Análisis y desarrollo de la simulación de reactores monolíticos de canales interconectados mediante dinámica de fluidos computacional

Enrique Marduga Borges

Máster en Ingeniería Química

MÁSTERES DE LA UAM 2019 - 2020

Facultad de Ciencias







## MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2019-2020

Trabajo Fin de Master

# ANÁLISIS Y DESARROLLO DE LA SIMULACIÓN DE REACTORES MONOLÍTICOS DE CANALES INTERCONECTADOS MEDIANTE DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL

<u>Autor</u>

Enrique Madurga Borges

## **Directores**

Asunción Quintanilla Gómez

Jose Antonio Casas de Pedro

Diciembre 2019

Este trabajo ha sido desarrollado dentro de los proyectos MAT2015-67437-R y CTM2016 -76454-R (MINECO, FEDER, UE)

#### RESUMEN

Los simuladores CFD (Computational Fluid Dynamics) se han convertido en una de las herramientas principales en la Industria y en Investigación, para comprender y analizar de forma más detallada el funcionamiento de diversos sistemas ingenieriles y promover el desarrollo de nuevos productos y procesos. En el presente Trabajo se llevó a cabo el modelado y la simulación CFD de reactores monolíticos Fe/SiC de canales interconectados, con el fin de obtener un prototipo optimizado que asegure el mejor rendimiento de la reacción, para que posteriormente se pueda diseñar, escalar y emplear a nivel industrial. Estos monolitos impresos en 3D mediante la técnica de Robocasting se presentan como una de las alternativas más prometedoras y robustas para los procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO), en este caso aplicada al tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos no biodegradables, como el fenol.

Las simulaciones se configuraron en COMSOL Multiphysics utilizando las ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento (Navier-Stokes) y los balances de materia, para acoplar los fenómenos de flujo de fluidos y transferencia de materia – reacción química, respectivamente. Estas ecuaciones se resolvieron en los dominios de celda correspondientes (canal y pared catalítica) para diferentes condiciones de operación y para tres geometrías de canal: ortogonal (90°), honeycomb-triangular (HC) y radial (RAD). Para la configuración del modelo se efectuaron una serie de simplificaciones oportunas para facilitar la convergencia de las simulaciones finales. Además, se realizó un estudio de malla (estudio de sensibilidad) para alcanzar el compromiso óptimo entre tiempo de cálculo y exactitud de los resultados.

La validación del modelo propuesto se apoyó en resultados experimentales obtenidos de ensayos a escala de laboratorio de CWPO de fenol, realizados en un reactor monolítico de celdas cuadradas (0,52 % wt. Fe/SiC; D~13 mm; H~40 mm; 74 celdas/cm<sup>2</sup>; W<sub>CAT</sub> = 2,80 g). Los perfiles de concentración de fenol y peróxido a la salida del reactor se obtuvieron para diferentes condiciones de operación (T = 65-85 °C; Q<sub>L</sub> = 0,125-2 mL/min), las mismas que se reprodujeron en este trabajo de simulación.

El modelo fluidodinámico propuesto fue de régimen laminar (Stokes), con el que se observó el desarrollo de un perfil parabólico de velocidad que se atenúa progresivamente con el avance del fluido por el canal. Se eligió el flujo de Stokes por las pequeñas dimensiones del sistema y los bajos caudales de operación (Re < 1). Además, no se observaron pérdidas de presión y velocidad significativas, provocadas por el rozamiento e interacción del fluido con la estructura del monolito. La simulación multifísica de COMSOL permitió acoplar la fluidodinámica a la

transferencia de materia y la reacción química para estudiar los efectos combinados simultáneamente.

En cuanto a la transferencia de materia externa, se confirmó que el flujo convectivo predomina en el centro del canal, y que el flujo difusivo predomina en las interconexiones y en la capa límite laminar que se forma alrededor de la estructura, a pesar de que en las interconexiones el fluido esté estancado. Aunque ambos fenómenos dan lugar a un perfil radial de concentración de fenol/peróxido en el canal, este no es significativo y el sistema se puede modelar como flujo pistón. Un barrido de temperaturas realizado entre 25-145 °C indicó que la contribución de la difusión externa a la resistencia total para el intervalo 65-85 °C es del 16-20 %, y aumenta con la temperatura considerablemente. Se propuso una correlación del número de Sherwood para estimar los coeficientes de transferencia de materia en fase líquida para monolitos de canales interconectados.

Por otro lado, la transferencia de materia interna limita el proceso catalítico, como se dedujo de la diferencia de concentración entre la superficie y el interior de la pared catalítica. Se estudió el efecto que tienen variables como temperatura y espesor de la pared sobre el factor de efectividad interno y la conversión de fenol. En el peor escenario (85 °C en el centro del filamento), el factor de efectividad interno alcanza un valor de  $\eta$  = 0,85 para el fenol y  $\eta$  = 0,90 para el peróxido de hidrógeno.

Finalmente, la simulación de las diferentes geometrías 90/HC/RAD permite comparar el rendimiento y eficiencia de cada una de ellas en el proceso CWPO, y elegir el mejor prototipo. El aspecto más significativo observado fue que la pérdida de velocidad es más acusada para la geometría HC (3-4 veces más que RAD y 90) debido a la disposición irregular de las interconexiones, que no quedan enfrentadas dos a dos como en RAD y 90. Además, se obtuvo que el monolito HC presenta una mayor superficie interfacial, que unido a un mayor espesor de pared (necesario por requerimientos en la futura impresión 3D del monolito HC), resultan en que se obtenga una mayor conversión de fenol y peróxido a la salida (conversiones hasta un 50-60 % superiores) y, por lo tanto, el prototipo HC sea la geometría más idónea para llevar a cabo al CWPO de fenol.

ii

# ÍNDICE

1.	INTI	RODUCCIÓN	1
1	.1.	Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)	1
1	.2.	Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de hidrogeno (CWPO) y catalizadores de hierro	4
1	.3.	Procesos CWPO en presencia de monolitos 3D Fe/SiC de canales interconectados: estudios previos	5
1	.4.	Modelado CFD de reactores monolíticos	7
2	OBI	ΕΤΙVΟ Υ ΔΙ CΔΝCΕ	9
2.	005	,	5
3.	MET	<b>TODOLOGIA</b>	0
3	.1.	Software CFD – COMSOL Multiphysics1	0
3	.2.	Consideraciones iniciales1	0
3	.3.	Configuración de la simulación CFD1	1
3	.4.	Propuesta de modelo1	3
3	.5.	Descripción de la geometría1	4
3	.6.	Estudio de malla1	5
3	.7.	Plan de trabajo1	7
4.	RES	ULTADOS Y DISCUSIÓN	9
4	.1.	Modelado y simulación del reactor monolítico1	9
	4.1.	1. Mallado del reactor	9
	4.1.	2. Simulación fluidodinámica	0
	4.1.	3. Simulación de la reacción química2.	5
	4.1.	4. Análisis de la transferencia de materia externa	9
	4.1.	5. Análisis de la transferencia de materia interna	2
4	.2.	Prototipado del reactor monolítico	4
	4.2.	1. Simulación fluidodinámica	4
	4.2.	2. Simulación de la reacción química	6
	4.2.	3. Efecto del espesor de la pared	8
5.	CON	VCLUSIONES	9
RFF	FRFN	4	1
AN	EXOS	Δ.	4
Α	1. Pr	opiedades físicas del agua, fenol y peróxido a diferentes temperaturas	4
A	2. De	etalle de las ecuaciones del modelo CFD propuesto	4

A3. Parámetros del estudio de malla definitivo	. 46
A4. Fotogramas del rastreo de partículas	. 47
A5. Obtención de la constante cinética intrínseca de fenol y peróxido	. 48
A6. Perfiles radiales de concentración de fenol y peróxido	. 50
A7. Regresión lineal de la ecuación del factor de fricción	. 50
A8. Concentración de peróxido a la salida del canal y regresiones lineales	. 51

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicaciones científicas anuales (CFD y COMSOL) entre 2000 y 2018 1
<b>Figura 2.</b> Disciplinas que usan herramientas CFD y su contribución media al número de publicaciones entre los años 2000 y 2018
<b>Figura 3.</b> a) sistema experimental de reacción y ampliación de las 9 unidades de monolitos apiladas. b) monolito de Fe/SiC de celdas cuadradas impreso en 3D comparado con una moneda de 10 céntimos €. c) micrografía FESEM del catalizador 3D impreso
<b>Figura 4.</b> Perfiles de concentración experimentales (puntos) y calculados mediante el modelo cinético (curvas) de fenol (a) y peróxido de hidrogeno (b) en función del tiempo espacial, a diferentes temperaturas de operación
<b>Figura 5.</b> a) Conversión de fenol a la salida en función de la velocidad espacial (WHSV). b) Factor de efectividad interno para el fenol en función de la temperatura y la posición en el interior de la pared del catalizador
Figura 6. Diseño CAD, imagen de la sección transversal de canal: ½ canal ortogonal (a) y radial (c), y canal completo triangular - honeycomb (b)
Figura 7. Diseño CAD, imagen de las interconexiones y los filamentos catalíticos de las geometrías 90 (a), HC (b) y RAD (c)
Figura 8. Geometría a nivel de pared de monolito para el estudio de malla
Figura 9. Ejemplos de mallas en función del tamaño y número de los elementos tetraédricos 17
Figura 10. Resultados del estudio de malla. Variación de la concentración de fenol en el interior de la pared (a) y canal abierto (b) en función de la malla seleccionada
Figura 11. Concentración de fenol y peróxido a la salida del canal (a), y tiempo de solución y número de elementos en el perímetro del filamento (b), en función del número total de elementos tetraédricos
Figura 12. Imagen del mallado final del canal de monolito – malla C2
Figura 13. Perfil de velocidad en la sección longitudinal de un canal de monolito ortogonal (90)
Figura 14. Perfil de velocidad en la sección transversal de un canal de monolito ortogonal (90). a) zona de formación y b) zona de pérdida22
Figura 15. Perfil de presión en la sección longitudinal de un canal de monolito ortogonal (90).         23
Figura 16. Caída de presión a la salida del canal de monolito 90 a diferentes condiciones de operación
Figura 17. Fotogramas del rastreo de partículas para diferentes tiempos
<b>Figura 18.</b> Comparación entre los valores simulados con CFD y los resultados experimentales, para las concentraciones de fenol (a) y peróxido (b) a la salida del monolito 90
<b>Figura 19.</b> Perfiles de flujo convectivo (a) y difusivo (b) de fenol en el canal abierto y en la pared.
Figura 20. Perfiles de concentración de fenol en la sección transversal de monolito

Figura 21. Perfiles de concentración de fenol en el canal y filamento
Figura 22. Número de Sherwood en función del número de Reynolds para fenol (a) y peróxido (b) a diferentes temperaturas
Figura 23. Dependencia del parámetro A con el nº de Schmidt
Figura 24. Valores del número de Sherwood obtenidos por CFD y calculados con la correlación propuesta
Figura 25. Constantes cinéticas de fenol frente a la temperatura (a) y grafico de paridad entre constantes aparentes y e intrínsecas (b)
<b>Figura 26.</b> Factor de efectividad interno. a) en función de la posición en el interior de la pared (85ºC y 0,5 mL/min). b) en función de la temperatura (0,5 mL/min; centro de la pared)
Figura 27. Perfiles de concentración de fenol (a) y peróxido de hidrógeno (b) a la salida del monolito, en función del tiempo espacial
Figura 28. caída de presión para diferentes condiciones de operación y geometrías de canal. 35
Figura 29. velocidad media a la salida del canal para diferentes geometrías y caudales (85ºC) 35
Figura 30. Perfiles de velocidad en la sección transversal de los canales de monolito para las geometrías 90 (a), HC (b) y RAD (c)
Figura 31. Perfil de velocidad en la sección transversal de un canal de monolito triangular (HC)
Figura 32. Concentración de fenol a la salida del monolito en función del tiempo espacial: 85ºC (a), 75ºC (b) y 65ºC (c). d) comparación de la misma variable a caudal constante
Figura 33. Concentración de fenol en el interior del poro para diferentes espesores totales de filamento

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de estudios de simulación de monolitos encontrados en la literatura
Tabla 2. Ecuaciones del modelo propuesto, utilizadas en las simulaciones CFD
Tabla 3. Parámetros geométricos de los prototipos impresos en 3D mediante Robocasting 14
Tabla 4. Parámetros de mallado a nivel de filamento
Tabla 5. Plan de trabajo y simulaciones realizadas
<b>Tabla 6.</b> Resultados del estudio de malla: tiempo de cálculo y velocidad de desaparición de fenol
Tabla 7. Relación de las constantes aparentes, de transferencia de materia e intrínsecas 25
<b>Tabla 8.</b> Constantes aparentes, intrínsecas y de transferencia de materia de fenol y peróxido dehidrógeno26
Tabla 9. Parámetros de ajuste obtenidos de la regresión no lineal de la Figura 22
Tabla 10. Concentración de fenol a la salida del canal 90 en función del espesor de pared 38
Tabla 11. Ecuaciones del modelo CFD validado

## 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)

Los simuladores de Dinámica de Fluidos Computacional o *Computational Fluid Dynamics* (CFD) se han convertido en una de las herramientas esenciales en la Industria, para impulsar el desarrollo de nuevos procesos; mejora de los actuales en cuanto rendimiento, eficiencia, seguridad operacional y fiabilidad; creación de nuevos productos, prototipado, escalado y lanzamiento al mercado de forma más rápida [1].

El interés por la simulación CFD en la comunidad científica ha crecido exponencialmente en los últimos veinte años, llegando a casi duplicar el número de publicaciones en los últimos 5, pasando de un total de 223 mil (2013) a 410 mil (2018), aproximadamente (**Figura 1**). Además, desde el 2013 se han publicado entre 30 y 40 mil contribuciones anuales aplicando las herramientas CFD en diferentes disciplinas.



Figura 1. Número de publicaciones científicas anuales (CFD y COMSOL) entre 2000 y 2018 Fuente: Scopus. Palabras clave: Computational Fluid Dynamics, COMSOL

Entre estas disciplinas destaca la Ingeniería con el 43,6 % de las publicaciones totales, seguida de otras como Física y Astronomía (10,1 %) o Energía (8,8 %) (Figura 2). El 20,8 % de las publicaciones de Ingeniería (8,9% del total) corresponden al ámbito de la Ingeniería Química. Los estudios publicados abarcan numerosas aplicaciones como el modelado y escalado de equipos para tratamiento de aguas [2, 3], optimización del diseño de sistemas para purificación de corrientes gaseosas [4, 5], modelado cinético de procesos biotecnológicos [6, 7], producción de combustibles más eficientes y menos contaminantes [8, 9], prototipado de reactores fotocatalíticos [10], análisis de sensibilidad en el diseño de módulos de membranas [11, 12], captura eficiente de  $CO_2$  [13-15] o intensificación de procesos [16, 17], entre otras.



