

24/90



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**DIPLOMADOS PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL PROCESO
DE OBTENCIÓN DE ACRILONITRILO**

**TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTAN
MANUEL ALFREDO HIDALGO ANGUIANO
Y
GABRIEL ORTEGA AYALA**

MEXICO, D. F.

1987



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
Capítulo I. Descripción del proceso	3
A. Sección de reacción	3
B. Sección de recuperación	4
C. Sección de purificación	5
D. Sección de tratamiento de desperdicios	6
Capítulo II. Análisis de la sección de reacción	12
A. Aspectos químicos	12
A1. Reacción	12
A2. Cinética y catálisis	13
a. Catalizadores empleados	13
b. Mecanismos de reacción	14
c. Cinética de la reacción	14
A3. Reactivos	18
a. Propileno	18
b. Amoníaco	18
c. Oxígeno	19
B. Aspectos hidrodinámicos	19
B1. Caracterización del reactor	19
B2. Modelos de reactores de lecho fluidizado	20
B3. Modelo de Kunii-Levenspiel	22
a. Fundamentos	22
b. Determinación de los parámetros	23
c. Balances de materia	26
C. Aspectos termodinámicos	35
C1. Condiciones de operación del reactor	35
C2. Sistema de enfriamiento	37
D. Simulador de la sección de reacción	40
D1. Generalidades	40
D2. Reacción	40
a. Datos	41
b. Solución del sistema	46
c. Composición final	46
D3. Calor	47
D4. Enfriamiento	48
D5. Programa	49
E. Aplicaciones	69
E1. Generalidad del programa	69
E2. Pruebas	72
a. Método numérico	72
b. Tamaño del intervalo	75
c. Diámetro de burbuja	75
d. Velocidad del gas	76
e. Altura del lecho empacado	76

E3. Comentarios	77
a. Reacción	77
b. Balance de energía y ciclo agua-vapor	79
Capítulo III. Análisis de la sección de separación	100
A. Generalidades	100
A1. Descripción del esquema de separación	100
A2. Diagrama simplificado	103
B. Aspectos termodinámicos	103
B1. Relaciones necesarias	103
a. Balances	103
b. Equilibrio	103
B2. Ecuación de estado	107
a. Caracterización	107
b. Componentes puros	108
c. Mezclas	109
d. Propiedades	112
B3. Evaluación de parámetros	114
a. Método empleado	115
b. Parámetro polar	115
c. Parámetros de interacción	117
B4. Simulación	125
a. Método y secuencia	125
b. Resultados	126
(1) Columna de producto	126
(2) Fraccionador de acetonitrilo	132
(3) Columna de cabezas	135
(4) Columna de recuperación	137
c. Comentarios	138
Capítulo IV. Integración energética	142
A. Generalidades	142
B. El punto de pliegue	142
B1. Redes de intercambio de calor	142
B2. Técnica del punto de pliegue	143
B3. El punto de pliegue del proceso para la obtención de acilonitrilo	149
CONCLUSIONES	155
BIBLIOGRAFIA	158
APENDICE I. Cálculo de propiedades	160
APENDICE II. Métodos numéricos	162
APENDICE III. Resumen de ecuaciones del simulador de la sección de reacción	178

INTRODUCCION:

Este trabajo es el inicio de lo que se espera sea una cadena de estudios sobre el proceso SONIO para la obtención de acrilonitrilo vía amonificación de propileno. El proceso es de gran importancia, dados su pronta difusión y éxito económico a nivel mundial; la mayor parte del acrilonitrilo producido en México se obtiene a través de él. A la fecha de realización de esta tesis, Petróleos Mexicanos opera una planta con el proceso SONIO, en Tula, Hidalgo, y se contempla la instalación de otras más.

La amplitud del presente estudio es consecuencia de la ausencia de antecedentes suficientes. De ahí, que se halla hecho un análisis del sistema reaccionante (Capítulo II), del esquema de separación (Capítulo III), y del empleo de energía (Capítulo IV). Como es lógico suponer, dichos análisis distan de ser completos, aunque se espera que cumplan con el objetivo de dar un primer paso en el área. El primer acercamiento al problema aquí tratado, cubría algunos aspectos principalmente termodinámicos - como lo son el estudio de equilibrios, flujos de energía y el empleo de modelos de estado - pero, al continuar profundizando, surgió la necesidad de tocar temas cinéticos, hidrodinámicos y de simulación de procesos. Se espera que los aspectos cubiertos sirvan de base para futuros estudios con aplicaciones industriales concretas. Aunque el enfoque de la tesis, no deja de tener fundamentos académicos se pretende que sea un enlace entre la teoría y la realidad existente. Con el fin de aclarar esto último, se resume a continuación el contenido de cada capítulo, a la vez que se enuncian las conclusiones principales.

Capítulo I. Descripción del proceso:

Se mencionan ciertas generalidades del proceso SONIO, junto con una descripción secuencial del mismo, y un esquema simplificado. El contenido permite al lector familiarizarse con el proceso, a la vez que sirve de base para el resto del estudio.

Capítulo II. Sección de reacción:

Se estudia el esquema de reacción desde los puntos de vista termodinámico, cinético, e hidrodinámico. Se construye un simulador de esta sección del proceso, que reproduce con bastante aproximación el funcionamiento del reactor y su sistema de enfriamiento. Con algunos cambios que se detallan

en el texto, el simulador puede ser empleado para una gran variedad de sistemas de reacción, además del de acrilonitrilo. Se espera que lo hecho en esta parte pueda servir de base para la construcción de un simulador industrial de la sección de reacción.

Capítulo III. Sección de separación

Se hace un análisis de la separación de los productos de reacción, desde el punto de vista de equilibrio de fases. Se maneja una ecuación de estado para representar dicho equilibrio y se incursiona, brevemente, en la simulación del comportamiento de algunos equipos. Se adaptó la ecuación de Soave-Redlich-Kwong-Mathias para ser usada en un simulador de procesos. Los resultados obtenidos son alentadores y apuntan hacia la posibilidad de construir, también para esta sección, un simulador industrial.

Capítulo IV. Integración energética:

Se trata aquí, de un modo muy general, el problema del aprovechamiento de energía en la red de intercambio de calor. Se presenta la técnica del punto de pliegue, una herramienta, potencialmente muy poderosa, para estudios más profundos, y como resultado de aplicación de la misma, se demuestra la posibilidad de obtener ahorros importantes de energía en el proceso actualmente instalado en Tula, Hidalgo. Esta parte puede servir de base para un estudio técnico-económico de optimización que conduzca a la obtención de los mencionados ahorros.

Apéndice I. Cálculo de propiedades termodinámicas:

Se hace mención del método empleado para calcular propiedades termodinámicas, y se completan algunas ideas al respecto.

Apéndice II. Métodos numéricos:

Se describen algunos métodos numéricos empleados en distintas partes de la tesis. Se pretende que esta parte sirva de referencia útil para el estudiante de ingeniería química, ante la necesidad de aplicar algunos métodos numéricos a la solución de problemas; el tratamiento aquí seguido, es independiente del resto de la tesis.

Apéndice III. Resumen de ecuaciones del simulador de la sección de reacción:

Se presenta, aquí, una síntesis de las ecuaciones empleadas en el programa de computadora para simular el reactor y su sistema de enfriamiento.

Capítulo I Descripción del proceso

El proceso para la obtención de acrilonitrilo con que cuenta Petróleos Mexicanos en sus instalaciones de Tula, Hidalgo, es una adaptación hecha por la compañía japonesa Niigata Engineering Co., del proceso desarrollado por SOHIO (Standard Oil Company of Ohio). En lo referente al esquema de reacción, se trata de una amoxidación de propileno (oxidación de propileno en presencia de amoníaco) en un reactor catalítico heterogéneo gas-sólido de lecho fluidizado. El catalizador empleado fue desarrollado por la misma compañía SOHIO con el nombre comercial de Catalizador 41. En éste, se pueden encontrar varios elementos, de los cuales, los más significativos son el bismuto y el molibdeno. La variedad de catalizadores comerciales desarrollados internacionalmente, es muy amplia, y sus composiciones exactas no son bien conocidas, aunque podemos decir que existen catalizadores a base de bismuto-molibdeno, vanadio, antimonio, molibdeno-taluro e, inclusive, uranio, entre otros.

La unidad de Petróleos Mexicanos en Tula, Hidalgo, tiene una capacidad nominal de cincuenta mil toneladas anuales y está dividida en cuatro secciones, a saber:

- Sección de reacción (ver figura 1)
- Sección de recuperación (ver figura 2)
- Sección de purificación (ver figura 3)
- Sección de tratamiento de desperdicios

A continuación, se describiré, brevemente, a cada una de ellas:

A. Sección de reacción

Cuenta con un reactor de lecho fluidizado, al cual se alimentan como materias primas, aire húmedo, propileno y amoníaco, en estado gaseoso. El aire es tomado de la atmósfera y pasado por un filtro y compresor, así como por un horno precalentador. El propileno, mezclado con pequeñas cantidades de propano, proviene de un tanque de almacenamiento en el que se encuentra como líquido, y después, se vaporiza en un equipo destinado especialmente para este fin. El amoníaco sufre exactamente la misma transformación. Se incluyen en este capítulo, un par de diagramas presión-entalpía, en los que se representa el proceso de vaporización y sobrecalentamiento de amoníaco y

propileno (figuras 4 y 5).

