor: The Adiabatic and Quasi-adiabatic Cases*.
- Energy Agency, I. (2020). *Statistics report Key World Energy Statistics 2020*.
- Froment, G., Bischoff, K., & De Wilde, J. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design*.
- Ge, X., Chang, C., Zhang, L., Cui, S., Luo, X., Hu, S., Qin, Y., & Li, Y. (2018). Conversion of Lignocellulosic Biomass Into Platform Chemicals for Biobased Polyurethane Application. In *Advances in Bioenergy* (Vol. 3, pp. 161–213). Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2018.03.002>
- Gómez-Cápiro, O., Bravo, L., Lagos, P., Santander, P., Pecchi, G., & Karelavic, A. (2021a). Kinetic and structural understanding of bulk and supported vanadium-based catalysts for furfural oxidation to maleic anhydride. *Catalysis Science and Technology*, 11(19), 6477–6489.
<https://doi.org/10.1039/d1cy01060c>
- Gómez-Cápiro, O., Bravo, L., Lagos, P., Santander, P., Pecchi, G., & Karelavic, A. (2021b). Kinetic and structural understanding of bulk and supported vanadium-based catalysts for furfural oxidation to maleic anhydride. *Catalysis Science and Technology*, 11(19), 6477–6489.
<https://doi.org/10.1039/d1cy01060c>
- Kamm, Birgit., Gruber, Patrick., & Kamm, Michael. (2005). *Biorefineries - Industrial Processes and Products : Status Quo and Future Directions*. WILEY-VCH.
- Lara, L., Chávez, Z., & Castañeda, J. (2019). *El método de diferencias finitas*.
- Leva, M. (1949). Fluid flow through packed beds. *Chem. Eng*, 56(5), 115-117.
- Li, X. K., Ji, W. J., Zhao, J., Zhang, Z., & Au, C. T. (2006). A comparison study on the partial oxidation of n-butane and propane over VPO catalysts supported on SBA-15, MCM-41, and fumed SiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 306, 8–16.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.061>
- Mamman, A. S., Lee, J. M., Kim, Y. C., Hwang, I. T., Park, N. J., Hwang, Y. K., Chang, J. S., & Hwang, J. S. (2008). Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. In *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* (Vol. 2, Issue 5, pp. 438–454). <https://doi.org/10.1002/bbb.95>
- Müller, M., Kutschauer, M., Böcklein, S., Mestl, G., & Turek, T. (2021). Improved Kinetics of n-Butane Oxidation to Maleic Anhydride: The Role of Byproducts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(1), 218–229. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05029>

- Murthy, M. S., & Rajamani, K. (1974). KINETICS OF VAPOUR PHASE OXIDATION OF FURFURAL ON VANADIUM CATALYST. In *Chemical Engineering Science* (Vol. 29). Pergamon Press.
- NIST (2004). Furfural, National Institute of Standards and Technology. Retrieved on 7 Mar. 2004 from <http://wwwwebbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=FURFURAL&units=SI&IR=on&cMS=on>
- Reddy, B. M., Han, D. S., Jiang, N., & Park, S. E. (2008). Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with carbon dioxide over ZrO₂-based composite oxide catalysts. *Catalysis Surveys from Asia*, 12(1), 56–69. <https://doi.org/10.1007/s10563-007-9039-8>
- Rodenas, Y., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., Martín Alonso, D., Dumesic, J. A., & López Granados, M. (2018). Improving the production of maleic acid from biomass: TS-1 catalysed aqueous phase oxidation of furfural in the presence of γ -valerolactone. *Green Chemistry*, 20(12), 2845–2856. <https://doi.org/10.1039/c8gc00857d>
- Ross, J. R. H. (2019). The Kinetics and Mechanisms of Catalytic Reactions. In *Contemporary Catalysis* (pp. 161–186). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63474-0.00007-2>
- Shi, S., Guo, H., & Yin, G. (2011). Synthesis of maleic acid from renewable resources: Catalytic oxidation of furfural in liquid media with dioxygen. *Catalysis Communications*, 12(8), 731–733. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.033>
- Trifirò, F., & Grasselli, R. K. (2014). How the yield of maleic anhydride in n-butane oxidation, using VPO catalysts, was improved over the years. *Topics in Catalysis*, 57(14), 1188–1195. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0285-5>
- Van Welsenaere, R. J., & Froment, G. F. (1970). Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors. In *Chemical Engineering Science* (Vol. 25). Pergamon Press.
- Vargas, N. (2022). *Estudio cinético de la oxidación parcial de furfural sobre catalizadores de vanadio*.
- Werpy, T., & Petersen, G. (2004). *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced by the Staff at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) National Renewable Energy Laboratory (NREL) Office of Biomass Program (EERE) For the Office of the Energy Efficiency and Renewable Energy*.