Figura 2. Disciplinas que usan herramientas CFD y su contribución media al número de publicaciones entre los años 2000 y 2018 Fuente: Scopus. Palabras clave: Computational Fluid Dynamics

Este gran desarrollo y popularidad en los últimos años viene motivado, principalmente, por la alta disponibilidad de simuladores CFD comerciales y de código abierto, el aumento de la velocidad de computación y de la memoria de los ordenadores, y la mayor accesibilidad a los mismos que cada vez son más baratos [1]. Una de las ventajas más atractivas de estas herramientas es el ahorro económico que supone, ya que el coste total de adquisición de los equipos (ordenadores) y de las licencias del software CFD son menores que el coste de todos los ensayos de laboratorio con su modelado y prototipado correspondientes [1]. Otra gran ventaja es el ahorro en tiempo, los simuladores CFD permiten realizar estudios con barridos paramétricos que abarcan un amplio abanico de condiciones de operación, tantas como se deseen estudiar y sin necesidad de un ensayo experimental para cada uno de ellos [1].

Por otro lado, el empleo de simuladores CFD permite estudiar y comprender mejor los fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en el sistema de estudio. En algunos casos, estos fenómenos no pueden ser observados ni analizados mediante experimentación por una cuestión de simple limitación instrumental, quedando englobados dentro de otros fenómenos que sí son apreciables. Por ejemplo, constantes de transferencia de materia y de cinética química agrupadas como una constante aparente global de reacción. Sin embargo, en ciertos casos, estos fenómenos no deben despreciarse ya que, por insignificantes que parezcan, tienen un efecto importante o un carácter diferenciador frente a sistemas similares, como por ejemplo la geometría de un catalizador en un reactor químico.

Todos los simuladores CFD funcionan con el mismo esquema de trabajo en tres etapas [1]:

**1. Pre-procesado**: definición la geometría de estudio, diseño CAD de la pieza, y discretización de la misma mediante el mallado de la estructura.

- 2. Solución: elección de las ecuaciones del modelo, definición de las condiciones de contorno y de las propiedades físicas de los materiales implicados. La simulación se ejecuta y mediante un cálculo iterativo se reduce el error hasta que converge la simulación.
- **3. Post-procesado**: visualización, análisis e interpretación de los resultados obtenidos de forma cualitativa (i.e. variables como concentración o temperatura representados con gradientes de color) y cuantitativa (i.e. valores numéricos de dichas variables).

Estos simuladores CFD son capaces de acoplar todos los fenómenos fisicoquímicos y resolver, de forma simultánea, las ecuaciones de conservación del momento (Navier-Stokes), energía y materia (continuidad), para diversas geometrías. Las formas diferenciales de dichas ecuaciones se resuelven en cada uno de los dominios espaciales que conforman la geometría. Estos se conocen como volúmenes de control, cuyo tamaño y número queda especificado por el usuario y tendrá una influencia en la exactitud y resolución de los resultados simulados [18-21]

Los simuladores CFD comerciales emplean diferentes métodos para crear y definir los volúmenes de control, cuya diferencia principal está en la forma de discretizar el espacio geométrico, y que tendrá un importante efecto en la construcción (mallado) de la red tridimensional que describe la pieza (malla). Las mallas de Elementos Diferenciales están formadas por unidades cúbicas, mientras que las mallas de Elementos Finitos o Volúmenes Finitos están formadas por unidades tetraédricas. Estas últimas se adaptan mejor y con mayor flexibilidad a las geometrías complejas, permitiendo obtener resultados más exactos [20, 21].

COMSOL Multiphysics es uno de los simuladores CFD más extendidos en la comunidad científica e industrial por su fácil manejo, ganando popularidad entre los usuarios en los últimos años, con hasta 350 publicaciones en 2018 (**Figura 1**). Como herramienta CFD, permite el modelado y prototipado virtual de sistemas ingenieriles siguiendo el método de Elementos Finitos. La herramienta es capaz de modelar cualquier fenómeno fisicoquímico que se pueda describir con ecuaciones diferenciales parciales, y comprende cuatro grandes bloques: Electromagnetismo, Mecánica Estructural y Acústica, Dinámica de Fluidos y Transferencia de Calor, y Química. Dentro de ellos existen varios modelos con numerosas aplicaciones en Ingeniería Química [18].

COMSOL puede resolver las ecuaciones de forma aislada o combinada mediante el acople de las mismas. Esta última opción se conoce como simulación multifísica y permite estudiar las influencias que unos fenómenos tienen sobre otros cuando ocurren de forma simultánea, ofreciendo resultados más adecuados a la realidad del comportamiento del sistema. Las ecuaciones de cada fenómeno se engloban en las llamadas *físicas*, que incluyen todo lo necesario para construir y definir el modelo matemático con sus condiciones de contorno [18]. Esto permite que el usuario no necesite disponer de unos profundos conocimientos matemáticos y de análisis numérico, ya que las físicas vienen preestablecidas como una plantilla.

## 1.2. Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de hidrogeno (CWPO) y catalizadores de hierro

El tratamiento de aguas residuales industriales es una de las necesidades medioambientales y de salud que más relevancia están ganando últimamente. Los procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de hidrógeno (CWPO) son de las tecnologías más prometedoras para eliminar contaminantes orgánicos no biodegradables que se encuentran en elevada concentración (DQO 10-100 g/L) bajo condiciones de temperatura y presión relativamente suaves (25-100 °C y 1-5 atm, respectivamente) y con un agente oxidante no contaminante como es el peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [22-24].

$$OH \qquad [Ec. 1]$$

$$+ 14 H_2O_2 \longrightarrow [intermedios] \longrightarrow 6 CO_2 + 17 H_2O$$

Estos procesos necesitan un catalizador heterogéneo capaz de descomponer el peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo (HO·) e hidroperóxido (HOO·) para poder oxidar los contaminantes del medio acuoso [25, 26]. El material catalítico por excelencia es el hierro (Fe) debido a su bajo coste y alta actividad en la reacción de producción de radical hidroxilo mediante el siguiente mecanismo redox:

$$Fe^{2+}/soporte + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+}/soporte + HO \cdot + OH^-$$
 [Ec. 2]

$$Fe^{3+}/soporte + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+}/soporte + HO_2 \cdot + OH^-$$
 [Ec. 3]

Normalmente, el Fe está anclado a soportes catalíticos (i.e. alúmina, sílice, titania, zeolitas, arcillas pilareadas o carbón activo) en su forma oxidada (Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>). Sin embargo, estos catalizadores presentan una baja resistencia a la lixiviación de la fase activa (Fe) bajo las condiciones ácidas del proceso CWPO, limitando así su aplicación industrial [22-24, 26].

Integrar la fase activa en el propio soporte es una solución a dicho problema. Los monolitos cerámicos de carburo de silicio (SiC) dopados con Fe y estructurados mediante impresión 3D son una de las alternativas que se plantean actualmente [25]. El SiC, como material cerámico, presenta una excelente resistencia a la corrosión de muchos agentes químicos, además de otras propiedades como baja densidad, alta estabilidad térmica y alta resistencia mecánica.

Entre las técnicas de impresión 3D, destaca el *Robocasting* que consiste en la extrusión continua de un filamento del material de impresión, creado a partir de una tinta de alta viscosidad y alto contenido en sólidos (cerámicos). El filamento se extruye a partir de una boquilla de pequeño diámetro y se deposita capa a capa creando la geometría tridimensional siguiendo un modelo 3D diseñado con una herramienta CAD. Además de las ventajas de los catalizadores estructurados [27, 28], esta técnica ofrece grandes beneficios para los procesos CWPO [25, 29]:

- El empleo de tintas acuosas para la impresión permite que la fase activa Fe quede integrada en el propio soporte poroso SiC, en lugar de adherida a la superficie como ocurre con las técnicas de impregnación. Así, se aumenta la resistencia a la lixiviación y el catalizador mantiene una alta actividad durante periodos de tiempos más largos.
- La extrusión continua de un filamento permite crear fácilmente estructuras más complejas, con mayor rapidez que otras técnicas convencionales (mecanizado, moldeo, extrusión), y ahorrando material ya que solo se utiliza el necesario sin producir desechos.
- La superposición de la capas de filamentos da lugar a un fenómeno novedoso, se crean huecos que interconectan los canales del monolito con los adyacentes, a diferencia de los canales aislados que se crean con el mecanizado, por ejemplo. La influencia de esta inusual geometría (Figura 3)en el proceso CWPO, y la combinación del efecto con el resto de fenómenos de transporte y flujo de fluidos, no tiene otra manera de ser estudiada que mediante la simulación CFD.
- La versatilidad de los monolitos es la clave de este método, así se pueden ajustar la porosidad, densidad de celda, superficie específica y densidad de la estructura para obtener un equilibrio entre las propiedades mecánicas y catalíticas.

# 1.3. Procesos CWPO en presencia de monolitos 3D Fe/SiC de canales interconectados: estudios previos

En un estudio experimental llevado a cabo por Quintanilla et al. [25] se utilizaron monolitos Fe/SiC de canales interconectados, para el tratamiento de aguas mediante procesos CWPO. El sistema de reacción, mostrado en la **Figura 3-a**, constaba de un reactor tubular de flujo ascendente con camisa calefactora (T + 2 °C), en el que se introdujeron 9 unidades de monolitos alineados (**Figura 3-b**) de canales interconectados y sección cuadrada (D  $\simeq$  13 mm, H  $\simeq$  40,5 mm, W = 2,83 g, Fe 0,52% en peso). El estudio se llevó a cabo a diferentes caudales (Q = 0,125 - 0,25 - 0,5 - 1 y 2 ml/min) y temperaturas de operación (T = 65, 75 y 85 °C), introduciendo una

disolución de fenol (500-1500 mg/L) y de peróxido de hidrógeno (2500-7500 mg/L). Los monolitos fueron impresos mediante *Robocasting* y sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, siendo 1200ºC la que ofreció los mejores resultados en el compromiso entre actividad catalítica y resistencia mecánica.



Figura 3. a) sistema experimental de reacción y ampliación de las 9 unidades de monolitos apiladas. b) monolito de Fe/SiC de celdas cuadradas impreso en 3D comparado con una moneda de 10 céntimos €. c) micrografía FESEM del catalizador 3D impreso

La Figura 4 muestra los datos experimentales de concentración de fenol y peróxido de hidrógeno a la salida del reactor, en función de las condiciones de operación. Para tiempos espaciales altos se consiguió la eliminación completa de fenol de la corriente tratada.



Figura 4. Perfiles de concentración experimentales (puntos) y calculados mediante el modelo cinético (curvas) de fenol (a) y peróxido de hidrogeno (b) en función del tiempo espacial, a diferentes temperaturas de operación

Experimentalmente se demostró que la transferencia de materia externa no controla el proceso (**Figura 5-a**) ya que al disminuir el caudal manteniendo el mismo tiempo espacial (disminuyendo la masa de catalizador proporcionalmente), la conversión fue la misma. Sin embargo, sí se demostró que existía una cierta limitación por difusión interna para el fenol (**Figura 5-a**) siendo el factor de efectividad de  $\eta$ =0,92 en el peor de los casos (85ºC en el centro de la pared).



Figura 5. a) Conversión de fenol a la salida en función de la velocidad espacial (WHSV). b) Factor de efectividad interno para el fenol en función de la temperatura y la posición en el interior de la pared del catalizador

Para la obtención del modelo cinético se trabajó con diferentes concentraciones iniciales de fenol y peróxido de hidrógeno, y en diferentes relaciones másicas. Asumiendo un flujo pistón y condiciones isotermas a lo largo del canal, se obtuvieron las ecuaciones de velocidad de desaparición de fenol y peróxido (Ecuación 4 y 5, respectivamente) que resultaron ser ecuaciones de tipo potencial y primer orden respecto a la concentración de cada reactante.

$$\left(-r_{fenol}\right)\left[\frac{mg_{fenol}}{g_{cat}\cdot h}\right] = 1,05\cdot 10^{4}\cdot \exp\left(-\frac{4885}{T}\right)\cdot C_{fenol}$$
 [Ec. 4]

$$(-r_{H_2O_2})\left[\frac{mg_{H_2O_2}}{g_{cat} \cdot h}\right] = 1,83 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{6263}{T}\right) \cdot C_{H_2O_2}$$
 [Ec. 5]

Donde T en [K],  $C_{fenol} y C_{H202} en [mg/L]$ 

#### 1.4. Modelado CFD de reactores monolíticos

En la **Tabla 1** se muestra una relación de los estudios de simulación CFD de reactores monolíticos encontrados en la literatura. La mayoría de los estudios de simulación CFD de contemplan sistemas de reacción trifásicos (gas-líquido -sólido) en los que el gas fluye en forma de burbujas intermitentes atravesando el canal lleno de líquido (slug o Taylor Flow) [30-32] o bifásicos en donde la mezcla de reacción es gaseosa (convertidores de los automóviles [33], reformado de metano [34], combustiones [35], etc.). Otros autores abordan el modelado de los sistemas de reacción de forma numérico-matemática y proponiendo correlaciones empíricas para la transferencia de materia y de calor [36, 37]. Además, todos los autores hacen hincapié en la importancia de modelar de forma conjunta los fenómenos de flujo de fluidos, transferencia de materia, calor y reacción química para poder optimizar el diseño de la geometría de los canales.

Sin embargo, muy pocos estudios recogen sistemas bifásicos líquido-sólido [38] como es el caso de los procesos CWPO, o con monolitos de canales interconectados [39], siendo así la combinación de ambos un trabajo muy novedoso en su línea.

Objetivo estudio	Tipo monolito/canal	Reacción (Fase)	Fuente
Modelado CFD			
	Canal circular	Combustión de H <sub>2</sub> (Gas)	[35]
	Honeycomb – canal triangular	Oxidación de CH4 (Gas)	[40]
	¼ monolito – canal ortogonal	Reformado de etanol para producción de H2 (Gas)	[41]
Análisis del Flujo de Fluidos, Transferencia de Materia y	Honeycomb – canal triangular	Reformado de CH₄ con vapor (Gas)	[34]
Transferencia de Calor acopladas a la Reacción Química	Canal ortogonal	Oxidación fotocatalítica de ácido salicílico (L)	[38]
	Canal ortogonal	Reformado de hidrocarburos para producción de H₂ (Gas)	[42]
	Robocasting: canales interconectados - Varias geometrías	Oxidación de CO (Gas)	[39]
	Canal ortogonal	Epoxidación de propeno a óxido de propeno (Taylor Flow)	[30]
Influencia de la geometría del canal	Canal hexagonal	Reducción NOx selectiva (Gas)	[33]
en el rendimiento del proceso	Varias geometrías	Reducción NOx selectiva (Gas)	[43]
Optimización de la longitud del monolito	Canal ortogonal	Reformado de CH₄ con vapor (Gas)	[44]
Modelado de la caída de presión en un monolito	Monolito completo - medio homogéneo	N/A (Gas)	[45]
Influencia de la geometría en la caída de presión en un monolito	Varias geometrías de canal	N/A (Gas)	[46]
Impacto de la distribución del fluido a la entrada del reactor	Honeycomb (triangular)	Hidrogenación de glucosa (Taylor Flow)	[31]
Modelado Numérico			
Acople de la Reacción Química con	Varias geometrías de canal	Flujo reactivo (G – L – Taylor Flow)	[32]
Transferencia de Materia. Correlaciones empíricas para	Canal ortogonal	Oxidación de COVs (Gas)	[36]
Transferencia de Calor y de Materia	Reactor anular	Eliminación fotocatalítica de compuestos en el aire (Gas)	[37]

#### Tabla 1. Resumen de estudios de simulación de monolitos encontrados en la literatura

## 2. OBJETIVO Y ALCANCE

En objetivo de este Trabajo de Fin de Máster es el modelado y simulación de reactores monolíticos de canales interconectados mediante herramientas CFD (*Computational Fluid Dynamics*) con el fin de obtener un prototipo que posteriormente se pueda diseñar y fabricar mediante impresión 3D.