Las tres corrientes gaseosas, i.e., aire, propileno y amoniaco, se alimentan al reactor por la parte inferior de éste, y es ahí, donde ocurre la mezcla de las mismas. En el reactor, se genera una mezcla de productos, en la cual podemos distinguir como componentes principales al acrilonitrilo, el agua y el ácido cianhídrico, así como pequeñas cantidades de acetoneitrilo y acroleína; se generan, además, monóxido y dióxido de carbono. La reacción es altamente exotérmica y se lleva al cabo a altas temperaturas. El reactor cuenta, en su interior, con serpentinas para la eliminación de calor, mediante la generación de vapor, i.e., se tiene un circuito agua-vapor asociado, que permite la producción de vapor de tres calidades: baja, media y alta presión. El vapor de alta presión, por ejemplo, se utiliza para mover la turbina que acciona el compresor de aire. Los vapores de media y baja presión se utilizan, sobre todo, en operaciones de intercambio de calor. El reactor cuenta, también, con un sistema continuo de recuperación de polvos finos y regeneración del catalizador (ver figura 1).

B. Sección de recuperación

La corriente de salida del reactor se pasa, después de ser ligeramente enfriada por una corriente de agua, a una columna de apagado. Esta, es una torre empacada que recibe agua de otras partes del proceso. Ahí se efectúa el enfriamiento principal de la corriente de efluentes del reactor y -mediante la adición de ácido sulfúrico- se elimina, con la formación de sulfato de amonio, el amoniaco que no reaccionó. La corriente de desecho de esta columna se lleva a un filtro de catalizador para la recuperación de los polvos que pudieran haber sido arrastrados; este filtro se encuentra dentro de la sección de tratamiento de desperdicios. Por la parte superior de la columna de apagado sale la mezcla de productos en forma gaseosa, y se hace pasar por un enfriador vertical de gases que trabaja con agua. La corriente condensada que sale de este enfriador se divide en: a) una recirculación que entra en contacto directo con los gases que se introducen al equipo, y b) en una corriente que se envía a la columna de recuperación. La corriente no condensada pasa del enfriador vertical, a una columna de absorción a la que se alimenta agua fría a contracorriente. Por la parte superior se extraen el monóxido y dióxido de carbono, el propileno y oxígeno que no reaccionaron y el nitrógeno y propano inertes. Esta corriente de la parte superior se

conecta al sistema de desfogue. El calor perdido por los gases en este equipo se utiliza, a través de un circuito agua-salmuera, para la vaporización inicial del amoníaco y el propano. La corriente líquida proveniente del absorbedor, en la cual se encuentra disuelta la mayor parte de los productos orgánicos, se calienta con agua proveniente de la columna de recuperación; posteriormente, se mezcla con la corriente de condensados del enfriador vertical que será alimentada a la columna de recuperación. Antes de alimentar las dos corrientes mezcladas a la columna de recuperación, se les unen un par de corrientes más; una es rica en acrilonitrilo proveniente de la columna de producto final, y la otra, es una mezcla de acrilonitrilo-ácido cianhídrico-agua, proveniente de un decantador asociado a la misma columna de recuperación.

En la columna de recuperación se efectúa, por una parte, y mediante una extracción intermedia, la separación del acetonitrilo, el cual, mezclado con agua y pequeñas cantidades de ácido cianhídrico, es enviado, en calidad de vapor, a una torre fraccionadora de acetonitrilo. Por otra parte, se obtienen de esta columna de recuperación, otras tres corrientes, a saber: a) la de fondos, que es principalmente agua, y que es una de las corrientes que se envían a la columna de apagado; b) la del domo, que contiene acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua, y que se condensa y se lleva al decantador antes mencionado; c) y una extracción lateral constituida principalmente por agua, que se envía al absorbedor. Además, del decantador se obtiene la corriente ya mencionada que se une a la alimentación de la columna de recuperación, y también la corriente rica en acrilonitrilo y ácido cianhídrico que será enviada a la columna de cabezas.

En el fraccionador de acetonitrilo, se obtiene, de su parte superior, una corriente que consiste básicamente de acetonitrilo y agua, con pequeñas cantidades de ácido cianhídrico; esta corriente se envía a incinerar en la sección de tratamiento de desperdicios. De la parte inferior del fraccionador se obtiene una corriente que está formada principalmente de agua y un poco de acetonitrilo, misma que se recircula a la columna de recuperación (referirse a la figura 2).

C. Sección de purificación

La corriente proveniente del decantador de la columna de recuperación contiene principalmente acrilonitrilo, con la mayor parte del ácido cianhí-

drico y algo de agua. Esta corriente se alimenta a una columna llamada de cabezas. De esta columna se obtienen tres corrientes principales. Por la parte superior, se extrae una corriente en la que se elimina el ácido cianhídrico; éste es enviado, después de que se le condensa, junto con pequeñas cantidades de agua, al incinerador de la sección de tratamiento de desperdicios. Por la parte inferior, se extrae una corriente rica en acrilonitrilo, con una pequeníssima cantidad de agua. Lateralmente, por último, se extrae una corriente con algo de acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua, que se envía a la columna de apagado.

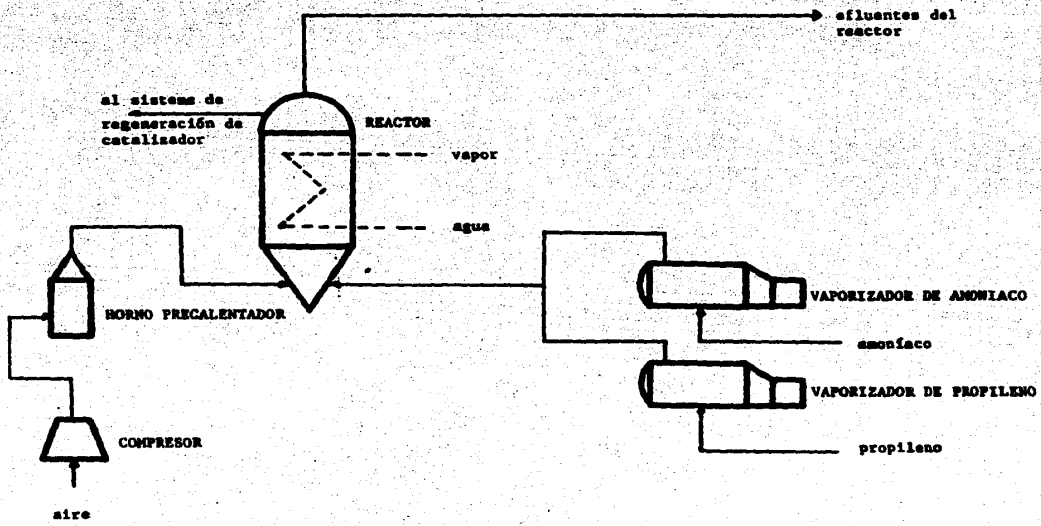
La corriente de acrilonitrilo proveniente de la columna de cabezas, se lleva a una columna de producto final. De ahí, se extraen, nuevamente, tres corrientes. Por la parte superior, se obtiene una corriente con algo de acrilonitrilo, y una pequeña cantidad de agua. Esta corriente, como ya se mencionó, es una de las que se unen a la corriente de alimentación de la columna de recuperación. De la parte inferior, se obtiene una corriente de acrilonitrilo que se envía a la columna de apagado. En tercer término, se obtiene, de una extracción lateral, la corriente de acrilonitrilo producto, la cual es enviada al tanque de almacenamiento correspondiente (referirse a la figura 3).

D. Sección de tratamiento de desperdicios

A esta sección llegan todas las corrientes de desperdicio. Incluye sistemas de alcantarillado y drenaje de productos químicos, incineradores, filtros para recuperación de catalizador y un tanque de agua de derrame, al cual llegan líquidos y derrames de los equipos.

En el curso del proceso se utilizan una serie de aditivos tales como ácidos y bases (ácido sulfúrico y carbonato de sodio) para regulación de pH, inhibidores de polimerización del acrilonitrilo y ácido cianhídrico (como la hidroquinona, el metil éter de hidroquinona, ácido acético y dióxido de azufre) y antiespumantes para algunas de las torres.