Zenner, A., Fiaty, K., Bellière-Baca, V., Rocha, C., Gauthier, G., & Edouard, D. (2019). *Effective heat transfers in packed bed: Experimental and model investigation.*

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.02.028>

Zhao, Y., Lu, K., Xu, H., Zhu, L., & Wang, S. (2021). A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 139). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110706>

8. Anexos

8.1 Anexo A. Rutina Matlab para el modelo unidimensional.

```

% Modelo 1-D pseudo-homogéneo únicamente para la reacción Furfural--->AM

clear
clc
global R dt dp qb Mm us H_r1 Cp pt pbo U Ta

% Parámetros

R = 8314.5; % Constante de los gases [kJ/m^2*s]
L = 3; % Largo tubo [m]
dt = 2.54*10^-2; % Diámetro tubo [m]
dp = 3*10^-3; % Diámetro partícula [m]
qb = 1300; % Densidad bulk catalizador [kg/m^3]
Mm = 29.67; % Masa molar promedio [kg/kmole]
us = 1; % Velocidad lineal [m/s]
H_r1 = 0.8828e+6; % Entalpía de reacción 1 [kJ/kmole]
Cp = 1.058; % Calor específico [kJ/Kg*K]
pt = 1*10^5; % Presión total [Pa]
pbo = 0.211*10^5; % Presión parcial de oxígeno [Pa]
U = 0.096; % Coeficiente global de T. calor [kJ/m^2*s]
Tin = 357; % Temperatura [°C]
Ta = Tin + 273; % Temperatura [K]
% Presiones de entrada [Pa]
pao = 1100;
pa1 = 1200;
pa2 = 1300;
pa3 = 1400;
pa4 = 1500;
pa5 = 1600;
pa6 = 1700;
pa7 = 1800;
pa8 = 1900;
pa9 = 2000;

%Condiciones iniciales
po = pao;
To = Ta;
yo = [po To];

y2 = [pa2 To];

y4 = [pa4 To];

y6 = [pa6 To];

y8 = [pa8 To];

% Solución EDOs
figure(1)
[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], yo);

```

```

plot(z,y(:,1)); hold on; title('Perfil de presión parcial'); xlabel('z [m]');
ylabel('Presión parcial [Pa]')

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y2);
plot(z,y(:,1)); hold on; title('Perfil de presión parcial'); xlabel('z [m]');
ylabel('Presión parcial [Pa]')

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y4);
plot(z,y(:,1)); hold on; title('Perfil de presión parcial'); xlabel('z [m]');
ylabel('Presión parcial [Pa]')

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y6);
plot(z,y(:,1)); hold on; title('Perfil de presión parcial'); xlabel('z [m]');
ylabel('Presión parcial [Pa]')

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y8);
plot(z,y(:,1)); hold on; title('Perfil de presión parcial'); xlabel('z [m]');
ylabel('Presión parcial [Pa]')

legend('1.1 kPa', '1.3 kPa', '1.5 kPa', '1.7 kPa', '1.9 kPa')

figure(2)
[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], yo);
plot(z,y(:,2)); hold on; title('Perfil de temperatura'); xlabel('z [m]');
ylabel('Temperatura [K]');

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y2);
plot(z,y(:,2)); hold on; title('Perfil de temperatura'); xlabel('z [m]');
ylabel('Temperatura [K]');

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y4);
plot(z,y(:,2)); hold on; title('Perfil de temperatura'); xlabel('z [m]');
ylabel('Temperatura [K]');

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y6);
plot(z,y(:,2)); hold on; title('Perfil de temperatura'); xlabel('z [m]');
ylabel('Temperatura [K]');

[z,y] = ode15s('HC_oxidation_model', [0 L], y8);
plot(z,y(:,2)); hold on; title('Perfil de temperatura'); xlabel('z [m]');
ylabel('Temperatura [K]');

legend('1.1 kPa', '1.3 kPa', '1.5 kPa', '1.7 kPa', '1.9 kPa')

```

La rutina anterior resuelve el balance en 1-D descrito por la función definida como “HC_oxidation model” la cual se define a continuación.

```
function dydz = HC_oxidation_model(z,y)
global R dt dp qb Mm us H_r1 Cp pt pbo U Ta
pa = y (1);
T = y (2);
kp = (10^-10)*exp(20.673 - 15231/T)/3600;
rF = kp*pbo*pa;
qg = (pt*Mm)/(R*T);
dTdz = (H_r1*qb*rF - 4*(U/dt)*(T-Ta)) / (us*qg*Cp);
dpadz = -(1/qg*us)*Mm*pt*qb*rF;
dydz = [dpadz; dTdz];
end
```