El sistema de reacción elegido es la CWPO de fenol con un catalizador monolítico Fe/SiC impreso en 3D (ver **apartado 1.3**). La cinética obtenida en el ensayo a escala de laboratorio (**Ecuación 4 y 5**) se utilizó en el modelo. Los resultados experimentales, en términos de perfil de concentración de fenol y  $H_2O_2$  a distintas condiciones de operación (caudal y temperatura), se contrastaron con los simulados mediante CFD para la validación del modelo propuesto.

Para llevar a cabo el modelado y la simulación del sistema de reacción, se contempló el estudio de los siguientes fenómenos:

- (1) El comportamiento fluidodinámico de la fase liquida en el reactor;
- (2) La transferencia de materia por convección y difusión de los reactantes: desde el seno de la fase líquida hasta el interior de los poros de la paredes del catalizador;
- (3) La reacción química que tiene lugar en el interior de los poros y que da lugar a la desaparición de fenol y consumo de  $H_2O_2$ .

La herramienta CFD elegida fue COMSOL Multiphysics. El primer fenómeno se estudió de forma aislada y después se acopló con los dos restantes para simular el comportamiento real del reactor. Así, el modelado CFD del sistema de reacción permite estudiar la influencia que diferentes parámetros de diseño (geometría del canal, dimensiones de canal, espesor de pared, área interfacial) y condiciones de operación (caudal y temperatura), tienen sobre el funcionamiento y eficacia del reactor.

El fin último tras reproducir el sistema de reacción experimental mediante CFD es el prototipado del reactor, atendiendo principalmente a la geometría de canal. De esta manera, se reduce el ensayos experimentales para su optimización y futuro escalado a nivel industrial.

## 3. METODOLOGÍA

En este apartado se presentan las herramientas de cálculo empleadas y la metodología abordada para cumplir los objetivos. Asimismo, se indica el plan de trabajo llevado a cabo, que recoge una descripción de las simulaciones realizadas.

#### 3.1. Software CFD – COMSOL Multiphysics

La herramienta elegida para este Trabajo fue COMSOL Multiphysics (versión 5.0). De entre todos los simuladores CFD comerciales, se compararon dos de los más empleados: COMSOL Multiphysics y ANSYS Fluent. Aunque ANSYS Fluent tiene mayor potencia de cálculo en el mallado y en la simulación de fluidos, COMSOL Multiphysics presenta una interfaz más intuitiva, mayor facilidad de uso como nuevo usuario, simplicidad de la configuración de los modelos mediante plantillas y mejores resultados cuando se simula en multifísica [18, 19, 38, 44, 47, 48].

Para poder entender los fenómenos de transferencia de materia y reacción química que ocurren en los reactores catalíticos estructurados, fue necesario estudiar los modelos de transporte de propiedades en el fluido de la fracción vacía del medio. Gracias al simulador CFD se pudo modelar de forma detallada los fenómenos como la transferencia de materia externa e interna.

Además, en el caso de los monolitos impresos en 3D, se puede simular el comportamiento del fluido en las interconexiones del monolito (huecos entre las paredes), que pueden jugar un papel importante en el sistema.

#### 3.2. Consideraciones iniciales

Para la realización del trabajo se realizaron simplificaciones y asunciones iniciales en los siguientes aspectos, para facilitar la construcción del modelo y la convergencia de las simulaciones:

a) Modelo fluidodinámico: dadas las pequeñas dimensiones del reactor (D~13mm; L~40 mm) y los bajos caudales de flujo estudiados (Q<sub>L</sub>= 0,125-2 mL/min), el número de Reynolds calculado a la entrada (asumiendo un canal ortogonal, d=0,04 mm) es menor a la unidad (Re < 1) lo que implica que las fuerzas viscosas son mucho mayores que las fuerzas de inercia o, lo que es lo mismo, que el fluido se comporta como si fuese muy viscoso, a pesar de ser similar al agua. Por lo tanto, el fluido circula por los canales abiertos interconectados adaptándose a su forma y desarrollando una capa límite fluidodinámica laminar y sin turbulencias en todo el sistema. Así, se aplican las ecuaciones de Navier-Stokes del Flujo</p>

Laminar considerando el término de inercia nulo para obtener el denominado *Flujo de Stokes* o *Creeping Flow*, en inglés [18, 28, 49, 50]. Además, la dispersión axial no suele ser significativa en los canales de un monolito [28] y estudios previos experimentales con un trazador indicaron que la dispersión axial era despreciable [51].

- b) Propiedades del medio de reacción: dado de que la concentraciones iniciales de fenol (500-1500 mg/L) y de peróxido de hidrógeno (2500-7500 mg/L) son bajas, se asume que las propiedades físicas de la mezcla son prácticamente las del agua pura a las condiciones de presión (1 atm) y temperatura (T = 65-85 °C) empleadas. Los valores de las propiedades el agua (densidad y viscosidad) con la temperatura se muestran en el Anexo A1.
- c) Transferencia de calor: la reacción de oxidación de fenol es exotérmica pero debido a las bajas concentraciones de fenol empleadas (500-5000 mg/L) la temperatura de reacción no aumenta significativamente ( $\Delta T_{máx}$  < 2 °C [51]), por lo que el sistema de reacción se puede considerar isotermo. Esto permite no tener en cuenta la transferencia de calor (y su física correspondiente) y, por tanto, ahorrar en tiempo de computación de resultados. En futuras simulaciones se pretende tener en cuenta este fenómeno.
- d) Difusión interna: los poros internos de la pared catalítica no se han modelado estrictamente en la geometría. El transporte de especies dentro de la pared de catalizador se modela mediante la difusividad efectiva, que tiene en cuenta la porosidad de partícula ( $\epsilon_p = 0,13$ ), obtenida experimentalmente [25]. Esto significa que el medio poroso catalítico se modela como un medio pseudohomogéneo con propiedades efectivas y se toman como válidas las del fluido que circula [28, 35, 40, 42].

#### 3.3. Configuración de la simulación CFD

Para la configuración de la simulación se siguieron una serie de pasos que comenzaron con la elección del *Modelo en blanco* (configuración libre):

Paso 1. Dimensión del espacio: en este caso se seleccionó la dimensión 3D. La elección de esta dimensión requiere una mayor potencia y tiempo de cálculo, pero es necesario ya que se quiere modelar el canal entero 3D y conocer la influencia de las interconexiones. *Comando: Modelo > Añadir componente > 3D* 

- Paso 2. Geometría: las simulaciones se pueden realizar en tres niveles geométricos: monolito completo, celda-canal o pared catalítica. En este trabajo se crearon geometrías en los dos últimos niveles y se importaron a COMSOL a partir de los archivos .dwg creados en AutoCAD. Comando: Geometría > Importar > Navegador > Construir todos los objetos
- Paso 3. Definiciones: definición en COMSOL de los dominios volumétricos de <u>canal</u> y <u>pared</u> <u>catalítica</u>, contornos de superficie de las <u>caras internas expuestas</u>, <u>sección de entrada</u>, <u>sección de salida</u> y <u>simetría</u> de la celda. *Comando: Definiciones > Selecciones > Explícito*
- Paso 4. Físicas: se seleccionaron las físicas o ecuaciones que constituyen el modelo, según las consideraciones iniciales y se configuraron las condiciones de contorno. Modelo explicado con detalle en el apartado 3.4. Comando: Física > Añadir física > [nombre] > Añadir al componente
- Paso 5. Mallado: configuración del grosor de malla, es decir, el tamaño y número de los elementos tetraédricos que, unidos entre sí, describen la estructura 3D de la celda de monolito. Una vez elegida se construyó la malla. Este paso conllevó la realización de un estudio de malla, detallado en el apartado 3.6. Comando: Malla > Añadir Malla > Generadores > Tetraédrico libre
- Paso 6. Configuración del estudio: en función de las físicas empleadas y de los cálculos que se querían realizar, se configuraron estudios *Estacionarios* o *Temporales*. Para la mayoría de las simulaciones se eligió el estudio *Estacionario* que no depende del tiempo, ya que el prototipado del sistema de reacción se realizó con una visión de futura aplicación en la industria a mayor escala y en continuo. *Comando: Estudio > [nombre] > Añadir Estudio*
- Paso 7. Cálculos: una vez configurados todos los pasos, se activó la simulación para realizar los cálculos y obtener los valores de las variables de salida deseadas (presión, velocidad y concentraciones). Comando: Estudio > Calcular
- Paso 8. Post-procesado: una vez obtenidos los resultados del cálculo se realizó el postprocesado de los mismos para representarlos de una forma visual y clara que facilitase su interpretación: figuras 3D, planos 2D y curvas 1D. Comando: Resultados > Grupo Gráfico > Grupo Gráfico 1D/2D/3D/polar > Añadir gráfico > volumen/corte/superficie

#### 3.4. Propuesta de modelo

En base a la descripción del sistema y las consideraciones iniciales, el modelo se constituyó con 4 ecuaciones, recogidas en la **Tabla 2**. La **Ecuación 6 y 7** corresponden a la física de flujo de fluidos, que describe el flujo de Stokes (llamado *Flujo Deslizante* en COMSOL) en el interior de los canales, y permiten el cálculo de los perfiles de presión y de velocidad. La **Ecuación 8** corresponde al balance de materia a escala macroscópica, que describe el transporte de los reactantes en el canal abierto. La **Ecuación 9** corresponde al balance de materia a escala microscópica que describe el transporte de los reactantes en el interior de la pared y su reacción química. Para estas dos últimas se eligió la física de *Transporte de Especies Diluidas*, que permite obtener los perfiles de concentración de fenol y peróxido de hidrógeno. La **Ecuación 10** corresponde al *Rastreo de Partículas* que, aunque no formó parte del modelo, se empleó para estudiar la trayectoria de las moléculas y complementar el estudio fluidodinámico. Una explicación más detallada de las ecuaciones y de su nomenclatura se encuentra en el **Anexo A2**.

En el simulador no se definió la física de *Reacción Química* ya que las ecuaciones de velocidad de desaparición de fenol y peróxido de hidrógeno son sencillas (**Ecuación 4 y 5 - apartado 1.3**), y sus expresiones se pudieron incluir directamente en el balance de materia del interior del canal.

Fenómeno / Física	Dominio	Ecuación			
Flujo de Fluidos	Canal	$0 = \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{\mathrm{T}}\right)\right] + \mathbf{F}$	[Ec. 6]		
Flujo Deslizante	abierto	$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$	[Ec. 7]		
Transferencia de materia y Reacción Química	Canal abierto	$ abla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = 0$ convección + difusión externa	[Ec. 8]		
Transporte de Especies Diluidas	Pared catalítica	$ abla \cdot \left( -D_{i,\mathrm{e}}  abla c_i  ight) = R_i$ difusión efectiva interna + reacción química	[Ec. 9]		
Rastreo de Partículas	Canal abierto	$\frac{d(m_p \cdot \mathbf{v})}{dt} = \mathbf{F_t}$	[Ec. 10]		

Debido a que se trata de un sistema catalítico heterogéneo, la constante aparente de reacción  $(k_{APP})$  es una combinación de las constantes cinéticas de transferencia de materia externa  $(k_{MT})$ , factor de efectividad interno  $(\eta)$  y constante intrínseca de la propia reacción química  $(k_{KIN})$ . Esto se puede expresar como una suma de resistencias en serie como la **Ecuación 11** [34, 38-42]. El valor  $\eta$  es un valor local que afecta a la posición dentro de la pared catalítica, sin embargo, el

término ( $\eta \cdot k_{KIN}$ ) puede tomarse como un valor global medio de la pared a efectos de cálculo de la constante de reacción química intrínseca ( $k_{KIN}$ ). El parámetro  $a_v$  representa la relación entre la superficie externa de contacto de la interfase solido-líquido y el volumen de la pared catalítica.

$$\frac{1}{k_{APP}} = \frac{1}{k_{MT} \cdot a_{\nu}} + \frac{1}{\eta \cdot k_{KIN}}$$
 [Ec. 11]

#### 3.5. Descripción de la geometría

El sistema de reacción experimental mostrado en la introducción (**Figura 3**), con el que se validó el modelo CFD propuesto, estaba formado por monolitos de canales de sección ortogonal cuadrada (90°). Una vez validado el modelo, se utilizaron otras dos geometrías: triangular honeycomb (HC) y radial (RAD), para compararlas entre sí y con la de 90° con el fin de seleccionar la más adecuada y proponer un prototipo del reactor.

Las tres geometrías de canal se diseñaron en CAD con una longitud de 40,5 mm, igual que el sistema experimental de 90°. Los parámetros geométricos característicos de cada una de ellas se muestran en la **Tabla 3**, y corresponden a prototipos ya impresos en 3D experimentalmente. Las dimensiones finales del espesor de pared difieren entre sí, a pesar de haberse extruido con la misma boquilla (0,32 mm), debido a que los tratamientos térmicos post-impresión afectan de manera diferente según la geometría de la celda. Las mayores diferencias radican en la densidad de celda, el monolito HC tiene 71 celdas/cm<sup>2</sup> debido a la geometría triangular del canal, siendo muy superior a las otras dos que tienen 48-49 celdas/cm<sup>2</sup>.

PARÁMETROS GEOMÉTE 3D	ORTOGONAL (90°)	HONEYCOMB (HC)	RADIAL (RAD)*	
$\label{eq:spesorpared} \textit{Espesor pared} \qquad \qquad \delta_{\textit{filamento}} \left( \textit{mm} \right)$		0,260	0,317	0,289
Diámetro canal	d <sub>canal</sub> (mm)	0,94 1,11		0,88
Diámetro celda	d <sub>celda</sub> (mm)	1,20	1,43	1,17
Diámetro hidráulico	d <sub>hidraulico</sub> (mm)	0,94	0,74	0,88
Volumen canal	V <sub>canal</sub> (mm <sup>3</sup> )	46,00	26,48	36,03
Volumen pared	V $_{pared}$ (mm <sup>3</sup> )	12,30	9,38	10,9
Vol. celda (canal + pared)	V <sub>celda</sub> (mm <sup>3</sup> )	58,30	35,86	46,91
Superficie interfacial	S <sub>exp</sub> (mm <sup>2</sup> )	176,74	107,80	112,41
Sup. Interf. / vol. celda	a <sub>v</sub> celda (mm⁻¹)	3,03	3,01	2,12
Densidad de celdas	celdas/cm <sup>2</sup>	49	71	48
a <sub>v</sub> monolito	a <sub>v</sub> monolito (mm⁻¹)	279	390	252

Tabla 3. Parámetros geométricos de los prototipos impresos en 3D mediante Robocasting

\*NOTA: valores medios de las tres secciones de canal diferentes (ver Figura 7)

En la **Figura 6** se muestra una imagen de las celdas-prototipo dibujadas y sus dimensiones. Aprovechando la simetría de los canales, en las geometrías 90° y RAD se dibujó media celda para reducir tiempos de mallado y cálculo en las simulaciones. En la geometría HC se dibujó la celda completa para observar mejor los fenómenos.