FIGURA 1
Sección de reacción



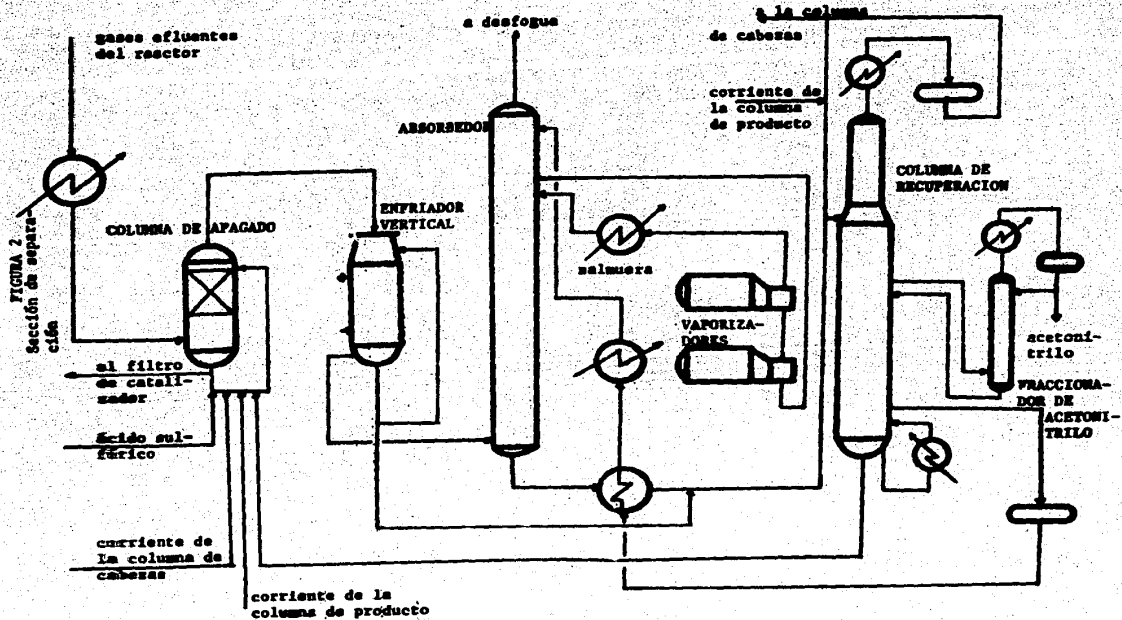
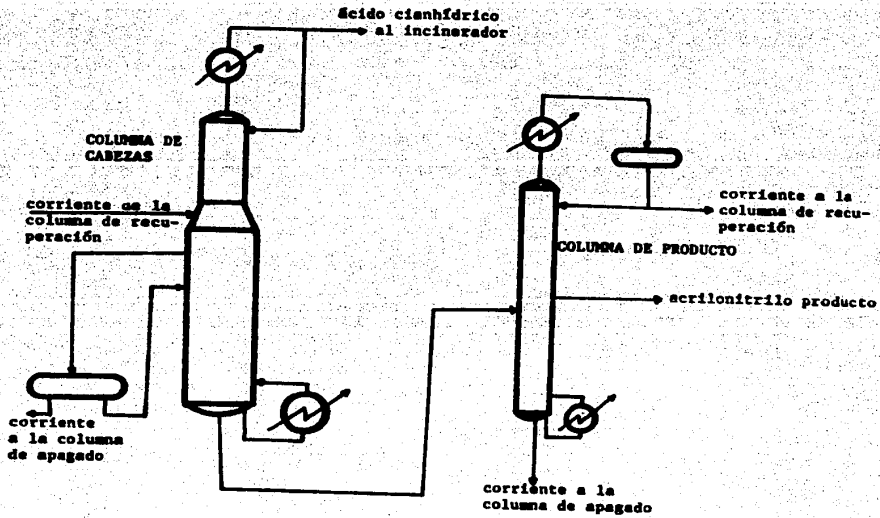


FIGURA 3
Sección de purificación



PROPYLENE FIGURA 4

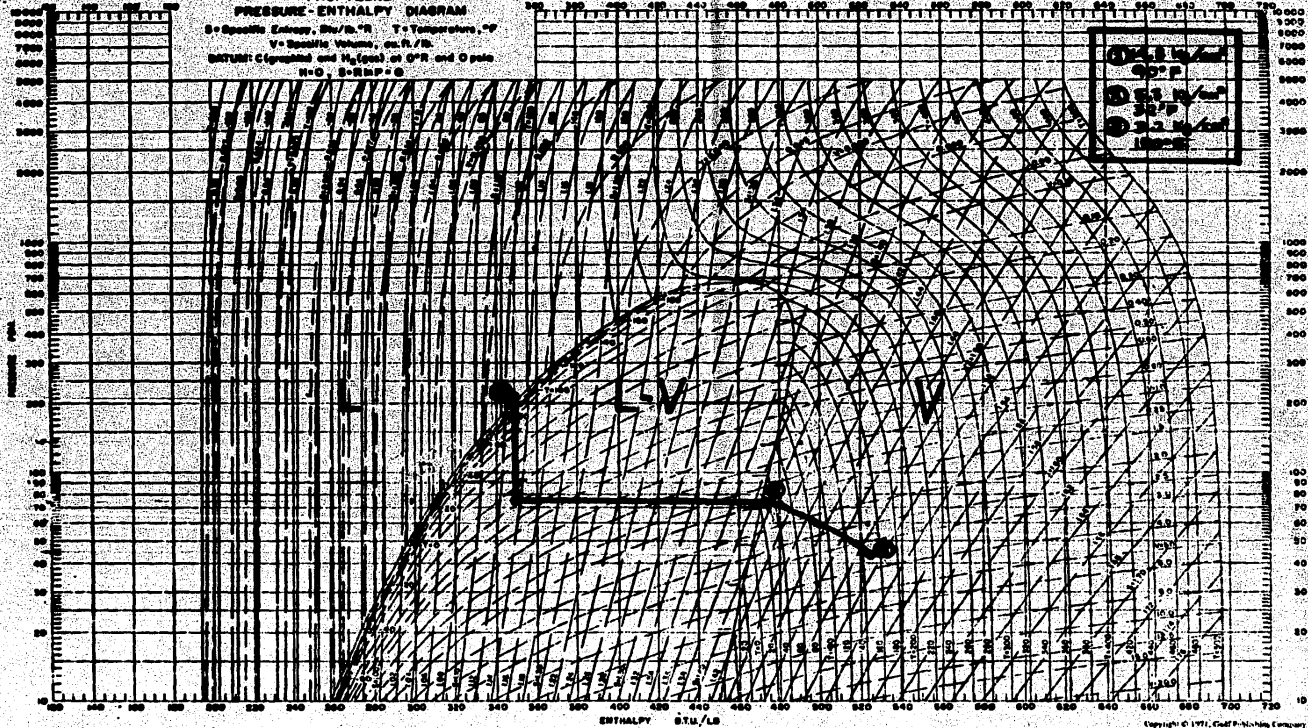
PRESSURE-ENTHALPY DIAGRAM

S = Specific Entropy, Btu/lb. °R T = Temperature, °F

v = Specific Volume, cu. ft./lb.

DATA: Cylindrical and Horizontal at 0°R and 0 psia

N-2, S-RMP-2

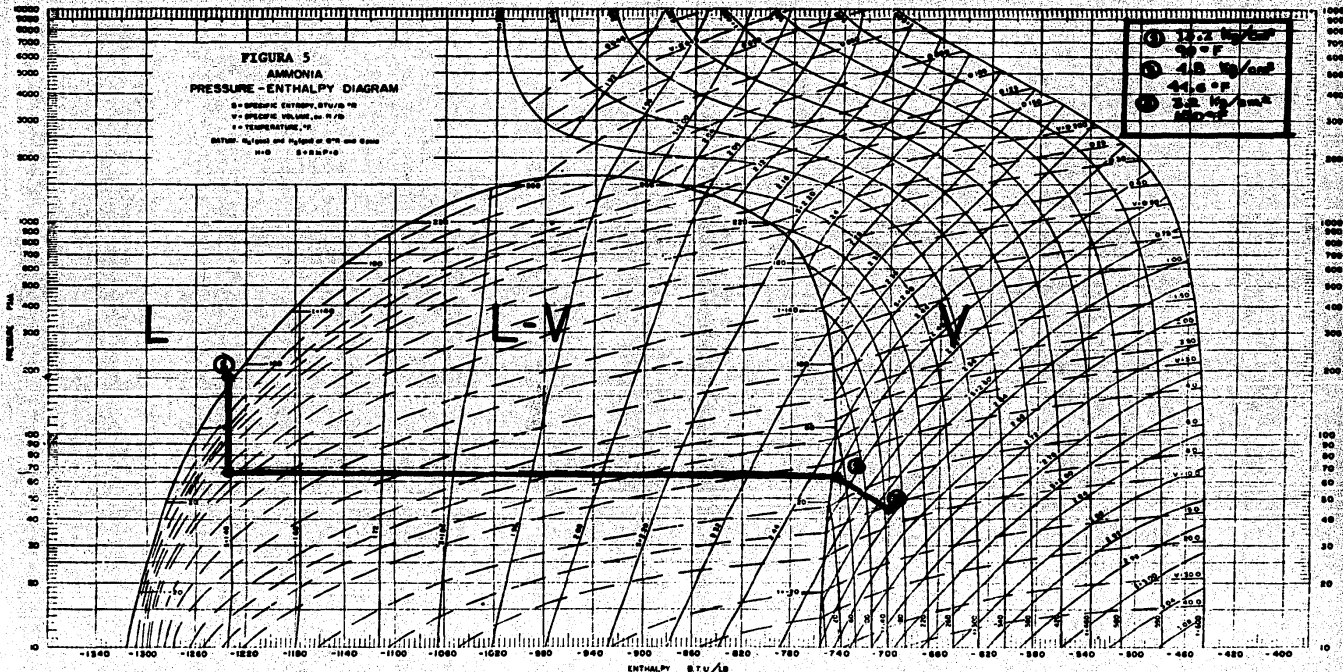


ENTHALPY Btu/Lb

FIGURA 5
AMMONIA
PRESSURE - ENTHALPY DIAGRAM

S = SPECIFIC ENTROPY, BTU/LB °F
 v = SPECIFIC VOLUME, cu ft/LB
 t = TEMPERATURE, °F
 DASHES: 0.1 INCH AND 0.1 PSI ON 0.75 AND 0.25 IN.
 0.10 0.20 0.30 0.40 0.50 0.60 0.70 0.80 0.90 1.00

- ① 12.7 x 10⁶ ft²/sec²
- ② 4.8 x 10⁶ ft²/sec²
- ③ 4.16 x 10⁶ ft²/sec²
- ④ 3.5 x 10⁶ ft²/sec²