8.2 Anexo B. Rutina Matlab para el modelo bidimensional.

```

% Modelo 2-D pseudo-homogéneo considerando solo dispersión radial %
clc
clear
close all

L = 3; % Largo tubo [m]
Rt = 0.0125; % Radio tubo [m]
dp = 0.003; % Diámetro partícula [m]
% qb = 1000; % Densidad bulk catalizador [kg/m^3]          VPO
qb = 1300; % Densidad bulk catalizador [kg/m^3]          ALUMINA
% qb = 1890; % Densidad bulk catalizador [kg/m^3]          ZIRCONIA
Mm = 29.67; % Masa molar promedio [kg/kmol]
us = 1; % Velocidad lineal [m/s]
Cp = 1.058; % Calor específico [kJ/kg*K]
T0 = 630; % Temperatura entrada al reactor [K]
% Pe_mR = 7; % Numero de Péclet masico en dirección radial VPO
Pe_mR = 10; % Numero de Péclet masico en dirección radial ALUMINA
% Pe_mR = 10; % Numero de Péclet masico en dirección radial ZIRCONIA
G = 4684; % Velocidad másica superficial [kg/m^2*hr]
Na0 = 0.00924; % Fracción molar entrada de o-xileno
N0 = 0.208; % Fracción molar entrada oxígeno
deltaH1 = -0.883e+6; % Entalpia rx 1 [kJ/kmol]
deltaH3 = -2.3e+6; % Entalpia rx 3 [kJ/kmol]
% lambda_er = 1.30e-3; % Conductividad térmica radial efectiva [kJ/m*s*K] VPO
lambda_er = 0.78e-3; % Conductividad térmica radial efectiva [kJ/m*s*K] ALUMINA
% lambda_er = 1.04e-3; % Conductividad térmica radial efectiva [kJ/m*s*K] ZIRCONIA

alpha_w = 0.156; % Coeficiente de TC en la pared [kJ/m^2*s*K]
alpha_t = (alpha_w*dp)/lambda_er; % [adim]

% Parametros %

a1 = 1/Pe_mR; % [adim]
Pe_mR = 1/a1; % [adim]
a2 = 3600*lambda_er/(G*Cp*dp); % [adim]
Pe_hR = 1/a2; % [adim]
b1 = (qb*dp*Mm)/(G*Na0); % [kg*h/kmol]
b2 = (qb*dp*-deltaH1)/(G*Cp); % [kg*h*K/kmol]
b3 = (qb*dp*-deltaH3)/(G*Cp); % [kg*h*K/kmol]

% Discretización eje radial y axial %
Nr = 100;
Nz = 100;
r = linspace(0,Rt,Nr)./dp;
dr = r(2)-r(1);
z = linspace(0,L,Nz)./dp;
dz = z(2)-z(1);

% Condicion de contorno en z=0 %
CC_Xb = zeros(1,Nr);
CC_Xc = zeros(1,Nr);
CC_T = zeros(1,Nr);
CC = [CC_Xb CC_Xc CC_T];

```

```

% ODE SOLVER %
[z,y]=ode15s(@f,z,CC,[],a1,a2,b1,b2,b3,Na0,N0,T0,Nr,r,dr,alpha_t);

% Definir valores %
Xb = y(:,1:Nr);
Xc = y(:,Nr+1:2*Nr);
T = y(:,2*Nr+1:3*Nr);
Xa = Xb+Xc;

% Valores recalculados %
% Condiciones de borde en r = 0 %
Xb(:,1) = (4.*Xb(:,2)-Xb(:,3))./3; % dXb/dr = 0
Xc(:,1) = (4.*Xc(:,2)-Xc(:,3))./3; % dXc/dr = 0
T(:,1) = (4.*T(:,2)-T(:,3))./3; % dT/dr = 0

% Condiciones de borde en r = Rt;
Xb(:,end) = (4.*Xb(:,end-1)-Xb(:,end-2))./3; % dXb/dr = 0
Xc(:,end) = (4.*Xc(:,end-1)-Xc(:,end-2))./3; % dXc/dr = 0
T(:,end) = (4.*T(:,end-1)-T(:,end-2))./(3+(2.*dr.*alpha_t)); % dT/dr =

% Gráficos
r_red = r.*(dp/Rt);
z_dim = z.*dp;
figure(1);
plot(r_red,T(3,:)); title('T_0 = 630K'); xlabel('r/R_t [adim]'); ylabel('T ''[K]'); hold
on
plot(r_red,T(11,:));
plot(r_red,T(19,:));
plot(r_red,T(27,:));
legend('0.05 m','0.30 m','0.55 m','0.80 m');
figure(2);
surf(r_red,z_dim,T)
title('T-T0 (z,r)')
xlabel('r'' [adim]')
ylabel('z'' [adim]')

for i=1:Nz
Xbprom(i,:)=2*Xb(i,:).*r_red;
Xcprom(i,:)=2*Xc(i,:).*r_red;
Xaprom(i,:)=Xbprom(i,:)+Xcprom(i,:);
Tprom(i,:)=2*T(i,:).*r_red;
Xbfinal(i,:)=trapz(r_red,Xbprom(i,:));
Xcfinal(i,:)=trapz(r_red,Xcprom(i,:));
Xafinal(i,:)=Xbfinal(i,:)+Xcfinal(i,:);
Tfinal(i,:)=trapz(r_red,Tprom(i,:));
Xfinal=[Xafinal Xbfinal Xcfinal];
end

figure(3)
plot(z_dim,Xfinal); xlabel('Largo del reactor [m]'); ylabel('Conversión'); ylim([0 1])
legend('FUR','AM','CO_2');