Figura 6. Diseño CAD, imagen de la sección transversal de canal: ½ canal ortogonal (a) y radial (c), y canal completo triangular - honeycomb (b)

En la **Figura 7** se muestra una ampliación lateral del canal donde se observa el esqueleto de la pieza y los huecos de las interconexiones. Debido a que los ciclos de impresión 3D de las geometrías RAD y 90 se cierran con 2 capas de filamentos superpuestas, las interconexiones quedan enfrentadas dos a dos y tienen 15 mm de ancho. Sin embargo, el ciclo de la geometría HC se cierra con 3 capas de manera que las conexiones no quedan enfrentadas y son el doble de anchas, 30 mm.



Figura 7. Diseño CAD, imagen de las interconexiones y los filamentos catalíticos de las geometrías 90 (a), HC (b) y RAD (c)

#### 3.6. Estudio de malla

El estudio de malla es un estudio de sensibilidad que consiste en analizar cómo cambian las variables principales (i.e. concentración de una especie) y la precisión del cálculo computacional, con el grosor de la malla. La malla se construye mediante la unión de elementos tetraédricos (elementos finitos) a partir de la geometría 3D importada. Cada uno de estos tetraedros supone un elemento de cálculo en el que COMSOL resuelve la ecuaciones del

modelo. El grosor de la malla depende del número de elementos finitos que contenga, cuantos más elementos haya más fina será la malla y más exacto será el cálculo. En contrapartida, una malla más fina requiere una mayor potencia y tiempo de cálculo, acorde con las características del hardware utilizado (en este Trabajo, un ordenador portátil).

Por lo tanto, el estudio de malla de este trabajo se realizó para encontrar el número mínimo de elementos tetraédricos que permitió obtener valores fiables y representativos de las variables de estudio, pero empleando el mínimo tiempo posible de mallado y cálculo.

Se realizó un primer estudio de malla a nivel de pared de monolito porque es donde se esperaban cambios más significativos en la concentración de las especies debido a la difusión en los poros y la reacción química. Para ello, se creó una geometría de menor tamaño que solo englobaba 3 capas de filamentos (**Figura 8**) para que el simulador pudiese realizar un mallado más fino.



Figura 8. Geometría a nivel de pared de monolito para el estudio de malla

A continuación, se creó una malla general de la pieza (todos los dominios volumétricos) utilizando los mallados automáticos de COMSOL, acordes con una simulación fluidodinámica (para físicas de acústica o electromagnetismo las mallas automáticas son más gruesas). Después, se realizaron diferentes refinados de la malla general (B1-B8) para aumentar el número de elementos en los contornos de la pared (tetraedros que rodean el perímetro del filamento catalítico) por ser esta zona interfacial la más sensible a los cambios de las variables. El parámetro diferenciante entre las mallas B1-B8 es el factor de curvatura, variado entre 0,1 y 0,29, respectivamente. Los parámetros de malla se muestran en la **Tabla 4** y la definición detallada de cada uno de ellos se encuentra en el **Anexo A3**. La **Figura 9** muestra un ejemplo de las mallas B1-B3.

A la hora de realizar el mallado completo del canal, se encontró una limitación de potencia de cálculo del hardware empleado. Por este motivo, se realizó un nuevo estudio de malla a nivel de canal siguiendo el mismo procedimiento que el anterior. Las características de estas nuevas mallas (C1-C8) se encuentran en el **Anexo A3**.

MALLA	GENERAL	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Tamaño máximo elemento (mm)	0,0526				0,0	367			
Tamaño mínimo elemento (mm)	0,00992				0,00	)397			
Tasa crecimiento	1,13				1	,1			
Factor curvatura	0,5	0,1	0,15	0,2	0,23	0,25	0,27	0,29	0,29
Nº elementos perímetro	0,8	128	84	64	56	52	48	44	44

Tabla 4. Parámetros de mallado a nivel de filamento





La variable principal de estudio en ambos fue la concentración de fenol y su velocidad de desaparición global, por ser el reactante clave en la reacción CWPO. El estudio de malla se consideró finalizado cuando la concentración de fenol deja de variar significativamente en el dominio de la geometría elegida, independientemente del grosor de la malla. Para la elección de la malla más adecuada se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- Variación de la concentración radial de fenol en el canal y filamento
- Variación de la velocidad promedio de desaparición de fenol
- Número de elementos en el perímetro del filamento (30-60 mínimo)
- Compromiso tiempo de mallado y variación de la concentración

#### 3.7. Plan de trabajo

En la **Tabla 5** se resumen los estudios llevados a cabo en este Trabajo de Fin de Máster con el fin de modelar y simular el reactor monolítico y obtener un prototipo con la geometría de canal más adecuada. Los estudios se muestran dentro de subapartados siguiendo el orden lógico de realización: estudio y selección de la malla (S1-S2), estudio fluidodinámico (S3-S4), simulación de la reacción química y validación del modelo (S5-S6) acoplando el flujo de fluidos con el transporte de especies, extensión del estudio para el análisis de la transferencia de materia externa (S7) e interna (S8). La influencia de la geometría se estudió en S3, S4, S6 y S8.

Todas las simulaciones se han clasificado en ocho bloques, pero en la práctica alguno de los bloques (S3-S6) necesitó de simulaciones con estudios más simples para realizar los barridos de temperatura (T) y caudal (Q<sub>L</sub>). Debido a la potencia de cálculo necesaria, las simulaciones convergieron más fácil y rápidamente con los barridos en archivos independientes.

SIMULACION	OBJETIVO	MODELOS o "FISICAS"	CONDICIONES DEL ESTUDIO	GEOMETRIAS				
Estudio de ma	lla							
S1	Selección preliminar de la malla	Flujo de Fluidos Transporte de Especies	Barrido de mallas T (85ºC) constante Q <sub>L</sub> (0,5 mL/min) const.	90				
S2 Selección final de la malla		Flujo de Fluidos Transporte de Especies	Barrido de mallas T (85ºC) constante Q <sub>L</sub> (0,5 mL/min) const	90				
Estudio Fluido	dinámico – física sencilla							
S3	Estudio de la pérdida de carga (presión) Modelo fluidodinámico: perfil de velocidad	Flujo de Fluidos	Barrido T (65,75, 85ºC) Barrido Q∟ (0,125-2 mL/min)	90, HC y RAD				
Visualización del S4 movimiento de partículas		Flujo de Fluidos Rastreo de Partículas	T (85ºC) constante Q <sub>L</sub> (0,5 mL/min) const.	90, HC y RAD				
Simulación Reacción Química – acople de fenómenos de transporte								
Obtención de la S5 constante cinética intrínseca		Flujo de Fluidos Transporte de Especies	Barrido T (65,75, 85ºC) Barrido Q∟ (0,125-2 mL/min)	90				
Simulación del reactor y validación del modelo: perfiles de concentración		Flujo de Fluidos Transporte de Especies	Barrido T (65,75, 85ºC) Barrido Q∟ (0,125-2 mL/min)	90, HC y RAD				
Análisis de la T	ransferencia de Materia Ex	terna						
S7 Control difusional con la temperatura		Flujo de Fluidos Transporte de Especies	Barrido T extendido Q constante	90				
Análisis de la T	ransferencia de Materia Int	erna						
S8	Efecto del espesor de la pared del canal	Flujo de Fluidos Transporte de Especies	Barrido <b>δ</b> <sub>w</sub> (0,26-0,317mm) T (85ºC) constante Q <sub>L</sub> (0,5 mL/min) const.	90 (HC y RAD)				

#### Tabla 5. Plan de trabajo y simulaciones realizadas

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en las diferentes simulaciones. Se distinguen dos apartados principales: **4.1. Modelado del reactor** y **4.2. Prototipado del reactor**. En el primero se interpretan y discuten los resultados simulados con la geometría 90, además de la validación del modelo CFD propuesto. En el segundo se compara el efecto de la geometría del canal para elegir el mejor prototipo.

## 4.1. Modelado y simulación del reactor monolítico

#### 4.1.1. Mallado del reactor

Para las ocho mallas propuestas inicialmente (B1-B8) se obtuvieron los perfiles de concentración de fenol en la sección transversal de la celda-canal. En el interior de la pared catalítica (Figura 10-a) no se observan diferencias significativas de concentración entre las mallas: < 0,7 % entre los valores máximos (B3) y mínimos (B8). La misma diferencia se observa en la superficie de la pared y en la zona del canal abierto (Figura 10-b), aunque se diferencian dos grupos B1-B3 y B4-B8. La velocidad de desaparición promedio de fenol (Tabla 6) es prácticamente la misma para todas las mallas (diferencia máxima del 0,2%) por lo que no se ve una influencia clara del grosor de malla. Así, llegando al compromiso entre tiempo de cálculo - exactitud, las mallas B2-B8 serían válidas. Sin embargo, por limitaciones del hardware, ninguna de las mallas B se pudo extender al mallado completo del canal.

MALLA	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Tiempo de cálculo (min)	34,0	6,0	3,0	2,7	2,0	1,8	1,6	1,5
$(-\mathbf{r_{fenol}})$ (g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	4,785	4,787	4,790	4,789	4,786	4,780	4,784	4,786

Tabla 6. Resultados del estudio de malla: tiempo de cálculo y velocidad de desaparición de fenol



Figura 10. Resultados del estudio de malla. Variación de la concentración de fenol en el interior de la pared (a) y canal abierto (b) en función de la malla seleccionada

El segundo estudio de malla se realizó a nivel de canal con la geometría completa (mallas C1-C8). Para elegir la malla más adecuada se evaluaron las concentraciones de fenol y peróxido de hidrógeno a la salida (**Figura 11-a**), y el tiempo de cálculo y número de elementos de perímetro (**Figura 11-b**) en función del número total de tetraedros creados en los dominios volumétricos (mayor cuanto más fina es la malla). Las mallas C5-C8 no se muestran ya que, al ser tan finas, se necesitaron tiempos de convergencia muy largos (> 5 h) y no se obtuvieron resultados.

Para la elección de la malla se siguieron los mismos criterios que en el caso anterior. De acuerdo a los datos de la **Figura 11**, a partir de la malla C2 no se observa variación significativa en las concentraciones, y llegando al compromiso tiempo de cálculo-exactitud, se elige la malla C2 para el mallado definitivo del reactor monolítico (**Figura 12**).



Figura 11. Concentración de fenol y peróxido a la salida del canal (a), y tiempo de solución y número de elementos en el perímetro del filamento (b), en función del número total de elementos tetraédricos



Figura 12. Imagen del mallado final del canal de monolito – malla C2

#### 4.1.2. Simulación fluidodinámica

En el estudio fluidodinámico se emplearon las ecuaciones (*físicas*) de flujo de fluidos (**Ecuación 6 y 7**) que describen el Flujo de Stokes, para analizar los perfiles de velocidad y la caída de presión en el interior del canal de monolito. Primero se analizó de forma genérica el caso con la geometría 90, caudal  $Q_L = 0.5$  mL/min y temperatura T = 85 °C, y a continuación el efecto de la variación de las condiciones de operación (caudal y temperatura).

#### a) Perfil de velocidad

En la **Figura 13** se muestran los perfiles 2D de velocidad para el canal de monolito de sección ortogonal (90). A la entrada del canal, en los primeros 2 mm, se observa el desarrollo del perfil parabólico de velocidad. Las líneas de iso-velocidad (color negro) cambian de forma describiendo el desarrollo de la capa límite fluidodinámica, que se mantiene en régimen laminar a lo largo del canal. Además, el gradiente de color cambia pasando de una velocidad de 0,07 mm/s en toda la sección de entrada del canal (perfil plano amarillo), a valores entre 0 - 0,12 mm/s (gama de colores de azul a rojo, respectivamente)

El color rojo intenso en el centro del canal indica el máximo de velocidad (0,12 mm/s) y el azul oscuro en las paredes e interconexiones indica el mínimo (cercano a 0). Esto último indica que el fluido se encuentra estancado en las interconexiones y que no hay circulación del fluido de un canal a otro. A medida que el fluido avanza por el canal va perdiendo velocidad debido al rozamiento con las paredes del monolito (filamentos catalíticos) y entre las propias capas del fluido. A la salida del canal también se observa un cambio de velocidad con un ligero aumento antes de abandonarlo.



Figura 13. Perfil de velocidad en la sección longitudinal de un canal de monolito ortogonal (90) Condiciones: Q=0,5mL/min y T=85°C. Las líneas negras representan puntos con la misma velocidad.

En la Figura 14 se presenta el perfil de velocidad en la dirección radial, donde se observa claramente la forma parabólica. En la Figura 14 a), la línea discontinua negra representa el perfil de velocidad plano cuando entra en el canal ( $u_0 = 0.07 \text{ mm/s}$ ) y las líneas rosas/rojas indican el desarrollo del perfil, dando lugar a un máximo de velocidad en el centro del canal ( $u_{max} = 2 \cdot u_{media} = 0.12 \text{ mm/s}$ ) y un mínimo en las zonas cercanas a las paredes, llegando incluso a 0 en las interconexiones. Las discontinuidades en algunas de estas curvas se producen porque el corte transversal aleatorio coincide con un plano en el que hay un filamento catalítico, dominio espacial en el que la velocidad es nula (0). En la Figura 14 b), se observa que, una vez desarrollado el perfil parabólico, el gradiente de velocidad del fluido se va achatando conforme avanza por el canal. Esta pérdida es mayor al principio, siendo (de media) del 1,62 %/mm en los primeros 4 mm recorridos y del 0,77 %/mm en el resto del canal (% pérdida respecto al máximo de velocidad, cuando está completamente desarrollado, z = 2 mm).



Figura 14. Perfil de velocidad en la sección transversal de un canal de monolito ortogonal (90). a) zona de formación y b) zona de pérdida. Condiciones: Q=0,5mL/min y T=85°C

#### b) Perfil de presión

La pérdida de velocidad está estrechamente relacionada con la pérdida de presión, según indican las ecuaciones de Flujo de Stokes utilizadas en el modelo (Ecuación 6 y 7) y otras correlaciones empíricas como la ecuación de Darcy-Weisbach (Ecuación 12) para monolitos.

$$\frac{\Delta P}{L} = 4f \cdot \frac{\rho_f \cdot u^2}{2 \cdot d_c} \qquad [\text{Ec. 12}] \qquad 4f = \frac{AF}{Re} \cdot \left(1 + 0.0445 \cdot Re \cdot \frac{d_c}{L}\right) \qquad [\text{Ec. 13}]$$

 $d_c$ : diámetro canal; u: velocidad media; L: longitud canal; Re: Reynolds;  $\rho_f$ : densidad fluido

En la **Figura 15** se muestra la caída de presión simulada a lo largo del canal de monolito. A la entrada del canal se observan las isobaras de color negro en forma de círculo, en las zonas cercanas a la pared del canal, que corresponden con un mayor rozamiento y conllevan al desarrollo del perfil parabólico de velocidad. Estas isobaras se convierten en perfiles planos, indicando que la caída de presión es uniforme en toda la sección transversal de canal abierto. Así, se comprueba que el perfil de velocidad se mantiene parabólico a lo largo de todo el canal.

Por otro lado, el gradiente de color indica que hay una pérdida de presión a medida que el fluido avanza por el canal, provocando que el perfil parabólico de velocidad se vaya achatando. Sin embargo, la perdida máxima es de 45 mPa, despreciable frente a la presión de trabajo 1 atm = 101 kPa, como se esperaba al ser el fluido de trabajo un líquido. Además, la pérdida de presión de este monolito de canales interconectados es aproximadamente la mitad que la pérdida producida en un monolito de canales cerrados independientes con las mismas dimensiones [52]. Esto se debe a que el monolito interconectado presenta menos material en la pared y, por lo tanto, menos rozamiento. La caída de presión se calculó tomando como referencia el punto final a la salida del canal donde se considera que P=0 (manométrica). La presión total del sistema se estableció en la atmosférica, P=1 atm, acorde con el sistema de reacción experimental.