Capítulo II

Análisis de la sección de reacción

A. Aspectos químicos

A1. Reacción

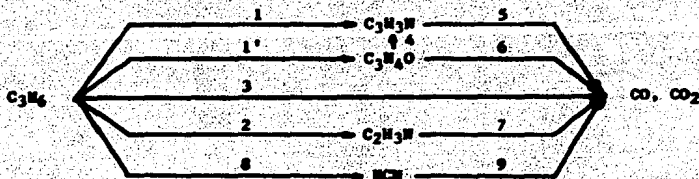
Como se mencionó anteriormente, la producción de acrilonitrilo mediante la amoxidación de propileno, consiste en la oxidación, en presencia de amoníaco, de dicho hidrocarburo. En forma simplificada, la reacción es la siguiente:



En realidad, el esquema de reacción es mucho más complejo, ya que, como subproductos en el reactor industrial, se obtienen, además de agua, ácido cianhídrico, acetónitrilo, acroleína y dióxido y monóxido de carbono. Las reacciones que ocurren forman una red de reacciones paralelas y consecutivas. Son aquéllas las que originan subproductos tales como el ácido cianhídrico, acetónitrilo y acroleína, y éstas las que propician la aparición de óxidos de carbono. El agua se produce en los dos tipos de reacciones. La estequiometría del conjunto de reacciones que ocurre, no se halla claramente determinada, por lo que es necesario proponer un esquema de reacción. Esto se hace partiendo de la información obtenida de estudios previos, hechos por investigadores como Germain y Cathala (13).

Conforme a lo dicho anteriormente, el acrilonitrilo, ácido cianhídrico, acetónitrilo y acroleína se producen a partir de propileno mediante reacciones paralelas. Siguiendo la numeración dada por Germain y Cathala en sus estudios, se designa a la reacción de producción de acrilonitrilo a partir de propileno, con el número 1, a la de producción de acroleína con el número 1', y a la de producción de acetónitrilo con el número 2. A la reacción de producción de ácido cianhídrico a partir de propileno se le ha asignado, ya que los autores mencionados no la incluyen en su esquema cinético, el número 8. Los óxidos de carbono, por su parte, aparecen como consecuencia de la oxidación total del acrilonitrilo y sus subproductos, y también del propileno. Una vez más, para estar de acuerdo con la numeración de Germain y Cathala, a la reacción de oxidación completa de acrilonitrilo corresponde el número 5.

a la oxidación de acroleína el número 6, a la oxidación de acetonitrilo el número 7, y a la oxidación de propileno el número 3. La oxidación total de ácido cianhídrico está también contemplada en el esquema que se propone en este trabajo, pese a que no aparece tampoco en los estudios de los citados autores franceses; así pues, a esta reacción se le ha asignado el número 9. Por último, los estudios cinéticos consultados indican que la acroleína puede también transformarse en acrilonitrilo. A esta reacción, Germain y Cathala le han asignado el número 4, hecho que se respeta en este trabajo. De esta forma, y de manera esquemática, el conjunto de reacciones propuesto -como el que se lleva a cabo en el reactor industrial de acrilonitrilo- es el siguiente:



En los reactores comerciales para este proceso, los tiempos de residencia son comúnmente pequeños, y las mezclas de gases reaccionantes y productos no suelen estar en equilibrio químico, por lo que el análisis del esquema anterior requiere de un enfoque cinético.

A2. Cinética y catálisis

a. Catalizadores empleados

La variedad de catalizadores empleados es muy vasta. En el trabajo de Hadley y Hancock (14) pp. 423-425, puede encontrarse una lista de los componentes principales de los catalizadores utilizados por distintos procesos, así como los números de las patentes correspondientes. Quizás esta lista pueda resumirse haciendo notar que la mayoría de los catalizadores empleados en la oxidación de propileno contienen por lo menos dos cationes, uno de los cuales debe pertenecer a la familia V A de la tabla periódica (principalmente en forma de óxidos), en tanto que el otro debe ser un metal de transición. Esto se hace notar en la pag. 349 de la referencia (9).

La información existente en la literatura sobre las características de los catalizadores para amoxidación es confusa y, en ocasiones contradictoria. Las formulaciones, formas de preparación y propiedades físicas de los catalizadores comerciales no se conocen con precisión, generalmente debido a que esta información es protegida por los fabricantes. Se puede afirmar, sin embargo, que las propiedades de los catalizadores empleados varían significativamente, según la formulación, método de preparación y soporte usado.

Pagaza y Picaso (24) presentan algunos datos sobre las características y pruebas practicadas al catalizador 41, catalizador comercial empleado por Petróleos Mexicanos en su unidad de producción de Tula, Hidalgo. Cabe destacar que con él se obtienen conversiones del 70 al 75% del propileno alimentado al reactor.

b. Mecanismos de reacción

Una buena parte de la investigación del mecanismo de reacción para la amoxidación ha sido realizada por científicos rusos. No existe un total acuerdo sobre la forma en que se lleva a cabo la reacción de amoxidación para producir acrilonitrilo, y así, por ejemplo, Dalin y sus colaboradores (4,5) afirman que la acroleína es un intermediario en la obtención de acrilonitrilo, aun en los procesos de una sola etapa (BP Distillers-Ugine tiene patentes antiguas sobre procesos para obtención de acrilonitrilo en dos etapas, a saber, oxidación de propileno para dar acroleína, y la posterior oxidación de ésta para la obtención de acrilonitrilo). Madley y Hancock presentan argumentos en favor de esta hipótesis en la página 430 de su libro. Gates y Katsner, no obstante, aseguran que la acroleína no es un intermediario verdadero en la formación de acrilonitrilo sobre catalizadores comerciales. Estos mismos autores exponen en su libro una versión simplificada del mecanismo de amoxidación de propileno, de acuerdo con los razonamientos del japonés Matsura (18-22). Cathala y Germain, quienes han estudiado a fondo la amoxidación de propileno, presentan también una versión del mecanismo.

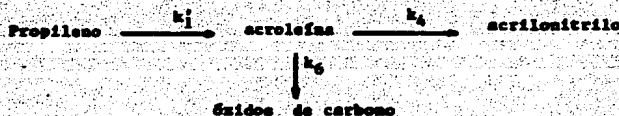
c. Cinética de la reacción

Existen diversos trabajos sobre la cinética de la amoxidación de propileno. Estos varían en profundidad y complejidad del esquema de reacción propuesto. La mayoría de las publicaciones con información cinética sobre

La reacción es de investigadores rusos.

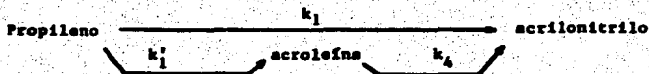
Según lo mencionan Hadley y Hancock, Dalin encontró en sus experimentos con un catalizador a base de molibdato de bismuto, que la velocidad de desaparición de propileno era proporcional a la concentración de propileno, y prácticamente independiente de la de oxígeno. Encontró, también, que la velocidad de conversión de propileno era independiente de la concentración de oxígeno, siempre y cuando la concentración de éste no descendiera de un cierto nivel, que en este caso fue de una y media moles de oxígeno por mol de propileno alimentado. En concordancia con el mecanismo de Matouura - quien explica la dependencia de la velocidad de reacción con el nivel de concentración de oxígeno- Hadley y Hancock mencionan que la rapidez de reacción baja por falta de oxígeno sobre los catalizadores, debido, en general, a que ocurre una reducción no reversible de la superficie catalítica. Gel'behtsin et al (11, 12) comprobaron los resultados de Dalin. Encontraron, además, que la amonificación no era retardada por sus productos (como sucede en la oxidación de propileno para obtener acroleína) y que la rapidez de amonificación y oxidación eran similares con energías de activación parecidas. Esto parece comprobar el supuesto de que tanto acroleína como acrilonitrilo se obtienen del mismo intermediario, lo cual está de acuerdo con el esquema que ilustran Cathala y Germain.

Como se mencionó anteriormente, se han propuesto esquemas de complejidad variable. Así, por ejemplo, tenemos el esquema de Shelstad y Chong, según aparece en el libro de Hucknall (15). Dicho esquema se ilustra a continuación:

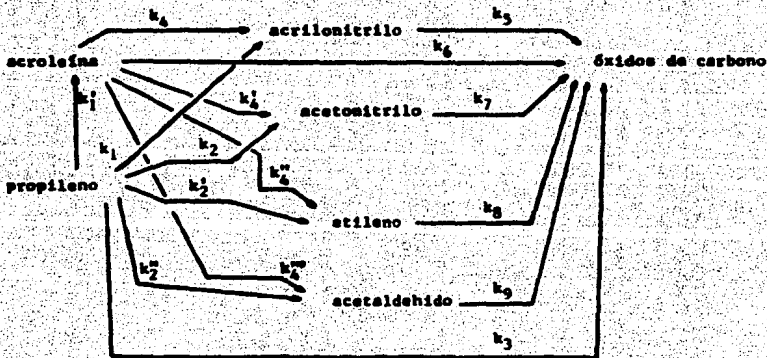


donde la numeración de las constantes es congruente con la usada por Cathala y Germain, y con la de este trabajo.