```

```

figure(4)
plot(z_dim,Tfinal); xlabel('z [m]'); ylabel('T_m' [K]')
figure(5)
plot(Xafinal,Xbfinal./Xafinal)
figure(6)
plot(Xafinal,Xcfinal./Xafinal)
figure(7)
plot(Xafinal,Xbfinal./(Xafinal))
Select=Xbfinal./Xafinal;
max(Tfinal)

```

```
Xend = [Xafinal(end) Xbfinal(end) Xcfinal(end)];
```

```
% Función % Usando aproximación de diferencias finitas centrada
```

```

function dydz=f(z,y,a1,a2,b1,b2,b3,Na0,N0,T0,Nr,r,dr,alpha_t)
dydz = zeros(length(y),1);
dXbdz = zeros(Nr,1);
dXcdz = zeros(Nr,1);
dTdz = zeros(Nr,1);

```

```
% Definir valores %
```

```

Xb = y(1:Nr);
Xc = y(Nr+1:2*Nr);
T = y(2*Nr+1:3*Nr);
Xa = Xb+Xc;

```

```
% Condiciones de borde en  $r = 0$  %
```

```
% finita progresiva %
```

```

Xb(1) = (4*Xb(2)-Xb(3))./3;
Xc(1) = (4*Xc(2)-Xc(3))./3;
T(1) = (4*T(2)-T(3))./3;

```

```
% Condiciones de borde en  $r = R_t$ ;
```

```
% finita regresiva %
```

```

Xb(end) = (4*Xb(end-1)-Xb(end-2))./3;
Xc(end) = (4*Xc(end-1)-Xc(end-2))./3;
T(end) = (4*T(end-1)-T(end-2))./(3+(2.*dr.*alpha_t));

```

```
% Puntos interiores usando aproximación de diferencias finitas centrada %
```

```
for i=2:Nr-1
```

```

% k1(i) = exp(26.757-(18764./(T(i)+T0))); % VPO
% k3(i) = exp(14.206-(10825./(T(i)+T0))); % VPO
k1(i) = exp(20.673-(15231./(T(i)+T0))); % V205/Al2O3
k3(i) = exp(13.116-(9866./(T(i)+T0))); % V205/Al2O3
% k1(i) = exp(20.388-(14162./(T(i)+T0))); % ZIRCONIA
% k3(i) = exp(10.411-(8878./(T(i)+T0))); % ZIRCONIA
ra(i) = (k1(i)+k3(i)).*Na0*N0.*(1-Xb(i)-Xc(i));
rb(i) = Na0*N0.*(k1(i).*(1-Xb(i)-Xc(i)));
rc(i) = Na0*N0.*(k3(i).*(1-Xb(i)-Xc(i)));
Xa(i) = Xb(i)+Xc(i);

```

```
    dXbdz(i)=a1.*(((Xb(i+1)-2.*Xb(i)+Xb(i-1))./dr.^2)+(1./r(i)).*((Xb(i+1)-Xb(i-1))./2.*dr))+b1.*rb(i);  
    dXcdz(i)=a1.*(((Xc(i+1)-2.*Xc(i)+Xc(i-1))./dr.^2)+(1./r(i)).*((Xc(i+1)-Xc(i-1))./2.*dr))+b1.*rc(i);  
    dTdz(i)= a2.*(((T(i+1)-2.*T(i)+T(i-1))./dr.^2)+(1./r(i)).*((T(i+1)-T(i-1))./2.*dr))+b2.*rb(i)+b3.*rc(i);
```

```
end
```

```
dydz=[dXbdz;dXcdz;dTdz];
```

```
end
```