Figura 15. Perfil de presión en la sección longitudinal de un canal de monolito ortogonal (90). Condiciones: Q=0,5mL/min y T=85°C. Las líneas negras representan isobaras

En la **Figura 16** se muestra la caída de presión para las tres temperaturas (65, 75 y 85°C) y los cinco caudales (0,125 - 2 mL/min). Como era esperable, según la **Ecuación 12**, la caída de presión es mayor cuanto mayor es el caudal (hasta 124 mPa para 2 mL/min), ya que las moléculas se mueven con mayor velocidad y el rozamiento con la estructura es mayor ( $\Delta P \propto u^2$ ). Sin embargo, con la temperatura ocurre el efecto contrario, cuanto mayor es la temperatura menor es la caída de presión. La diferencia más grande es de 30 mPa entre 65-85°C para un caudal de 2mL/min. Esto se explica porque la viscosidad y la densidad del líquido disminuyen con la temperatura, y el rozamiento es menor ( $\Delta P \propto \rho$ ,  $\mu \propto 1/T$ ).



Figura 16. Caída de presión a la salida del canal de monolito 90 a diferentes condiciones de operación

#### c) Rastreo de partículas

El rastreo de partículas permite ver la trayectoria que siguen un cierto número de partículas a lo largo del canal. Se estableció un número de partículas concreto (50) que son liberadas a la entrada del canal cada 20 segundos. Su densidad es similar a la molécula de fenol (1,07 g/cm<sup>3</sup>) y con diámetro adecuado (1 µm) para que fuese apreciable en la animación 3D. En la **Figura 17** se muestran algunas de las capturas de la animación 3D que se ha simulado para el monolito de geometría 90, 85°C y 0,5 mL/min. Los fotogramas para el resto de tiempos y un link con el contenido multimedia se muestran en el Anexo A4.



Figura 17. Fotogramas del rastreo de partículas para diferentes tiempos. Condiciones: Geometría 90, Q=0,5mL/min y T=85°C

En los fotogramas se observa como las partículas entran al canal y desarrollan el perfil parabólico inmediatamente y de forma ordenada. Siguiendo el gradiente de color, las partículas en el centro del canal alcanzan el valor máximo de velocidad 0,12 mm/s (color rojo), mientras que aquellas pegadas a las paredes tienen baja velocidad, cercana a cero (color azul oscuro).

También se observa cómo, a medida que avanzan por el canal, las 20 moléculas liberadas en cada intervalo se redistribuyen en el canal y pierden el ordenamiento inicial, aunque el perfil de velocidad sigue siendo parabólico como se demostró en los apartados anteriores, al tener en cuenta todas las moléculas del fluido como conjunto. Algunas de las moléculas se estancan en las interconexiones, quedando estáticas en la pared, y a los pocos segundos se reincorporan al flujo convectivo del canal. Si se observa detenidamente la animación, este fenómeno ocurre a lo largo de todo el canal, pero es más apreciable al principio, cerca del momento de la liberación de las partículas.

De este modo, se demuestra que la interacción de las moléculas con la estructura del monolito y las interconexiones provoca un aumento en el tiempo de residencia en algunas de las moléculas, debido al estancamiento momentáneo.

#### 4.1.3. Simulación de la reacción química

En este apartado se obtuvo, en primer lugar, la constante cinética intrínseca de la reacción de desaparición de fenol y peróxido de hidrógeno a partir de las constantes aparentes de la reacción CWPO obtenidas experimentalmente (Ecuación 4 y 5). Para ello se acoplaron la física de transferencia de materia (con reacción química) y la de física de flujo de fluidos (Ecuación 6-9). Con esto, fue posible obtener los perfiles de concentración de fenol y peróxido en el canal abierto y en el interior de los poros de la pared catalítica, tanto en la dirección radial (sección transversal) como axial (sección longitudinal) del canal.

#### a) Obtención de la constante cinética intrínseca

En el modelo CFD propuesto se distinguen dos dominios volumétricos y solo en uno de ellos (pared catalítica) se definió que tenía lugar la reacción química. Las constantes cinéticas experimentales (**Ecuación 4 y 5**) son aparentes y engloban los fenómenos de reacción química y transferencia de materia, que se pueden expresar como una combinación de resistencias en serie (**Ecuación 11**). Por lo tanto, la constante cinética intrínseca que describe la reacción química en el dominio de pared ( $\eta \cdot k_{KIN}$ ) se desconoce y no es la misma que la aparente experimental ( $k_{app,EXP}$ ).

Para obtener la constante cinética intrínseca, se realizó un cálculo iterativo (detallado en el **Anexo A5**) en el que se introdujo el valor de la constante aparente como valor inicial. Los resultados de concentración de fenol y peróxido a la salida obtenidos con la simulación CFD se compararon con los experimentales y el valor de la constante cinética introducida se fue modificando hasta que dichas concentraciones coincidieron. Mediante una regresión lineal de los datos de  $k_{KIN}$  se obtuvieron las expresiones de las constantes intrínsecas de reacción de fenol y peróxido, que se muestran en la **Tabla 7**. Las regresiones lineales se muestran en el **Anexo A5**.

Especie	$k_{APP}$ [L·g <sub>cat</sub> -1·h <sup>-1</sup> ]	$k_{KIN}$ [L·g <sub>cat</sub> -1·h <sup>-1</sup> ]
FENOL	$1,05\cdot 10^4\cdot \exp\left(\frac{-4885}{T}\right)$	$6,19\cdot 10^4\cdot \exp\left(\frac{-5391}{T}\right)$
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	$1,83 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-6263}{T}\right)$	$7,07\cdot 10^5\cdot \exp\left(\frac{-6646}{T}\right)$

Tabla 7. Relación de las constantes aparentes, de transferencia de materia e intrínsecas

Con los valores de  $k_{APP}$  y  $k_{KIN}$  que reprodujeron los resultados experimentales y con la **Ecuación 11**, se pudieron calcular los valores de los coeficientes de transferencia de materia  $(k_{TM}a_v)$  mostrados la **Tabla 8** junto con los valores de las otras constantes en cada caso.

$\mathbf{T}(0\mathbf{C})$	QL		FENOL		PERÓXIDO DE HIDRÓGENO			
I (=C)	(mL/min)	<b>k<sub>APP</sub></b> (s <sup>-1</sup> )	<b>k<sub>κιN</sub>∙η</b> (s⁻¹)	<b>k<sub>MT</sub>∙a<sub>v</sub></b> (s⁻¹)	$\mathbf{k}_{APP}(s^{-1})$	<b>k<sub>κιN</sub>∙η</b> (s⁻¹)	<b>k<sub>MT</sub>∙a<sub>v</sub></b> (s <sup>-1</sup> )	
65	0,125	8,08E-04		6,96E-03	2,37E-04	2,53E-04	3,82E-03	
	0,250	8,13E-04	-	7,39E-03	2,38E-04		3,96E-03	
	0,500	8,15E-04	9,14E-04	7,56E-03	2,38E-04		3,99E-03	
	1,000	8,18E-04	-	7,82E-03	2,39E-04		4,25E-03	
	2,000	8,27E-04	-	8,72E-03	2,42E-04		5,81E-03	
	0,125	1,23E-03		8,31E-03	4,08E-04	4,45E-04	4,82E-03	
75	0,250	1,24E-03	1,45E-03	8,92E-03	4,09E-04		5,02E-03	
75	0,500	1,25E-03		9,17E-03	4,09E-04		5,09E-03	
	1,000	1,25E-03	-	9,45E-03	4,11E-04		5,33E-03	
	2,000	1,26E-03		9,87E-03	4,14E-04	-	6,00E-03	
	0,125	1,81E-03		9,61E-03	6,71E-04		5,83E-03	
85	0,250	1,84E-03	-	1,05E-02	6,75E-04	7,59E-04	6,09E-03	
	0,500	1,85E-03	2,23E-03	1,08E-02	6,76E-04		6,21E-03	
	1,000	1,85E-03		1,11E-02	6,78E-04		6,35E-03	
	2,000	1,87E-03		1,16E-02	6,84E-04	-	6,98E-03	

Tabla 8. Constantes aparentes, intrínsecas y de transferencia de materia de fenol y peróxido de hidrógeno

La **Figura 18** muestra un gráfico de paridad entre los valores de concentración de salida de fenol y peróxido simulados con CFD y los experimentales. Los puntos simulados con CFD simulan correctamente la experimentación, quedando validado el modelo propuesto.



Figura 18. Comparación entre los valores simulados con CFD y los resultados experimentales, para las concentraciones de fenol (a) y peróxido (b) a la salida del monolito 90

#### b) Flujo difusivo y convectivo

En la **Figura 19** se muestran el flujo convectivo (a) y difusivo (b) de fenol. En la dirección radial se observa claramente como el flujo convectivo tiene una mayor magnitud (hasta 0,01 mg·cm<sup>-</sup>  $^{2}\cdot$ s<sup>-1</sup>) en el centro del canal abierto, donde se vio que la velocidad era máxima; que en las interconexiones donde el fluido está estancado. En la dirección axial, el flujo convectivo va disminuyendo debido a la pérdida progresiva de velocidad.

En cuanto al flujo difusivo, se aprecia como en el centro del canal abierto es mínimo (0 - 0,5  $\cdot$ 10<sup>-5</sup> mg·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) y aumenta su valor hasta un máximo de 4  $\cdot$ 10<sup>-5</sup> mg·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> en el perímetro que rodea los filamentos (pared catalítica). Esto se debe a que en dicha zona se encuentra la interfase L-S y es donde se produce la transferencia de materia por el salto de concentración entre el interior y el exterior de la pared. Además, con el gradiente de colores mostrado se observa claramente como se desarrolla la capa límite laminar desde la entrada (zona roja-amarilla) del canal, y que se mantiene hasta el final (azul claro). En el interior de la pared también se observa el gradiente de difusión opuesto al del canal abierto, indicando que está teniendo lugar la reacción química.



Figura 19. Perfiles de flujo convectivo (a) y difusivo (b) de fenol en el canal abierto y en la pared. Condiciones: Q=0,5 mL/min y T=85<sup>o</sup>C

#### c) Perfiles radial y axial de concentración

En la **Figura 20** se muestran los perfiles de concentración de fenol para las tres temperaturas de estudio, en la sección transversal del canal 90. Se observa la existencia de cierto perfil radial de concentración en el canal abierto y sobre todo dentro del filamento catalítico (pared). En el canal abierto no tiene lugar la reacción química por lo que la variación en el perfil entre el centro del canal y la superficie catalítica es baja (3% respecto al centro), y se debe fundamentalmente al flujo convectivo y al transporte de especies por difusión molecular. Esta diferencia no es significativa y es lo que hace que el sistema se pueda modelar como flujo pistón a efectos de la concentración (frente de avance plano) aunque realmente sí exista un perfil parabólico tanto de concentración como de velocidad. Lo mismo ocurre con el peróxido (perfiles en el **Anexo A6**). El corte transversal se realizó en una longitud del reactor (z) cercana a la entrada del canal porque es donde el perfil parabólico (velocidad y concentración) es más acentuado.

Al pasar al interior del filamento se observa una caída brusca de concentración debida a dos fenómenos: cambio de difusión molecular a difusión efectiva según el modelado pseudohomogéneo de pared, y a la desaparición de especies por reacción química en dicho

dominio. La diferencia máxima observada entre la superficie y centro del filamento es de un 15%. La difusión interna se estudiará en el **apartado 4.1.5**.



Figura 20. Perfiles de concentración de fenol en la sección transversal de monolito Condiciones: diferentes temperaturas de operación y Q = 0,125 mL/min

En la **Figura 21 a)** se representan las isosuperficies de concentración donde se observa el perfil parabólico de concentración y como el fenol disminuye su concentración a medida que avanza por el canal. Sin embargo, la amplitud de la parábola es de solo 4mm, validando de nuevo la asunción de Flujo Pistón. En la **Figura 21 b)** se muestra una ampliación de la pared cercana a la entrada del canal donde todavía hay altas concentraciones de fenol (900 mg/L) en el canal abierto (color rojo) y más bajas (500-700 mg/L) en el interior de la pared (color amarillo-azul). Además, en las esquinas del canal (cruces entre filamentos) el color azul intenso indica que la concentración es mucho más baja (0-100 mg/L). Esto confirma el efecto combinado de la reacción química y la difusión efectiva de fenol en el poro. Si no hubiese reacción, todo el poro aparecería de color rojo (en estado estacionario) con la concentración máxima de 1000 mg/L.



Figura 21. Perfiles de concentración de fenol en el canal y filamento Condiciones: Q=0,5mL/min y T=85°C

#### 4.1.4. Análisis de la transferencia de materia externa

En este apartado se propone una correlación para estimar los coeficientes de transferencia de materia en función de las condiciones de operación (temperatura y caudal) y las dimensiones del canal, y se estudia cómo afectan estos al sistema de reacción estudiado.

#### a) Propuesta correlación de transferencia de materia

Los coeficientes de transferencia de materia externa  $k_{MT}$  para el monolito 90 (recogidos en la **Tabla 8**) se obtuvieron junto con la constante cinética intrínseca. Dada la novedad de los monolitos de canales interconectados utilizados en sistemas líquido-sólido, no existen muchas correlaciones empíricas con las que se puedan estimar los coeficientes directamente. Corbel et al. [38] obtuvieron coeficientes  $k_{MT}$  del mismo orden de magnitud (10<sup>-3</sup> mm/s) para un microcanal con el doble de diámetro, trabajando en fase líquida pero con Reynolds superiores, entre 0,6 – 4.

Por esto, se propone una correlación empírica para estimar los coeficientes a partir de los números adimensionales de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) que engloban los efectos de caudal y temperatura según la **Ecuación 14 y 15**. Esto tendrá utilidad en el prototipado de reactores monolíticos con las mismas características y condiciones de operación.

La mayoría de las correlaciones encontradas en la literatura para otro tipo de sistemas [32, 37, 39] son de la forma mostrada en la **Ecuación 17.** Según esta, el número de Sherwood (Sh) es directamente proporcional al Re y al Sc, elevados a un exponente característico del sistema de reacción. Además, el Sh es proporcional a la relación diámetro hidráulico / longitud de canal  $(d_h/L)$  que englobaría el factor geométrico.

$$Re = \frac{u \cdot d_h \cdot \rho}{\mu} \qquad [Ec. 14] \qquad Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{m,i}} \qquad [Ec. 15]$$

$$Sh = \frac{k_{MT} \cdot d_h}{D_{m,i}}$$
 [Ec. 16]  $Sh = \left(\frac{d_h}{L}\right)^{\gamma} \cdot Re^{\alpha} \cdot Sc^{\beta}$  [Ec. 17]

Para obtener los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  se realizaron diferentes regresiones de los datos simulados. Primero una regresión no lineal de tipo potencial del número de Sherwood en función del número de Reynolds (**Figura 22**) para obtener  $\alpha$ . El Sherwood se calculó con los coeficientes de materia obtenidos de la simulación CFD.