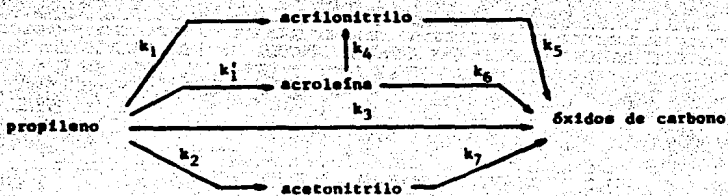
Callahan, también citado por Hucknall, propone otro esquema:



Cathala y Germain llevaron al cabo un estudio exhaustivo del sistema reaccionante y establecieron constantes cinéticas relativas en un complejo de quince reacciones que se ilustra a continuación:



El esquema anterior es válido para la oxidación y amoxidación de propileno. En su trabajo sobre la amoxidación catalítica (13) estos mismos autores presentan el esquema para la amoxidación al cual se hizo referencia en la sección A 1. de este capítulo, mismo que se ilustra a continuación:



Este último esquema difiere del considerado en el presente trabajo, únicamente en el hecho de que no cuenta con la reacción de propileno para dar ácido cianhídrico, ni con la oxidación de éste hasta óxidos de carbono.

Las constantes cinéticas en todos estos esquemas corresponden a reacciones de primer orden, ya sea porque se toma en cuenta la observación antes mencionada, de que en condiciones adecuadas de alimentación de reactivos, la amonoxidación es de primer orden con respecto al propileno, y de orden cero respecto a amoníaco y oxígeno, o bien, porque en su determinación (caso de los trabajos de Cathala y Germain) se utilizó la aproximación del pseudo-primer orden. Es difícil encontrar valores numéricos para estas constantes, y más aun su dependencia con respecto a la temperatura. Callahan, citado por Nucknall, presenta algunos valores para las constantes de su esquema, mientras que Germain y Cathala presentan sus resultados en forma de constantes relativas.

Tomando en cuenta lo anterior, las expresiones de velocidad de reacción para el sistema reaccionante planteado en este trabajo son las siguientes:

$$R_1 = k_1 * C_B \quad \dots (1)$$

$$R_1 = k_1 * C_D \quad \dots (2)$$

$$R_2 = k_2 * C_B \quad \dots (3)$$

$$R_3 = k_3 * C_B \quad \dots (4)$$

$$R_4 = k_4 * C_C \quad \dots (5)$$

$$R_5 = k_5 * C_A \quad \dots (6)$$

$$R_6 = k_6 * C_C \quad \dots (7)$$

$$R_7 = k_7 * C_D \quad \dots (8)$$

$$R_8 = k_8 * C_B \quad \dots (9)$$

$$R_9 = k_9 * C_E \quad \dots (10)$$

donde R se refiere a la expresión cinética de primer orden de cada una de las reacciones del sistema propuesto, en $\text{gmol/cm}^3 \text{s}$.

C_A = concentración de acrilonitrilo en gmol/cm^3

C_B = concentración de propileno en gmol/cm^3

C_C = concentración de acroleína en gmol/cm^3

C_D = concentración de acetónitrilo en gmol/cm^3

C_E = concentración de ácido cianhídrico en gmol/cm^3

y las constantes k_1 a k_9 se refieren a las constantes cinéticas de primer orden de las reacciones ya descritas, en seg^{-1} .

A3. Reactivos

Como ya se ha indicado, los reactivos en la oxidación de propileno son: propileno, amoníaco y oxígeno.

a. Propileno

El propileno que se alimenta al reactor se halla, inicialmente, almacenado en forma líquida en un tanque, a una temperatura de 32°C . Esta corriente de proceso contiene una pequeña cantidad de propano (5.5% mol). Esta corriente líquida se hace pasar por un vaporizador calentado por agua del circuito de la torre de absorción. Antes del vaporizador, se encuentra localizada una válvula de expansión que permite una vaporización parcial. El vaporizador se encarga de completar el cambio de fase. Después de este equipo, se cuenta con un sobrecalentador que utiliza vapor de baja presión. El sobrecalentamiento de la corriente de propileno se realiza para evitar, en todo momento, la presencia de líquido en el reactor. Se incluye en el capítulo I (fig. 4) un diagrama de presión-entalpía en el que se representan los cambios que sufre la corriente de propileno, desde que se encuentra líquida a $14.8 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ y 32°C (90°F), hasta que está lista para entrar al reactor a $3.2 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ y 66°C (140°F).

b. Amoníaco

Al igual que el propileno, el amoníaco se halla almacenado, en estado líquido, en un tanque, a 32°C . Esta corriente de alimentación al reactor contiene una pequenísimas cantidad de agua (0.5% mol). El amoníaco pasa también por un vaporizador calentado por agua del circuito de la torre de absorción. El agua de calentamiento pasa, en serie, primero por el vaporizador de amoníaco y luego por el de propileno. El sistema de evaporación de amoníaco cuenta también con una válvula de expansión antes del vaporizador, y un sobrecalentador después de éste. El sobrecalentamiento cumple los mismos fines que para la corriente de propileno. También para

el amoníaco, se incluye en el capítulo I (fig. 5) un diagrama presión-entalpía, en el que se representan los cambios que sufre la corriente desde que se encuentra como líquido a $13.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ y 32°C (90°F), hasta que está lista para entrar al reactor a $3.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ y 66°C (150°F). Las corrientes de propileno y amoníaco sobrecalentadas se unen en una sola, previa a su entrada al reactor.

c. Oxígeno

El oxígeno necesario para la reacción se toma de la atmósfera en forma de aire. Este se hace pasar, en primer lugar por un filtro, después por un compresor, y finalmente por un horno precalentador, antes de su entrada al reactor. El compresor de aire es movido por una turbina, a la cual se alimenta vapor de alta presión proveniente del circuito de eliminación de calor del reactor. De la turbina se obtiene vapor de baja presión. El aire, a la salida del compresor, se encuentra a 23°C y $2.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ man}$. En el horno se calienta hasta 160°C , y su presión antes de la entrada al reactor es de $1.9 \text{ kg/cm}^2 \text{ man}$. El contenido de agua de la corriente de aire es de 2.5% mol.

B. Aspectos hidrodinámicos

B1. Caracterización del reactor

El reactor empleado en el proceso SONIO instalado en Tula, es un reactor catalítico heterogéneo gas-sólido de lecho fluidizado. El catalizador sólido, es el ya mencionado Catalizador 41, y la mezcla reaccionante está constituida por las corrientes gaseosas de aire, por una lado, y la de amoníaco-propileno por el otro. Como corresponde a un reactor de lecho fluidizado, el catalizador se encuentra en forma de un polvo de finas partículas que forman una cama de cierta altura fija, cuando no pasa la corriente gaseosa. En el momento en que pasan los gases a través del reactor a una cierta velocidad, las partículas se levantan (puesto que no existe un tope superior que mantenga el lecho fijo) y comienzan a moverse. La velocidad de los gases a la cual las partículas comienzan a moverse se conoce como velocidad mínima de fluidización: u_{mf} . A velocidades superiores a ésta, el lecho presenta considerable agitación, al mismo tiempo que la aparición de burbujas en el gas. A estas velocidades, la caída de presión y la altura que alcanza el lecho de partículas en movimiento permanecen constantes. Este régimen prevalece en un amplio intervalo de velocidades mayores a u_{mf} . Si las burbujas alcanzan el tamaño interior del tubo de reacción, lo cual

sucede a velocidades de gas mucho mayores a u_{mf} , aparece un flujo tipo tapón.



Si continúa aumentándose la velocidad de la fase gaseosa, las partículas sólidas terminan por ser arrastradas.

Puede compararse el régimen de fluidización con la ebullición de un líquido, puesto que existen analogías importantes. El tipo de fluidización descrito -en el que hay presencia de burbujas en el gas- se conoce como fluidización heterogénea, y se presenta a números de Froude mayores a la unidad.

El número de Froude, Fr, se define como:

$$Fr = \frac{u^2}{g \cdot dp} \quad \dots (11)$$

u = velocidad del gas en cm/s
 g = factor gravitacional = 980 cm/s²
 dp = diámetro de partícula, cm.

Como puede verse de la definición de este número adimensional, las velocidades altas del gas y los diámetros pequeños de partículas sólidas, favorecen la fluidización heterogénea. Si, además, la diferencia entre las densidades de la fase "fluidizante" (gas) y la fase "fluidizada" (sólido), es grande -cosa que suele ocurrir comúnmente en los sistemas gas-sólido a bajas presiones- se observará la presencia de burbujas, relativamente libres de sólidos, rodeadas por una fase rica en sólidos, conocida como emulsión o fase emulsión. En la página 559 del libro de Carberry (3) puede hallarse una lista de ventajas y desventajas del reactor de lecho fluidizado.

B2. Modelos de reactores de lecho fluidizado

Los modelos para simular el comportamiento de un reactor catalítico heterogéneo de lecho fluidizado varían en complejidad y suposiciones. El fenómeno de fluidización no se halla comprendido completamente, además de que en él se presenta un régimen de flujo complejo que no es ni flujo tapón, ni agitado. Entre los modelos más sencillos y prácticos están los

modelos de dos y tres fases de Davidson-Harrison (6) y Kuni-Levenspiel (16) respectivamente.

Cabe mencionar que todos los modelos de lechos fluidizados suponen una operación isotérmica del equipo, lo cual es válido si existe una buena agitación provocada por la vigorosa formación de burbujas (3, pg. 360).