En dicha figura se observa un aumento del número de Sherwood (y en consecuencia del coeficiente de transferencia de materia) con el caudal de operación, indicando que una mayor velocidad mejora la transferencia de materia externa. Existe además una curva para cada

temperatura, donde se observa que cuando más alta es la temperatura, mayor es el número de Sherwood y mejor la transferencia de materia. La reducción de la densidad y viscosidad del fluido (agua) facilitan el movimiento de las moléculas de fenol y peróxido en el medio.



Figura 22. Número de Sherwood en función del número de Reynolds para fenol (a) y peróxido (b) a diferentes temperaturas

Los parámetros de ajuste de la curvas se muestran en la **Tabla 9**, junto con el número de Schmidt calculado para cada temperatura, que no depende del caudal. Como el efecto del caudal sobre el número de Sherwood tiene que ser prácticamente el mismo para las dos especies y las tres temperaturas, se realiza la media del valor del exponente  $\alpha = 0,054$ .

		FENOL	PEROXIDO			0
<b>T</b> (ºC)	Sc	A	α	Sc	A	α
65	282,7	1,663	0,053	469,7	1,466	0,046
75	210,1	1,708	0,058	350,2	1,563	0,045
85	160,6	1,721	0,061	267,7	1,675	0,058

Tabla 9. Parámetros de ajuste obtenidos de la

regresión no lineal de la Figura 22





Estos datos ahora se usan para obtener la dependencia de A con el Schmidt (**Figura 23**). De la nueva regresión lineal se obtiene el valor de  $\beta = -0,154$  y el valor pre exponencial B que se transforma para obtener el exponente  $\gamma = -0,359$  relacionado con la geometría.

Así, se obtiene la correlación mostrada en la **Ecuación 18**. Para observar la exactitud de la correlación, se representa el Sherwood frente al Reynolds por el Schmidt con sus respectivos exponentes. El resultado es una nube de puntos (**Figura 24**) que se ajustan a una recta, con un  $R^2 = 0,886$  que se considera adecuado y válido para el alcance de este estudio.



Figura 24. Valores del número de Sherwood obtenidos por CFD y calculados con la correlación propuesta

#### b) Control de la difusión externa

La correlación propuesta se obtuvo sabiendo que la transferencia de materia no es muy significativa (no es la etapa limitante), por lo que los valores de los coeficientes de transferencia de materia son considerablemente mayores que la constante cinética intrínseca. Sin embargo, para conocer el grado de influencia que la difusión externa puede tener en el proceso si se trabaja con condiciones de temperatura superiores a los 100ºC. Se realizó una simulación con un barrido de temperatura de operación entre 25-145 ºC a intervalos de 10ºC.

En la **Figura 25 a)** se representa la constante de reacción aparente del fenol ( $k_{APP}$ ), calculada aplicando el modelo de Flujo Pistón, frente a la temperatura. Además, se incluye la representación de la constante cinética intrínseca ( $k_{KIN}$ ), aquella que sería la constante del sistema de reacción si no hubiese limitación alguna.



Figura 25. Constantes cinéticas de fenol frente a la temperatura (a) y grafico de paridad entre constantes aparentes y e intrínsecas (b)

A partir de los 85°C, la constante aparente se despega de la de la intrínseca debido a una limitación por transferencia de materia externa. El control dejaría de ser mayormente cinético y habría una contribución de la difusión externa como indican los porcentajes de la **Figura 25 b**), entre 23 – 45 % en el intervalo 95 – 145 °C. Mientras que la constante cinética aumenta de forma exponencial con la temperatura, el coeficiente de transferencia de materia aumenta de forma potencial (según la **Figura 23**). Este crecimiento es, en proporción, menor y hace que la etapa de transferencia de materia sea más lenta que la propia cinética química, explicando así el aumento del control difusional con la temperatura. En el intervalo experimental 65-75-85°C, la contribución de la transferencia de materia a la resistencia global es de 16-18-20 %, respectivamente.

#### 4.1.5. Análisis de la transferencia de materia interna

El análisis de la transferencia de materia interna consistió en estudiar los perfiles de concentración de fenol (y peróxido) en el interior del filamento catalítico. La pared catalítica y sus poros se modelaron como un sólido pseudohomogéneo, es decir, como un solo dominio espacial que tiene en cuenta las propiedades efectivas del fluido de trabajo. El balance de materia a escala microscópica del modelo (**Ecuación 9**) utiliza la difusividad efectiva calculada por el software CFD como se muestra en la **Ecuación 19**, con la difusividad molecular (D<sub>m</sub>) según la temperatura, la porosidad de partícula ( $\varepsilon_p$ =0,13) y tortuosidad ( $\tau$ =2).

$$D_e = D_m \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$
 [Ec. 19]

El fenómeno de difusión interna es independiente de la posición axial (z) y del caudal de operación, como se muestra en la **Figura 26 a**). Las propiedades efectivas son constantes en todo el canal y no hay convección en el interior del poro según el modelo propuesto. El factor de efectividad de la figura se ha calculado como la concentración de la especie en un punto del interior de la pared dividido por la concentración máxima de la misma, en la superficie.

El fenol presenta unos factores de efectividad menores (0,85 en el centro de la pared) que el peróxido (0,91). Esto se explica porque el fenol tiene una concentración en el medio menor que el peróxido, una constante de reacción y coeficiente de difusividad más altos, haciendo que la concentración en el interior de la pared (filamento) sea menor.

Para analizar el efecto de la temperatura, se toman los valores de factor de efectividad más bajos, correspondiente con el centro de la pared (filamento), donde la limitación por difusión interna es máxima. Así, en la **Figura 26 b**) se observa como un aumento de la temperatura de operación tiene un efecto negativo sobre el factor de efectividad interno para ambas especies (decrece). Los factores de efectividad obtenidos mediante CFD para el intervalo 65-75-85 °C

han sido de 0,90-0,88-0,85 para el fenol y de 0,95-0,93-0,90 para el peróxido de hidrógeno, respectivamente.



Figura 26. Factor de efectividad interno. a) en función de la posición en el interior de la pared (85ºC y 0,5 mL/min). b) en función de la temperatura (0,5 mL/min; centro de la pared)

El factor de efectividad interno ( $\eta$ ) se puede calcular de forma teórica a partir de la **Ecuación 20** y **21**. Según estas expresiones empíricas, el módulo de Thiele ( $\phi$ ) depende de la constante cinética de reacción ( $k_v$  [ $s^{-1}$ ]) y de la difusión efectiva ( $D_e$ ), estos dos últimos dependientes a su vez de la temperatura de operación.

$$\phi = L \cdot \sqrt{\frac{k_v}{D_e}} \qquad [Ec. 20] \qquad \eta = \frac{1}{tanh \phi} \qquad [Ec. 21]$$

Mientras que la constante cinética tiene una dependencia exponencial a la inversa de la temperatura (Arrhenius), la difusividad molecular tiene una dependencia lineal proporcional a la temperatura (Ec. Wilke-Chang para difusividades moleculares en fase liquida [25]). Por ello, la constante cinética aumenta en mayor proporción que la difusividad efectiva, aumentando el módulo de Thiele y, en consecuencia, reduciendo el factor de efectividad. En la **Figura 26 b**) también se muestran los factores de efectividad obtenidos mediante el uso de estas dos ecuaciones observándose una pequeña diferencia del 1-1,8% entre los valores CFD y teóricos, que se atribuye a la calidad de la malla CFD y al hecho de que la **Ecuación 21** es una aproximación de la resolución numérica del balance de materia en el poro.

Una vez estudiadas la reacción química y la transferencia de materia externa e interna, y comparados los resultados simulados con CFD y los experimentales, queda validado el modelo propuesto con las ecuaciones de la **Tabla 2** y las expresiones cinéticas de la **Tabla 7**. En la **Figura 27** se muestran los perfiles de concentración simulados con CFD junto a los puntos experimentales.



Figura 27. Perfiles de concentración de fenol (a) y peróxido de hidrógeno (b) a la salida del monolito, en función del tiempo espacial

## 4.2. Prototipado del reactor monolítico

En este apartado se compara el efecto que tienen las diferentes geometrías del canal del monolito (90, RAD y HC) en la simulación fluidodinámica (pérdida de presión, pérdida de velocidad y tiempo de residencia), y en la simulación multifísica de la reacción química con transporte de materia acoplados. El objetivo es encontrar el prototipo de reactor que ofrece los mejores resultados de conversión de fenol, teniendo en cuenta aspectos como el caudal de flujo para que sea viable su escalado y aplicación industrial en un futuro.

#### 4.2.1. Simulación fluidodinámica

En la **Figura 28** se observa cómo, además del caudal y la temperatura (ya estudiados), la geometría del canal juega un papel importante en la fluidodinámica del sistema. En los canales HC la perdida de carga es siempre mayor (máx. 135 mPa) que en los canales 90 (máx. 124 mPa) y, a su vez, mayor que los RAD (107 mPa). Con la Ec de Darcy-Weisbach (**Ecuación 12**), se puede realizar un ajuste a los datos simulados para obtener el factor de corrección geométrico *AF* de la ecuación del factor de fricción (**Ecuación 13**) para las tres geometrías de canales interconectados. Para un canal cerrado de sección ortogonal se sabe que el factor AF es de 56,92 [27] y tras hacer la regresión lineal (ver **Anexo A7**) se obtienen valores de 49,52 (90); 53,83 (HC) y 42,58 (RAD) para las geometrías estudiadas.

En la Figura 29 se muestran las velocidades de salida de los canales de monolito. Por conveniencia solo se muestran a 85°C ya que tiene el mismo efecto para las otras dos temperaturas, comprobado en los perfiles de presión. La velocidad media (u) a la salida para la geometría HC es aproximadamente un 47% menor que a la entrada, mientras que para las geometrías 90 y RAD son un 17 y 11% menores, respectivamente, siendo la mitad de este porcentaje el aumento en el tiempo de residencia (tomando la velocidad media a lo largo del

34



canal). La geometría HC destaca por este efecto, siendo la pérdida 3-4 veces superior a las otras dos geometrías.

Figura 28. caída de presión para diferentes condiciones de Fi operación y geometrías de canal



Figura 29. velocidad media a la salida del canal para diferentes geometrías y caudales (85ºC)

La diferencia en las pérdidas a lo largo del canal (Figura 30) se explica por la forma interna de la geometría. Los canales 90 y RAD se crean mediante la superposición de 2 capas de filamentos que cierran un ciclo de impresión, quedando las interconexiones y los filamentos enfrentados dos a dos, como se mostró en la Figura 7



Figura 30. Perfiles de velocidad en la sección transversal de los canales de monolito para las geometrías 90 (a), HC (b) y RAD (c). Condiciones: Q=0,5mL/min y T=85°C

Sin embargo, el canal triangular (HC) se crea con la superposición de 3 capas de filamentos que cierran un ciclo de impresión, dejando interconexiones el doble de anchas y no enfrentadas dos a dos. Esto provoca una desviación de las capas del fluido que hace que la perdida de presión y de velocidad no sea uniforme en la sección transversal del canal. La **Figura 31 a)** muestra como el perfil parabólico de velocidad en HC se desvía hacia la izquierda y aumenta ligeramente el valor, en los primeros 3 mm recorridos. La **Figura 31 b)** muestra como el perfil se achata y oscila en la dirección radial a medida que el fluido avanza. De esta manera, un mayor número de moléculas entran en los huecos de las interconexiones o poros de la pared aumentando el tiempo de residencia.



Figura 31. Perfil de velocidad en la sección transversal de un canal de monolito triangular (HC) Condiciones: Q=0,5mL/min y T=85°C

#### 4.2.2. Simulación de la reacción química

En la Figura 32 a)-c) se muestran los perfiles de concentración de fenol modelados con CFD frente al tiempo espacial. Los perfiles de peróxido se muestran en el Anexo A8. Con las geometrías 90 y RAD se obtuvieron resultados de concentración a la salida parecidos entre sí (RAD un 8-10% más de conversión) para ambas especies. Sin embargo, con la geometría HC se obtienen concentraciones de fenol y peróxido significativamente más bajas (mayor conversión). Para las tres temperaturas estudiadas y operando a caudales de 1-2 mL/min, la geometría HC proporciona un aumento de conversión de hasta un 50-70 % (respecto a la de 90) en ambas especies. Para los caudales de 0,125-0,5 mL/min el aumento de conversión es menos significativo (1-60 %). Una temperatura de operación más alta sigue proporcionando mayor conversión a la salida para ambas especies, como se muestra en la Figura 32 d) y como se estudió en el apartado 4.1.3.

Una posible explicación de por qué el monolito HC operando a caudales intermedios-altos ofrece mejores resultados que el resto es que se alcanza un compromiso entre el tiempo de residencia y la transferencia de materia externa. En estas condiciones, hay un mayor número de moléculas que entran a los poros del catalizador y reaccionan, y al mismo tiempo los coeficientes de transferencia de materia son los suficientemente altos para que opongan una baja resistencia y esta etapa no controle el proceso (limitación baja).



Figura 32. Concentración de fenol a la salida del monolito en función del tiempo espacial: 85ºC (a), 75ºC (b) y 65ºC (c). d) comparación de la misma variable a caudal constante

Otra explicación surge del efecto que tiene la superficie interfacial específica  $(a_v)$  del monolito (ver **Tabla 3**). Cuanto más alto sea el valor de  $a_v$ , mayor superficie de contacto habrá y mejor será la transferencia de materia en la interfase L-S. Los reactantes tienen mayor superficie de acceso al interior de los poros por unidad de volumen de celda.

Aparentemente, la superficie interfacial de un canal de geometría 90 (177 mm<sup>2</sup>) es mayor que la de HC (108 mm<sup>2</sup>) y que la RAD (112 mm<sup>2</sup>), pero al obtener el parámetro  $a_v$  celda, HC y 90 tienen el mismo valor (en torno a 3,0) y la geometría RAD tiene un valor más bajo (2,4). Esto se debe al tamaño y forma de impresión de las estructuras, las 3 capas de la geometría HC dan lugar a menor superficie interfacial pero también menor volumen de celda, dada por el menor diámetro de esta. Además, la geometría RAD presenta zonas macizas de catalizador en una sección circular en el centro del monolito que reducen el parámetro  $a_v$  celda (ver Figura 6)

Por otro lado, dado que el diámetro (y por lo tanto la sección) de celda para HC es menor que las otras dos, el monolito HC tiene una mayor densidad de canales por unidad de superficie transversal (71 celdas/cm<sup>2</sup>). Para comprender mejor esto, el parámetro  $a_v$  celda se transformó a  $a_v$  monolito dividiendo por la sección de celda y multiplicando por la sección transversal total de monolito (la circular, igual para las tres geometrías). Así, se observan más claramente las diferencias y se comprueba que la geometría HC tiene un valor  $a_v$  monolito de 390 mm<sup>-1</sup>,

mucho mayor que las otras dos (252-279 mm<sup>-1</sup>), explicando que la estructura HC proporcione mayor acceso a los centros activos y de lugar a una mayor conversión de fenol a la salida.

#### 4.2.3. Efecto del espesor de la pared

El espesor de los filamentos catalíticos (pared) de los prototipos impresos en 3D es ligeramente diferente (**Tabla 3**) y así se diseñaron en CAD para las simulaciones. Para observar si este hecho tiene algún efecto significativo, se crearon dos nuevas geometrías de canal 90 cuyos espesores de pared corresponden a los de las geometrías RAD y HC. Así, manteniendo el resto de variables constantes se evalúa únicamente el efecto del espesor.

La **Figura 33** muestra el factor de efectividad en función de la posición radial en el interior del filamento. Efectivamente, cuanto mayor es el espesor total, menor factor de efectividad se obtiene y mayor limitación interna ya que hay más diferencia de concentración con la superficie.



Figura 33. Concentración de fenol en el interior del poro para diferentes espesores totales de filamento

Tabla 10.	Concentración de fenol a la salida del cano	al
90	en función del espesor del filamento	

Espesor filamento	concentración fenol SALIDA	Conversión fenol SALIDA
(mm)	(mg/L)	(%)
0,260	390,9	60,9
0,289	330,6	66,9
0,317	283,1	71,7

**NOTA:** Este estudio se realizó con una geometría más corta para poder realizar un mallado más fino y disminuir un posible error que fuese más grande que el propio efecto a estudiar.

Sin embargo, la conversión global obtenida a la salida del canal (**Tabla 10**) es mayor para las geometrías de filamentos más anchos. Una posible explicación es que los reactantes tienen un mayor tiempo de contacto con el catalizador en los filamentos HC al ser más anchos (0,317 mm). De los datos se observa que para el mismo incremento de espesor (0,029 mm) en ambos casos, el aumento en conversión es de 6 y 4,8 unidades porcentuales, respectivamente. De esto se deduce que controlando el espesor se puede llegar a un compromiso entre la limitación por difusión interna y el aumento de conversión global, como ocurre en el prototipo de geometría de canal HC.

## 5. CONCLUSIONES

En este Trabajo de Fin de Master se ha llegado a las siguientes conclusiones:

Se ha realizado con éxito el <u>MODELADO</u> CFD del sistema de reacción experimental de la reacción CWPO de fenol con monolitos de canales interconectados de sección cuadrada (90).

 Las ecuaciones del modelo CFD validado que describen el comportamiento fluidodinámico, la transferencia de materia en el canal y en el interior de la pared, y la reacción química de fenol y peróxido de hidrógeno se recogen en la Tabla 11.

Fenómeno / Física	Dominio	Ecuación	
Flujo de Fluidos	Canal	$0 = \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{T}\right)\right] + \mathbf{F}$	[Ec. 6]
Flujo Stokes	abierto	$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$	[Ec. 7]
Transferencia de	Canal abierto	$ abla \cdot (-D_i  abla c_i) + \mathbf{u} \cdot  abla c_i = 0$ convección + difusión externa	[Ec. 8]
materia y Recessión Ouímico	Pared catalítica	$ abla \cdot \left( -D_{i,\mathrm{e}}  abla c_i  ight) = R_i$ difusión efectiva interna + reacción química	[Ec. 9]
Reacción Química Transporte de Especies Diluidas	R <sub>FENOL</sub>	$\left[\frac{mg}{g_{cat} \cdot h}\right] = 6.19 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-5391}{T}\right) \cdot C_{\text{FENOL}}\left[\frac{mg}{L}\right]$	[Ec. 22]
	<i>R</i> <sub>H2O2</sub>	$\left[\frac{mg}{g_{cat} \cdot h}\right] = 7,07 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-6646}{T}\right) \cdot C_{\rm H2O2}\left[\frac{mg}{L}\right]$	[Ec. 23]

Tabla 11. Ecuaciones del modelo CFD validado

- En cuanto a la **fluidodinámica**, se ha se ha comprobado que no hay circulación del fluido de un canal a otro, a pesar de la existencia de interconexiones en el monolito. El rastreo de partículas permitió observar que las moléculas entran a las interconexiones, permanecen estancadas un tiempo y se reincorporan a la corriente de fluido en el canal aumentando su tiempo de residencia; o bien entran directamente a los poros y reaccionan. Además, el Flujo de Stokes impuesto en el modelo provoca el desarrollo de una capa límite laminar y un perfil parabólico de velocidad y, aun así, el sistema se puede modelar como Flujo Pistón a efectos de concentración.
- En cuanto a la transferencia de materia externa, se ha obtenido una correlación empírica (Ecuación 18) para estimar los coeficientes de transferencia de materia externa en monolitos de canales interconectados de sección cuadrada (90). Esta correlación es válida para el Intervalo de condiciones de operación estudiado T = 65-85 ºC y Q<sub>L</sub> = 0,125-2 mL/min.

$$Sh = \left(\frac{d_h}{L}\right)^{-0.359} \cdot Re^{0.054} \cdot Sc^{-0.154}$$
 [Ec. 18]

En el intervalo de condiciones experimentales (65-85 ºC) la contribución de la transferencia de materia a la resistencia total es inferior al 20%, mientras que para temperaturas de 100-145 ºC aumenta hasta el 23-45 %.

 En cuanto a la transferencia de materia interna, se ha obtenido un valor del factor de efectividad en el centro de la pared entre 0,92-0,85 (fenol) y 0,95-0,90 (peróxido de hidrógeno) para el intervalo 65-85 ºC.

En el <u>**PROTOTIPADO**</u>, se ha encontrado que los monolitos HC de canales triangulares ofrecen los mejores resultados, hasta un 40-60 % más de eliminación de fenol que los monolitos 90.

- La pérdida de presión en canales interconectados se puede modelar con la ecuación de Darcy-Weisbach para la que se han obtenido coeficientes geométricos AF de 49.5, 53.8 y 42.6 para 90, HC y RAD, respectivamente. La pérdida de velocidad es 3-4 veces mayor en la geometría HC que en RAD y 90 debido a la disposición alterna de las interconexiones, aumentando hasta un 24% el tiempo de residencia en el canal.
- El monolito HC tiene mayor superficie interfacial específica gracias a la mayor densidad de celda, dada por el mayor grosor del filamento y menor diámetro de celda. El mayor espesor provoca una limitación interna mayor, pero al mismo tiempo proporciona mayor masa de catalizador en contacto con los reactantes.
- Así pues, los efectos combinados de mayor tiempo de residencia, mayor superficie interfacial y mayor contacto con el catalizador en el interior del poro, hacen el prototipo HC el más idóneo de los tres para la eliminación de fenol.

Para estudios posteriores, se propone lo siguiente: un hardware con mayor potencia de cálculo, considerar todo el conjunto de reacciones secundarias y acoplar la transferencia de calor, especialmente para sistemas en los que los reactantes no estén tan diluidos. Para el prototipado se propone estudiar más geometrías de canales interconectados y su comparación con canales aislados, y encontrar el punto óptimo entre espesor de pared y conversión global.

## REFERENCIAS

- 1. Mewally, H., *CFD: Driving Engineering Productivity*, in *Chemical Engineering*. 2019. p. 28-32.
- 2. García-Gil, Á., et al., *Novel procedure for the numerical simulation of solar water disinfection processes in flow reactors.* Chemical Engineering Journal, 2019. **376**.
- 3. Gholamzadehdevin, M. and L. Pakzad, *Hydrodynamic characteristics of an activated sludge bubble column through computational fluid dynamics (CFD) and response surface methodology (RSM).* Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019. **97**(4): p. 967-982.
- 4. Vega-Garcia, D., P.R. Brito-Parada, and J.J. Cilliers, *Optimising small hydrocyclone design using 3D printing and CFD simulations*. Chemical Engineering Journal, 2018. **350**: p. 653-659.
- 5. Sun, W., et al., *CFD modeling on non-equilibrium condensation process of H2S in CH4-H2S mixture expansion through supersonic nozzles.* Fuel Processing Technology, 2018. **170**: p. 53-63.
- 6. Spann, R., et al., *CFD predicted pH gradients in lactic acid bacteria cultivations.* Biotechnology and Bioengineering, 2019. **116**(4): p. 769-780.
- 7. Lladó Maldonado, S., et al., *Multiphase microreactors with intensification of oxygen mass transfer rate and mixing performance for bioprocess development.* Biochemical Engineering Journal, 2018. **139**: p. 57-67.
- 8. Li, Y., et al., *Development of a reduced four-component (toluene/n-heptane/iso-octane/ethanol) gasoline surrogate model.* Fuel, 2019. **247**: p. 164-178.
- 9. Rahimi, M., S. Shahhosseini, and S. Movahedirad, *Hydrodynamic and mass transfer investigation of oxidative desulfurization of a model fuel using an ultrasound horn reactor.* Ultrasonics Sonochemistry, 2019. **52**: p. 77-87.
- 10. Montecchio, F., et al., *Fluid dynamics modelling of UV reactors in advanced oxidation processes for VOC abatement applications.* Chemical Engineering Journal, 2019. **369**: p. 280-291.
- 11. Wypysek, D., et al., Shell and lumen side flow and pressure communication during permeation and filtration in a multibore polymer membrane module. Journal of Membrane Science, 2019. **584**: p. 254-267.
- 12. Yazgan-Birgi, P., et al., *Computational fluid dynamics modeling for performance assessment of permeate gap membrane distillation*. Journal of Membrane Science, 2018. **568**: p. 55-66.
- 13. Liu, Q., W. Zhong, and A. Yu, *Oxy-fuel combustion behaviors in a fluidized bed: A combined experimental and numerical study.* Powder Technology, 2019. **349**: p. 40-51.
- 14. Singh, R.K., J.E. Galvin, and X. Sun, *Multiphase flow studies for microscale hydrodynamics in the structured packed column.* Chemical Engineering Journal, 2018. **353**: p. 949-963.
- 15. Sandu, V.C., et al., *Computational Fluid Dynamics of Rectangular Monolith Reactor vs. Packed-Bed Column for Sorption-Enhanced Water-Gas Shift*, in *Computer Aided Chemical Engineering*. 2019. p. 751-756.
- 16. Oliveira, R.A.F., V.G. Guerra, and G.C. Lopes, *Improvement of collection efficiency in a cyclone separator using water nozzles: A numerical study.* Chemical Engineering and Processing Process Intensification, 2019. **145**.

- 17. Ouyang, Y., et al., *Computational fluid dynamics modeling of viscous liquid flow characteristics and end effect in rotating packed bed.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2018. **123**: p. 185-194.
- 18. COMSOL, COMSOL Multiphysics 5.0 Reference Manual. 2014.
- 19. ANSYS, ANSYS Fluent Theory Guide. 2017.
- 20. Casado, C., Apliación de técnicas de fluidodinámica computacional al modelado y simulación de reactores fotocatalíticos a partir de parámetros cinéticos intrínsecos, in Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica. 2017, Universidad Rey Juan Carlos.
- 21. ESSS, E., Dinámica de Fluidos Computacional: ¿qué es?, in Blog ESSS. Computer Simulation Especialists. 2016.
- 22. Botas, J.A., et al., Assessment of Fe2O3/SiO2 catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor. Catalysis Today, 2010. **149**(3): p. 334-340.
- 23. Diaz de Tuesta, J.L., et al., *Kinetic modeling of wet peroxide oxidation with a carbon black catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **209**: p. 701-710.
- 24. Taran, O.P., et al., *Wet peroxide oxidation of phenol over Cu-ZSM-5 catalyst in a flow reactor. Kinetics and diffusion study.* Chemical Engineering Journal, 2015. **282**: p. 108-115.
- 25. Quintanilla, A., et al., *3D-Printed Fe-doped silicon carbide monolithic catalysts for wet peroxide oxidation processes.* Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **235**: p. 246-255.
- 26. Yang, R., G. Li, and C. Hu, *The preparation of Fe/wood-based activated carbon catalyst for phenol hydroxylation from Fe2+ and Fe3+ precursors.* Catalysis Science & Technology, 2015. **5**(4): p. 2486-2495.
- 27. Cybulski, A. and J.A. Moulijn, *Structured catalysts and reactors*. 2nd ed. ed. 2006, Boca Raton: Boca Raton Taylor & Francis.
- 28. Önsan, Z.I. and A.K. Avci, *Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*. 2016: John Wiley & Sons, Inc.
- 29. Vega, G., Preparación de catalizadores monolítios mediante impresión 3D y su aplicación en reacciones de oxidación selectiva con peróxido de hidrógeno. 2019, Universidad Autónoma de Madrid y Universidad Rey Juan Carlos.
- 30. Shin, S.B. and D. Chadwick, *Comparison of a monolith and a confined Taylor flow (CTF) reactor for propene epoxidation.* Chemical Engineering and Processing Process Intensification, 2018. **125**: p. 173-182.
- 31. Schubert, M., et al., *Maldistribution susceptibility of monolith reactors: Case study of glucose hydrogenation performance.* AIChE Journal, 2016. **62**(12): p. 4346-4364.
- Gundlapally, S.R. and V. Balakotaiah, *Heat and mass transfer correlations and bifurcation analysis of catalytic monoliths with developing flows.* Chemical Engineering Science, 2011. 66(9): p. 1879-1892.
- 33. Shin, S.B., et al., A modelling approach to kinetics study and novel monolith channel design for selective catalytic reduction (SCR) applications. Chemical Engineering Research and Design, 2019. **142**: p. 412-428.
- 34. Klenov, O.P., et al., *Effect of mass transfer on the reaction rate in a monolithic catalyst with porous walls.* Catalysis Today, 2009. **144**(3): p. 258-264.
- 35. Maffei, T., et al., A multiregion operator-splitting CFD approach for coupling microkinetic modeling with internal porous transport in heterogeneous catalytic reactors. Chemical Engineering Journal, 2016. **283**: p. 1392-1404.

- 36. Rodríguez, M.L. and L.E. Cadús, *Mass transfer limitations in a monolithic reactor for the catalytic oxidation of ethanol.* Chemical Engineering Science, 2016. **143**: p. 305-313.
- 37. Boulinguiez, B., et al., *Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plugflow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **200**(2): p. 254-261.
- 38. Corbel, S., et al., *Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor.* Chemical Engineering Research and Design, 2014. **92**(4): p. 657-662.
- 39. Ferrizz, R.M., et al., *Monolithic Supports with Unique Geometries and Enhanced Mass Transfer.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(2): p. 302-308.
- 40. Klenov, O.P., et al., *Impact of heat and mass transfer in porous catalytic monolith: CFD modeling of exothermic reaction.* Chemical Engineering Science, 2019. **205**: p. 1-13.
- 41. Sidhu, T.P.K., A. Govil, and S. Roy, *Optimal monolithic configuration for heat integrated ethanol steam reformer.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(12): p. 7770-7785.
- 42. Pacheco, N., et al., Simulation of Surface Chemical Reactions in a Monolith Channel for Hydrogen Production. 2008.
- Sadeghi, F., et al., Investigating the effect of channel geometry on selective catalytic reduction of NOx in monolith reactors. Chemical Engineering Research and Design, 2017. 118: p. 21-30.
- 44. Inbamrung, P., et al., *Modeling of a square channel monolith reactor for methane steam reforming.* Energy, 2018. **152**: p. 383-400.
- 45. Cornejo, I., P. Nikrityuk, and R.E. Hayes, *Pressure correction for automotive catalytic converters: A multi-zone permeability approach.* Chemical Engineering Research and Design, 2019. **147**: p. 232-243.
- 46. Cornejo, I., P. Nikrityuk, and R.E. Hayes, *The influence of channel geometry on the pressure drop in automotive catalytic converters: Model development and validation.* Chemical Engineering Science, 2020. **212**.
- Salvi, D., et al., Numerical modeling of continuous flow microwave heating: A critical Comparison of COMSOL and ANSYS. The Journal of microwave power and electromagnetic energy : a publication of the International Microwave Power Institute, 2010. 44: p. 187-97.
- 48. Leckey, C.A.C., et al., Simulation of guided-wave ultrasound propagation in composite laminates: Benchmark comparisons of numerical codes and experiment. Ultrasonics, 2018. **84**: p. 187-200.
- 49. Lautrup, B., Creeping Flow, in Physics of Continuous Matter. Exotic and everyday phenomena in the macroscopic world. 2004. p. 379-392.
- 50. Childress, S., *An introduction to theoretical fluid mechanics*. 2009, New York Providence, R.I: New York Courant Institute of Mathematical Sciences Providence, R.I. American Mathematical Society.
- 51. Abellán, M., *Informe de Prácticas Externas*. 2018, Universidad Autónoma de Madrid y Universidad Rey Juan Carlos.
- 52. Madurga, E., Informe de Prácticas Externas. Modelado fluidodinámico de un reactor monolítico para reacciones en fase líquida. 2019, Universidad Autónoma de Madrid y Universidad Rey Juan Carlos.