El modelo de Davidson y Harrison se basa en el hecho de que en la fluidización heterogénea, se tiene al gas fluyendo en dos formas, a saber:

a) en una fase relativamente desprovista de partículas sólidas (burbuja), y b) en una fase pesada rica en partículas sólidas (emulsión). Así pues, el modelo considera el fenómeno de transferencia de masa entre las dos fases. Este modelo, según apunta Carberry, se basa en las siguientes suposiciones:

1. Todo el gas que entra al lecho a velocidad u_0 se divide entre la fase emulsión, cuya velocidad es u_{mf} , y la fase burbuja, cuya velocidad es $u_b = u_0 - u_{mf}$.
2. El aumento en la altura del lecho $(H - H_0)$ con respecto a la altura inicial de lecho fijo, H_0 , se debe al volumen total de burbujas en el lecho.
3. La fase burbuja no lleva partículas, y se desplaza hacia arriba en flujo tapón. No hay reacción catalítica en esta fase.
4. La reacción ocurre solamente en la fase emulsión, en la que se encuentran todas las partículas catalíticas.
5. Esta fase emulsión puede considerarse en flujo tapón o completamente agitado.
6. Hay transferencia de masa entre ambas fases mediante flujo cruzado, q , y difusión a través de la envoltura de la burbuja, cuya área es S . El coeficiente de transferencia está, pues, dado por:

$$Q = q + k_g S \quad (\text{volumen/tiempo}) \dots (12)$$

donde k_g es un coeficiente de transferencia de masa por difusión.

7. La altura en el lecho fluidizado, H , se relaciona con la altura del lecho estático, H_0 , mediante el número de burbujas por volumen del lecho, N , y el volumen promedio de burbuja, V , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$H = \frac{H_0}{1 - NV} \quad \dots (13)$$

Además de los parámetros químicos cinéticos, el modelo de Davidson y Harrison requiere del coeficiente de transferencia, Q , del volumen de burbuja, velocidad del gas, y velocidad mínima de fluidización del mismo. El grupo de Davidson, y el de Rowe entre otros, han hecho varios estudios con el fin de facilitar el cálculo de estos parámetros (31).

B3. Modelo de Kunii-Levenspiel

a. Fundamentos

El modelo de Kunii-Levenspiel, conocido como modelo de lecho burbujeante, se basa en algunas de las suposiciones de Davidson-Harrison, y consiste en un modelo de fluidización heterogénea de 3 fases, a saber: a) la primera constituida por burbujas grandes y rápidas, libres de partículas sólidas, b) la segunda, por una nube que rodea la parte superior de la burbuja, y una estela que rodea su parte inferior (entorno de la burbuja); esta fase es rica en sólidos, c) una fase llamada emisión muy rica en sólidos, la cual es atravesada por la burbuja y su entorno (fig. 6).

A continuación se presenta un esquema donde se ilustran las tres fases del modelo de Kunii-Levenspiel.

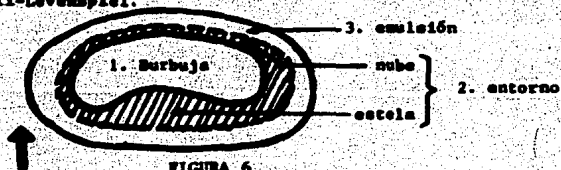


FIGURA 6

Modelo de Kunii-Levenspiel

Dependiendo de la velocidad de la burbuja, los sólidos en la fase emisión pueden tener una velocidad igual a cero, o diferente de cero y dirigida hacia abajo. Cuando hay flujo de sólidos hacia abajo, puede presentarse también flujo de gases en esta dirección.

El modelo de tres fases se basa en las siguientes suposiciones:

1. Pese a que en la burbuja no existen partículas sólidas, puede haber reacción química dentro de ella.
2. El gas que no reacciona en el interior de la burbuja puede transferirse al entorno de la misma, más rica en partículas sólidas.
3. En el entorno de la burbuja -nube y estela- puede haber reacción

química.

4. Las especies que no reaccionaron en el entorno pueden transferirse a la emulsión.

5. En la fase emulsión, reacciona el total de las especies transferidas a ésta.

Además de las constantes cinéticas necesarias, este enfoque requiere de la evaluación de cinco parámetros. El primero de ellos, llamado γ_b , es un coeficiente que, multiplicado por la constante cinética de la reacción considerada, proporciona una medida del grado de reacción en el interior de la burbuja; su valor es, en general, pequeño y, frecuentemente, se puede suponer igual a cero; el segundo, llamado K_{bc} no es sino el coeficiente de transferencia de masa, del gas de la burbuja, a su entorno; el tercer parámetro, γ_c , es un coeficiente que, multiplicado por la constante de reacción, nos indica el grado de reacción en el entorno de la burbuja; el cuarto, K_{ca} , es el coeficiente de transferencia de masa de especies del entorno de la burbuja a la emulsión; el quinto parámetro, γ_e , es el factor que, multiplicado por la constante cinética correspondiente, representa el grado de reacción en la fase emulsión. En resumen, se tienen tres coeficientes que afectan a las constantes cinéticas, y que pueden considerarse como factores de eficiencia para cada fase; se plantea, además, la existencia de un par de coeficientes de transferencia de masa de la burbuja a su entorno, y de ésta a la emulsión.

Como ejemplo, para una reacción de primer orden, las expresiones de la velocidad de reacción en cada fase quedarían como sigue:

Fase burbuja $\gamma_b k_1 C_b$

Fase entorno
(nube y estela) $\gamma_c k_1 C_c$

Fase emulsión $\gamma_e k_1 C_e$

donde k_1 es una constante cinética de primer orden; C_b , C_c y C_e son las concentraciones de la especie reaccionante en la burbuja, entorno y emulsión, respectivamente.

b. Determinación de los parámetros

Los parámetros del modelo de Kunii-Levenspiel pueden obtenerse a partir de las expresiones explícitas resumidas por Carberry (3). Para los coeficientes de transporte entre fases, se tiene la siguiente definición:

$$k_{12} = \frac{\text{volumen de gas intercambiado por las fases 1 y 2}}{(\text{volumen de las burbujas en el lecho}) (\text{tiempo})} \dots (14)$$

El coeficiente de transferencia entre la burbuja y su entorno, k_{bc} se encuentra a partir de la suposición de Davidson y Harrison de que el intercambio se da mediante flujo cruzado, q , y difusión, $k_g S$. Así pues, se cumple que:

$$k_{bc} = \frac{(q + k_g S)}{V_b}$$

donde V_b es el volumen de burbujas en el lecho, o bien,

$$k_{bc} (C_b - C_c) = \frac{(q + k_g S) (C_b - C_c)}{V_b} \dots (15)$$

donde C_b es la concentración en la burbuja de la especie que se transfiere, y C_c es la concentración de la misma en el entorno de la burbuja.

Davidson y Harrison (6) presentan expresiones para los coeficientes q y k_g , en función del diámetro de burbuja, d_b . Estas expresiones se anotan a continuación:

$$q = \frac{3}{4} \pi u_{mf} d_b^2 \dots (16)$$

$$k_g = 0.975 \sqrt{D} \left(\frac{D}{d_b} \right)^{1/4} \dots (17)$$

donde u_{mf} es la velocidad mínima de fluidización, D es la difusividad del componente que se transfiere en la mezcla gaseosa en la que se encuentra; y

g es la aceleración de la gravedad.

Tomando en cuenta que

$$S = \pi d_b^2 \quad (\text{para burbujas esféricas}) \dots (18)$$

$$V_b = \frac{\pi d_b^3}{6} \quad (\text{para burbujas esféricas})$$

k_{bc} queda como :

$$k_{bc} = 4.5 \frac{u_{mf}}{d_b} + 3.85 \frac{\sqrt{D}}{d_b} \left(\frac{D}{d_b} \right)^{1/4} \dots (19)$$

El transporte entre el entorno y la emulsión, apunta Carberry, ocurre sólo por difusión. Así, Davidson y Harrison presentan una expresión para el coeficiente de transferencia, basada en un modelo de penetración de Higbie. Dicha expresión es la siguiente:

$$K_{co} = 6.78 \left(\frac{e_{mf} D u_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad \dots (20)$$

donde e_{mf} es la fracción de espacio vacío en el lecho a la velocidad mínima de fluidización; y u_b es la velocidad de las burbujas.

La velocidad de las burbujas se relaciona con la velocidad superficial de los gases, u_0 , mediante la siguiente expresión del modelo Davidson-Harrison:

$$u_b = u_0 - u_{mf} + 0.711 (g d_b)^{1/2} \quad \dots (21)$$

donde el último término es la velocidad relativa de las burbujas con respecto a la fase emulsión, u_{br} .

La distribución de sólidos, conforme a Carberry, está dada por la siguiente ecuación:

$$\delta (\gamma_b + \gamma_c + \gamma_a) = (1 - e_{mf}) (1 - \delta) \quad \dots (22)$$

donde δ es la fracción del lecho que contiene burbujas, y se calcula como:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \quad \dots (23)$$

Esta expresión para la distribución de sólidos permite calcular el valor del parámetro γ_a , conocidos los valores de los parámetros γ_b y γ_c . Los resultados experimentales indican que:

$$0.001 < \gamma_b < 0.01$$

y para γ_c , el modelo de Kunii-Levenspiel propone la siguiente igualdad:

$$\gamma_c = (1 - e_{mf}) \left(\frac{3 u_{mf} / e_{mf}}{u_{br} - u_{mf} / e_{mf}} + \infty \right) \quad \dots (24)$$

donde ∞ es:

$$\alpha = \frac{\text{volumen de emulsión en la estela de la burbuja}}{\text{volumen de burbujas}} = V_e/V_b \quad \dots (25)$$

Los investigadores Rowe y Partridge (32) presentan información que indica que:

$$1/3 \ll \alpha \ll 1/2$$

Así, obtenidos los valores de γ_b y γ_c , γ_e se obtiene como:

$$\gamma_e = \frac{(1-\alpha_c)(1-\beta)}{\beta} = (\gamma_c + \gamma_b) \quad \dots (26')$$

En resumen, para la obtención de los cinco parámetros del modelo de Kunii-Levenspiel, se necesitan los siguientes datos:

DATO	PARAMETRO QUE PERMITE EVALUAR
γ_b	$\gamma_b \cdot \gamma_e$
α_{ef}	$\gamma_c \cdot \gamma_e \cdot K_{ce}$
α_c	$\gamma_c \cdot \gamma_e$
α_{ef}	$\gamma_c \cdot \gamma_e \cdot K_{ce} \cdot K_{bc}$
β	$\gamma_c \cdot \gamma_e \cdot K_{ce} \cdot K_{bc}$
α_e	$\gamma_e \cdot K_{ce}$
β	$K_{bc} \cdot K_{ce}$

Finalmente, y, puesto que más adelante será de utilidad, se incluirá aquí la expresión para el tiempo de contacto de las burbujas:

$$\theta_b = \text{tiempo de contacto de burbuja} = \frac{H}{u_b} \quad \dots (26)$$

$$\theta_b = \frac{H}{u_b} = \frac{H_0(1-\epsilon)}{u_{br}(1-\epsilon_{ef})} \quad \dots (27)$$

donde H es la altura del lecho fluidizado; H_0 es la altura original (lecho fijo) del lecho espedado; y ϵ es la fracción de espacio vacío en el lecho fijo.

Así pues, dos datos más, ϵ y H_0 , permiten determinar la altura del lecho fluidizado, H , en las condiciones de operación, así como el tiempo de contacto de las burbujas en θ_b .

b. Balances de materia

Si se considera el desplazamiento ascendente a lo largo del lecho flui-

dizado -eje vertical zeta- de una burbuja, puede esta identificarse con un reactor multifase intermitente ("batch"). Así pues, para la burbuja considerada en esta forma, el balance de materia queda como:

$$r = -\frac{1}{V_b} \frac{dn}{dt} = -u_b \frac{dC_b}{dz} = K_f C_b \quad \dots (28)$$

donde n es número de moles, t es tiempo y K_f es una constante efectiva para una reacción de primer orden.

La integración de esta ecuación, cuya K_f es función de los parámetros γ_b , γ_c , γ_e , K_{bc} , K_{ce} y la constante cinética involucrada, conduce a la expresión para la conversión, x , a cualquier tiempo de contacto θ_b :

$$1-x = \exp[-K_f \theta_b] \quad \dots (29)$$

El modelo de Kunii-Levenspiel plantea el balance de materia en forma general, para un reactivo, de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} &[\text{Cantidad desaparecida}] + [\text{Cantidad que reacciona en la burbuja}] + \\ & \quad [\text{Cantidad transferida al entorno (nube o seta)}] \\ &[\text{Cantidad transferida al entorno}] + [\text{Cantidad que reacciona en el entorno}] + \\ & \quad [\text{Cantidad transferida a la emulsión}] \\ &[\text{Cantidad transferida a la emulsión}] + [\text{Cantidad que reacciona en la emul-} \\ & \quad \text{sión}] \end{aligned}$$

Así, para un sistema de una sola reacción de primer orden, el balance queda como sigue:

$$-u_b \frac{dC_b}{dz} = K_f C_b + \gamma_b k_1 C_b + K_{bc} (C_b - C_c) \quad \dots (30)$$

$$K_{bc} (C_b - C_c) + \gamma_c k_1 C_c + K_{ce} (C_c - C_e) \quad \dots (31)$$

$$K_{ce} (C_c - C_e) + \gamma_e k_1 C_e \quad \dots (32)$$

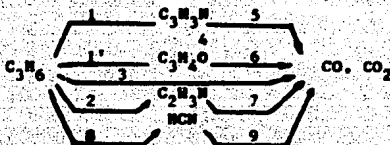
donde los subíndices b , c y e , se refieren a las fases burbuja, entorno y emulsión, respectivamente, y al igual que en las secciones anteriores.

Para este caso sencillo, la eliminación de las concentraciones en las ecuaciones (30) a (32), permite obtener la expresión de la constante efectiva K_f , en función de los parámetros del modelo, y la constante cinética, k_1 :

$$K_f = k_1 \left[\gamma_b + \frac{1}{\frac{k_1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c + \frac{1}{\frac{k_1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e}}}} \right] \quad \dots (33)$$

La expresión anterior, ecuación (33), es útil solamente para el caso de una reacción sencilla de primer orden; para cualquier otro sistema de reacción, es necesario partir del balance de materia general, planteado antes, y aplicarlo para cada reactivo.

En este trabajo, se propone como esquema de reacción el presentado en la sección sobre aspectos químicos, de este capítulo (A1-c), y es el mismo que se presenta aquí, una vez más:



Para el planteamiento de los balances de materia, se adoptará la siguiente nomenclatura:

C - Concentración en gmol/cm^3

z - longitud recorrida a lo largo del lecho, en cm

n - número de moles en gmol

t - tiempo en segundos

V - volumen en cm^3

r - rapidez de reacción en $\text{gmol}/(\text{cm}^3 \text{ s})$

u - velocidad en cm/s

Especies químicas:

A - acrilonitrilo

B - propileno

C - acroleína

D - acetonitrilo

E - ácido cianhídrico

Subíndices (fases):

b - burbuja

c - entorno (nube y estela)

e - emisión

Para los coeficientes K_{bc} y K_{ce} , se adopta la siguiente convención:

Los coeficientes K_{bc} de cada especie se representan mediante una letra K mayúscula, seguida por la letra mayúscula correspondiente a la especie química de que se trate. Así, por ejemplo, K_{bc} del propileno se representa como KB. Los coeficientes K_{ce} de cada especie se representan con el mismo par de letras empleado para la constante K_{bc} de esa especie, aunque escritas en forma invertida. Así, el coeficiente K_{ce} para el propileno se representa

como BK.

Tomando en cuenta las convenciones anteriores, los balances de materia para cada una de las cinco especies reactivas del esquema propuesto, quedan como sigue:

a) acrilonitrilo (A):

$$r = -\frac{1}{V_b} \frac{dN_{Ab}}{dt} = -v_b \frac{dC_{Ab}}{ds} \quad (\text{balance en la burbuja ascendente}) \quad \dots (34)$$

$$v_b \frac{dC_{Ab}}{ds} = (\gamma_b k_1 C_{Bb} + \gamma_b k_4 C_{Cb} - \gamma_b k_5 C_{Ab}) - K_A (C_{Ab} - C_{Ac}) \quad \dots (35)$$

[Cantidad desaparecida] = en la burbuja [Cantidad que reacciona + al entorno] [Cantidad transferida a la emulsión]

O-O-O

$$-K_A (C_{Ab} - C_{Ac}) = (\gamma_c k_1 C_{Bc} + \gamma_c k_4 C_{Cc} - \gamma_c k_5 C_{Ac}) - K_A (C_{Ac} - C_{Aa}) \quad \dots (36)$$

[Cantidad transferida al entorno] = en el entorno [Cantidad que reacciona + a la emulsión] [Cantidad transferida a la emulsión]

O-O-O

$$-K_A (C_{Ac} - C_{Aa}) = \gamma_a k_1 C_{Ba} + \gamma_a k_4 C_{Ca} - \gamma_a k_5 C_{Aa} \quad \dots (37)$$

[Cantidad transferida a la emulsión] = en la emulsión [Cantidad que reacciona]

b) propileno (B):

$$v_b \frac{dC_{Bb}}{ds} = -(\gamma_b k_1 C_{Bb} + \gamma_b k_1' C_{Bb} + \gamma_b k_3 C_{Bb} + \gamma_b k_2 C_{Bb} + \gamma_b k_4 C_{Bb}) - K_B (C_{Bb} - C_{Bc}) \quad \dots (38)$$

$$-K_B (C_{Bb} - C_{Bc}) = -(\gamma_c k_1 C_{Bc} + \gamma_c k_1' C_{Bc} + \gamma_c k_3 C_{Bc} + \gamma_c k_2 C_{Bc} + \gamma_c k_4 C_{Bc}) - K_B (C_{Bc} - C_{Ba}) \quad \dots (39)$$

$$-K_B (C_{Bc} - C_{Ba}) = -(\gamma_a k_1 C_{Ba} + \gamma_a k_1' C_{Ba} + \gamma_a k_3 C_{Ba} + \gamma_a k_2 C_{Ba} + \gamma_a k_4 C_{Ba}) \quad \dots (40)$$

c) acroleína (C):

$$v_b \frac{dC_{Cb}}{ds} = (\gamma_b k_1 C_{Bb} - \gamma_b k_4 C_{Cb} - \gamma_b k_5 C_{Cb}) - K_C (C_{Cb} - C_{Cc}) \quad \dots (41)$$

$$-K_C (C_{Cb} - C_{Cc}) = (\gamma_c k_1 C_{Bc} - \gamma_c k_4 C_{Cc} - \gamma_c k_5 C_{Cc}) - K_C (C_{Cc} - C_{Ca}) \quad \dots (42)$$