## ANEXOS

#### A1. Propiedades físicas del agua, fenol y peróxido a diferentes temperaturas

<b>T</b> (ºC)	<b>D fenol</b> (mm²/s)	<b>D peróxido</b> (mm²/s)	<b>ρ</b> (kg/m³)	μ (kg/m²·s)
25	4,07E-04	2,53E-04	997,0	9,00E-04
35	6,97E-04	4,25E-04	994,1	7,25E-04
45	9,87E-04	5,98E-04	990,2	6,00E-04
55	1,28E-03	7,70E-04	985,7	5,07E-04
65	1,57E-03	9,45E-04	980,6	4,35E-04
75	1,85E-03	1,11E-03	974,9	3,79E-04
85	2,15E-03	1,29E-03	968,6	3,34E-04
95	2,44E-03	1,46E-03	961,9	2,98E-04
105	2,73E-03	1,63E-03	954,9	2,69E-04
115	3,02E-03	1,81E-03	947,3	2,43E-04
125	3,31E-03	1,98E-03	939,2	2,22E-04
135	3,60E-03	2,15E-03	931,4	2,06E-04
145	3,89E-03	2,32E-03	922,5	1,91E-04

Tabla A1. Propiedades físicas del agua, fenol y peróxido

NOTA: para el agua a más de 100ºC, se aumenta la presión del sistema para que se mantenga el estado líquido.

#### A2. Detalle de las ecuaciones del modelo CFD propuesto

#### Flujo de Fluidos

La física de flujo de fluidos resuelve las ecuaciones de Navier-Stokes, ecuaciones diferenciales en las tres dimensiones. La **Ecuación 6** indica que el fluido de trabajo es incompresible y la variación de la densidad se considera despreciable. La **Ecuación 7** representa la conservación del momento, también para fluidos incompresibles. El primer término de la **Ecuación 7** representa el cambio o gradiente de velocidad, el segundo es el gradiente negativo de la presión, el tercero son las fuerzas viscosas y el cuarto otras fuerzas externas (**F**) como la gravedad que, en este caso, son nulas.

Dicha ecuación aparece igualada a cero (0) dado que existe un flujo de Stokes, en el que los términos de inercia (velocidad) son despreciables frente a los términos de las fuerzas viscosas. Este tipo de flujo monofásico es característico de sistemas con dimensiones muy pequeñas o en los que la velocidad de circulación es tan baja que el fluido se comporta como si fuese muy viscoso. Así pues, según la definición del número de Reynolds, este es menor que la unidad (Re < 1).

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$
 [Ec. 6]

$$0 = \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{\mathrm{T}}\right)\right] + \mathbf{F}$$
 [Ec. 7]

Donde:

 $\rho \equiv \text{densidad fluido [kg/m<sup>3</sup>]}$   $p \equiv \text{presión [Pa]}$   $\mu \equiv \text{viscosidad fluido [Pa \cdot s]}$ ( )<sup>T</sup> = matriz traspuesta  $I \equiv$  vector matriz identidad  $F \equiv$  vector fuerza volumétrica [N]  $u \equiv$  vector velocidad [m/s]

#### Transferencia de materia y reacción química

El balance materia se expresa con la ecuación de continuidad, de conservación de la materia. Esta ecuación se ha aplicado de diferente manera en los dos dominios espaciales de los que se compone la estructura 3D, de tal manera que en el seno del fluido del canal sólo hay transporte de materia (convección + difusión), y en el fluido que circula por los poros de la pared hay transporte de materia sólo por difusión (efectiva) y es donde tiene lugar la reacción química.

En la Ecuación 8, correspondiente al balance macroscópico en el canal, el primer término representa el transporte por difusión molecular y el segundo el transporte por convección (por efecto de la velocidad). En la Ecuación 9, correspondiente al balance microscópico en el poro, aparece el término de difusión efectiva (modelado pseudohomogéneo del filamento poroso) igualado al término de velocidad de reacción química, indicando que todo lo que entra por difusión reacciona en el poro. Ambas ecuaciones acopladas describen la transferencia de materia y reacción química.

	Canal abierto	$ abla \cdot (-D_i  abla c_i) + \mathbf{u} \cdot  abla c_i = 0$ convección + difusión externa	[Ec. 8]
	Pared catalítica	$ abla \cdot igl(-D_{i,\mathrm{e}}  abla c_iigr) = R_i$ difusión efectiva interna + reacción química	[Ec. 9]
Donde,			

 $D_i \equiv$  difusividad molecular de i  $[m^2/s]$  $c_i \equiv$  concentración de i  $[mol/m^3]$  $D_{i,e} \equiv$  difusividad efectiva de i  $[m^2/s]$  $R_i \equiv$  velocidad reacción química  $[mol/(m^3 \cdot s)]$ 

#### Rastreo de Partículas

El momento de una partícula está descrito por la segunda Ley de Newton, la cual enuncia que la fuerza neta ( $F_t$ ) sobre una partícula es igual a al cambio del momento lineal en un sistema de referencia inercial. En este caso se considera que  $F_g = F_{ext} = 0$ .

$$\frac{d(m_p \cdot \mathbf{v})}{dt} = \mathbf{F_t} = \mathbf{F_D} + \mathbf{F_g} + \mathbf{F_{ext}} \qquad [Ec. 10] \qquad \tau_p = \frac{\rho_p \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu} \qquad [Ec. 24]$$
$$\mathbf{F_D} = \left(\frac{1}{\tau_p}\right) m_p(\mathbf{u} - \mathbf{v}) \qquad [Ec. 25] \qquad partículas esféricas y flujo de Stokes$$

Donde:

 $F_D \equiv$  vector fuerza de arrastre [N]  $F_g \equiv$  vector fuerza de gravedad [N]

 $m_p \equiv masa partícula [kg]$ 

 $d_p \equiv diámetro partícula [m]$ 

- $\mathbf{v} \equiv$  vector velocidad de la partícula [m/s]
- $\mathbf{u} \equiv$  vector velocidad del fluido [m/s]
- $\tau_p \equiv$  tiempo de respuesta de particula [s]

 $\rho_p \equiv \text{densidad partícula [kg/m^3]}$ 

#### A3. Parámetros del estudio de malla definitivo

MALLADO	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	С9
MALLA GENERAL	normal	normal	fina	fina	fina	más fina	más fina	fina	normal
Tamaño max. elemento (mm)	0,11	0,11	0,0869	0,0869	0,0869	0,0607	0,0607	0,0869	0,11
Tamaño min. elemento (mm)	0,0328	0,0328	0,0164	0,0164	0,0164	0,00656	0,00656	0,0164	0,0328
Tasa de crecimiento	1,15	1,15	1,13	1,13	1,13	1,1	1,1	1,13	1,15
Factor de curvatura	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,6
Resolución	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,8	0,7
REFINADO CONTORNOS	normal	fina	fina	más fina	extra fina	extra fina	extrem. fina	extra fina	extra fina
Tamaño max. elemento (mm)	0,11	0,0869	0,0869	0,0607	0,0377	0,0377	0,0213	0,0377	0,0377
Tamaño min. elemento (mm)	0,0328	0,0164	0,0164	0,00656	0,00246	0,00246	0,00033	0,00246	0,00246
Tasa de crecimiento	1,15	1,13	1,13	1,1	1,08	1,08	1,05	1,08	1,08
Factor de curvatura	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,15	0,15
Resolución	0,7	0,8	0,8	0,9	0,95	0,95	1	0,95	0,95
NÚMERO DE ELEMENTOS	-	-	-	-	-		-	-	-
Dominio	962171	1384246	1938344	3201326	6263730	880318			5142513
Contorno	151282	194794	235779	327874	542226	645258	Agotado	Agotado	457202
Aristas	13709	15630	17236	20157	27294	29343	tiempo	tiempo	23945
Perímetro filamento	22	30	30	34	46	46	de malla	de malla	58
SIMULACION MALLADO	-	-	-	-	-		-	-	-
Tiempo de cálculo (min)	15,5	28,9	57,8	328,8					
cFENOL salida (mg/L)	372,5	397,5	397,3	397,5			N1 / A		
cPEROX salida (mg/L)	3407,9	3487,6	3485,9	3486,3			N/A		
(-r <sub>fenol</sub> ) (g/(L·h)	3,026	3,065	3,061	3,061					

Tabla A3. Parámetros de las mallas estudiadas y resultados de simulación

#### Definición de los parámetros de malla

- Tamaño de elemento: longitud máxima y mínima de los elementos tetraédricos.
- Tasa de crecimiento: ratio máximo de crecimiento del tamaño de un elemento de una región con elementos más pequeños a otra adyacente con elementos más grandes. Por ejemplo, una tasa de 1,5 permite un crecimiento máximo del 50% con respecto al elemento anterior.
- Factor de curvatura: ratio entre el tamaño del elemento y el radio de curvatura de un contorno geométrico. Se utiliza para determinar el tamaño máximo de los elementos del perímetro de un contorno.
- **Resolución**: para controlar el número de elementos creados en regiones estrechas. Valores altos suponen mallas más finas.



### A4. Fotogramas del rastreo de partículas

Figura A4. Fotogramas del rastreo de partículas de un canal de monolito 90 (85ºC y 0,5 mL/min). Velocidad en función de la posición radial y axial

#### A5. Obtención de la constante cinética intrínseca de fenol y peróxido

#### **Regresión lineal**

Cada punto representa una temperatura. Se obtuvo la misma k para todos los caudales a una T dada ya que esta no depende del caudal para nada.



Figura A5-1. Regresión lineal de la expresión de Arrhenius para fenol y peróxido



Figura A5-2. Procedimiento iterativo para la obtención de la constante cinética

1. De la experimentación se tiene:

$$(k_{app})_{EXP, W} \left[\frac{L_{LECHO}}{g_{CAT} \cdot h}\right]$$

- 2. A la simulación CFD se introduce la constante como volumétrica, para ello se multiplica por la densidad de lecho para cuadrar las unidades:  $\rho_{LECHO} = 521 g/L$ 
  - Transformación:  $(\mathbf{k}_{app})_{EXP, VR}[h^{-1}] = (k_{app})_{EXP, W} \left[\frac{L_{LECHO}}{g_{CAT} \cdot h}\right] \times \rho_{LECHO} \left[\frac{g_{CAT}}{L_{LECHO}}\right]$
  - Introducción CFD:  $\nabla (-D_{i,e} \nabla c_i) = \mathbf{R}_i \longrightarrow \mathbf{R}_i \left[\frac{mol}{L \cdot h}\right] = (k_{app})_{EXP, VR} [h^{-1}] \times C_i \left[\frac{mol}{L}\right]$
- 3. Se resuelve la simulación inicial, el simulador devuelve concentraciones C<sub>i</sub> a la salida y con ellas se calcula la constante aparente CFD inicial (iteración i), aplicando el modelo de Flujo Pistón\*:

$$-\ln\left(\frac{C_{SALIDA}}{C_{ENTRADA}}\right) = \left(\boldsymbol{k_{app}}\right)_{CFD,i} \left[\frac{L_{LECHO}}{g_{CAT} \cdot h}\right] \times \tau \left[\frac{g_{CAT} \cdot h}{L_{LECHO}}\right] \longrightarrow \left(\boldsymbol{k_{app}}\right)_{CFD,i} calculada$$

**4.** Ahora se calcula el coeficiente de transferencia de materia aplicando la combinación de resistencias en serie:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{TM}a_{v}} + \frac{1}{k_{kin}}$$

$$\frac{1}{(k_{app})_{CFD,i}} = \frac{1}{k_{TM}a_{v}} + \frac{1}{(k_{app})_{EXP}} \longrightarrow k_{TM}a_{v} \ calculada$$
conocida

**5.** Ahora se realiza la primera corrección poniendo la constante experimental (lo que intentamos simular) como la constante aparente:

 $\frac{1}{(k_{app})_{EXP}} = \frac{1}{k_{TM}a_{v}} + \frac{1}{(k_{app})_{INT,i}} \longrightarrow (k_{app})_{INT,i} \text{ calculada}$ conocida conocida ¿?

6. Iteración i+1 con la nueva constante cinética calculada como la constante de reacción:

$$\nabla \cdot \left( -D_{i,e} \nabla c_{i+1} \right) = \mathbf{R}_{i+1} \longrightarrow \mathbf{R}_{i+1} \left[ \frac{mol}{L \cdot h} \right] = (\mathbf{k}_{app})_{INT} \left[ h^{-1} \right] \times C_{i+1} \left[ \frac{mol}{L} \right]$$

**7.** Se resuelve la simulación y se obtienen nuevas C<sub>i</sub> a la salida. Aplicando Flujo Pistón de nuevo se calcula la nueva constante aparente CFD:

$$-\ln\left(\frac{\mathcal{C}_{SAL,i+1}}{\mathcal{C}_{ENT}}\right) = \left(\mathbf{k}_{app}\right)_{CFD,i+1} \left[\frac{L_{LECHO}}{g_{CAT} \cdot h}\right] \times \tau \left[\frac{g_{CAT} \cdot h}{L_{LECHO}}\right] \longrightarrow \left(\mathbf{k}_{app}\right)_{CFD,i+1} calculada$$

8. Si las  $C_{SALIDA}$  coinciden con las experimentales  $\longrightarrow$  FIN de la iteración Si no  $\longrightarrow$  repetir los pasos 4 a 7 \*NOTA: el modelo de flujo pistón para obtener las constantes aparentes CFD se aplica, en un primer momento, basándose en la asunción experimental de que el flujo era pistón. Esta hipótesis quedó validada en los apartados siguientes una vez se estudiaron los perfiles de concentración de fenol y peróxido en el canal abierto.



#### A6. Perfiles radiales de concentración de fenol y peróxido



NOTA: El caudal mostrado es de 0,125 mL/min. Misma diferencia del 3 y 15% para todos los caudales, comprobado numéricamente.



#### A7. Regresión lineal de la ecuación del factor de fricción

Figura A7. Regresiones lineales para obtener el factor AF. Factor de fricción 4f frente a la inversa del Re



#### A8. Concentración de peróxido a la salida del canal y regresiones lineales

Figura A8-1. Concentración de peróxido a la salida del monolito en función del tiempo espacial: 85ºC (a), 75ºC (b) y 65ºC (c)



Figura A8-2. Regresiones lineales para obtener las constantes aparentes de fenol en las diferentes geometrías



Figura A8-3. Regresiones lineales para obtener las constantes aparentes de peróxido en las diferentes geometrías