$$-K_C (C_{Cc} - C_{Ca}) = \gamma_a k_1 C_{Ba} - \gamma_a k_4 C_{Ca} - \gamma_a k_5 C_{Ca} \quad \dots (43)$$

d) acetonitrilo (D):

$$v_b \frac{dC_{Db}}{dt} = (\gamma_b k_2 C_{Ba} - \gamma_b k_7 C_{Db}) - KD (C_{Db} - C_{Dc}) \dots (44)$$

$$- KD (C_{Db} - C_{Dc}) = (\gamma_c k_2 C_{Bc} - \gamma_c k_7 C_{Dc}) - DK (C_{Dc} - C_{Da}) \dots (45)$$

$$- DK (C_{Dc} - C_{Da}) = \gamma_a k_2 C_{Ba} - \gamma_a k_7 C_{Da} \dots (46)$$

e) Ácido cianhídrico (E):

$$v_b \frac{dC_{Eb}}{dt} = (\gamma_b k_8 C_{Ba} - \gamma_b k_9 C_{Eb}) - KE (C_{Eb} - C_{Ec}) \dots (47)$$

$$- KE (C_{Eb} - C_{Ec}) = (\gamma_c k_8 C_{Bc} - \gamma_c k_9 C_{Ec}) - EK (C_{Ec} - C_{Ea}) \dots (48)$$

$$- EK (C_{Ec} - C_{Ea}) = \gamma_a k_8 C_{Ba} - \gamma_a k_9 C_{Ea} \dots (49)$$

El manejo algebraico de las ecuaciones de balance conduce a una expresión de rapidez de reacción para cada especie reactiva, en función de los parámetros del modelo, las constantes cinéticas correspondientes y concentraciones en la fase burbuja. Para un par de reacciones sucesivas (caso acetonitrilo y ácido cianhídrico), Carberry presenta el método a seguir para obtener la expresión final de rapidez. El procedimiento es de sustitución, y análogo al que aquí se desarrollará —a manera ilustrativa— para la obtención de las ecuaciones finales de balance para acrilonitrilo, propileno y acrolfina. Estas tres especies —como puede verse en el esquema de reacción propuesto— forman un triángulo de reacciones, cuyo tratamiento es algo más laborioso que el correspondiente a un par de reacciones sucesivas. De la ecuación (40) se despeja C_{Ba} :

$$C_{Ba} = \frac{EK C_{Bc}}{\gamma_a k + EK}$$

$$\text{donde } k = (k_1 + k_1' + k_3 + k_2 + k_8)$$

Si se define

$$\phi_1 = \frac{EK}{\gamma_a k + EK}$$

$$\text{entonces } C_{Ba} = \phi_1 C_{Bc} \dots (50)$$

Rearreglando (39):

$$- KB (C_{Bb} - C_{Bc}) = - \gamma_c C_{Bc} k - BK (C_{Bc} - C_{Ba})$$

Sustituyendo (50):

$$- KB (C_{Bb} - C_{Bc}) = - \gamma_c k C_{Bc} - BK C_{Bc} + BK \phi_1 C_{Bc}$$

Despejando C_{Bc} :

$$C_{Bc} = \frac{-KBC_{Bb}}{-KB - \gamma_c k + BK(\alpha_1 - 1)} = \frac{KBC_{Bb}}{KB + \gamma_c k + BK(1 - \alpha_1)}$$

Si se define

$$\alpha_2 = \frac{KB}{KB + \gamma_c k + BK(1 - \alpha_1)}$$

$$\text{entonces } C_{Bc} = \alpha_2 C_{Bb} \quad \dots (51)$$

Sustituyendo (50) en (43):

$$-CK(C_{Cc} - C_{Ca}) = \gamma_a k_1 \alpha_1 C_{Bc} - \gamma_a k' C_{Ca}$$

donde $k' = k_4 + k_6$

Despejando C_{Ca}

$$C_{Ca} = \frac{CKC_{Cc} + \gamma_a k_1 \alpha_1 C_{Bc}}{CK + \gamma_a k'}$$

Si se define

$$\alpha_3 = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_a k'}{CK}} \quad \text{y} \quad \alpha_4 = \frac{\gamma_a k_1 \alpha_1}{CK + \gamma_a k'}$$

$$\text{entonces, } C_{Ca} = \alpha_3 C_{Cc} + \alpha_4 C_{Bc} \quad \dots (52)$$

Rearreglando (37), y sustituyendo (50) y (52):

$$-AK(C_{Ac} - C_{Aa}) = \gamma_a k_1 \alpha_1 C_{Bc} - \gamma_a k_5 C_{Aa} + \gamma_a k_4 \alpha_3 C_{Cc} + \gamma_a k_4 \alpha_4 C_{Bc}$$

Despejando C_{Aa} :

$$C_{Aa} = \frac{(\gamma_a k_1 \alpha_1 + \gamma_a k_4 \alpha_4) C_{Bc} + \gamma_a k_4 \alpha_3 C_{Cc} + AKC_{Ac}}{(\gamma_a k_5 + AK)}$$

Si se define

$$\beta_1 = \frac{\gamma_a k_1 \alpha_1 + \gamma_a k_4 \alpha_4}{\gamma_a k_5 + AK}$$

$$\beta_2 = \frac{\gamma_a k_4 \alpha_3}{\gamma_a k_5 + AK} \quad \text{y}$$

$$\beta_3 = \frac{AK}{\gamma_c k_5 + AK}$$

entonces, $C_{Ab} = \beta_1 C_{Bc} + \beta_2 C_{Cc} + \beta_3 C_{Ac}$... (53)

Rearreglando la ecuación (42):

$$-KC(C_{Cb} - C_{Cc}) = \gamma_c k_1 C_{Bc} + (-CK - \gamma_c k_4 - \gamma_c k_6) C_{Cc} + CK C_{Cc}$$

Sustituyendo (52):

$$-KC(C_{Cb} - C_{Cc}) = (\gamma_c k_1 + CK \alpha_4) C_{Bc} + (-CK + CK \alpha_3 - \gamma_c k_4 - \gamma_c k_6) C_{Cc}$$

Despejando C_{Cc} :

$$C_{Cc} = \frac{-KC C_{Cb} + (-CK \alpha_4 - \gamma_c k_1) C_{Bc}}{(-CK + CK \alpha_3 - \gamma_c k_4 - \gamma_c k_6 - KC)}$$

Si se define

$$\beta_4 = \frac{-KC}{CK(\alpha_3 - 1) - KC - \gamma_c k_6} \quad y,$$

$$\beta_5 = \frac{-CK \alpha_4 - \gamma_c k_1}{CK(\alpha_3 - 1) - KC - \gamma_c k_6}$$

entonces:

$$C_{Cc} = \beta_4 C_{Cb} + \beta_5 C_{Bc} \quad \dots (54)$$

Rearreglando la ecuación (36):

$$-KAC_{Ab} = \gamma_c k_1 C_{Bc} + \gamma_c k_4 C_{Cc} - (AK + KA + \gamma_c k_5) C_{Ac} + AK C_{Ab}$$

Sustituyendo (53), (54), (51):

$$-KAC_{Ab} = \alpha_2 (\gamma_c k_1 + \gamma_c k_4 \beta_5 + AK \beta_1 + AK \beta_2 \beta_5) C_{Bb} + (\gamma_c k_4 \beta_4 + AK \beta_2 \beta_4) C_{Cb} + (-AK - KA - \gamma_c k_5 + \beta_3 AK) C_{Ac}$$

Despejando C_{Ac} :

$$C_{Ac} = \frac{-KAC_{Ab} - \alpha_2 (\gamma_c k_1 + \gamma_c k_4 \beta_5 + AK \beta_1 + AK \beta_2 \beta_5) C_{Bb} - (\gamma_c k_4 \beta_4 + AK \beta_2 \beta_4) C_{Cb}}{AK(\beta_3 - 1) - KA - \gamma_c k_5}$$

Si se define

$$\alpha_5 = \frac{KA}{KA + \gamma_c k_5 + AK(1 - \beta_3)} \quad y$$

$$\alpha_6 = \frac{\gamma_c k_4 \beta_4 + AK \beta_2 \beta_4}{KA + \gamma_c k_5 + AK(1 - \beta_3)}$$

$$y \quad \alpha_7 = \frac{\alpha_2 (k_1 \gamma_c + \gamma_c k_4 \beta_3 + AK \beta_1 + AK \beta_2 \beta_3)}{KA + \gamma_c k_5 + AK(1 - \beta_3)}$$

$$\text{entonces, } C_{Ac} = \alpha_5 C_{Ab} + \alpha_6 C_{Cb} + \alpha_7 C_{Bb} \quad \dots (55)$$

Sustituyendo (55) en (35):

$$r = (KA \alpha_5 - \gamma_b k_5 - KA) C_{Ab} + (\gamma_b k_1 + KA \alpha_7) C_{Bb} + (\gamma_b k_4 + KA \alpha_6) C_{Cb}$$

Si se define:

$$A_1 \text{ como } KA \alpha_5 - \gamma_b k_5 - KA$$

$$B_1 \text{ como } \gamma_b k_1 + KA \alpha_7$$

$$C_1 \text{ como } \gamma_b k_4 + KA \alpha_6$$

Se obtendrá la expresión final para el acrilonitrilo:

$$r = A_1 C_{Ab} + B_1 C_{Bb} + C_1 C_{Cb} \quad \dots (56)$$

donde A_1 , B_1 y C_1 son constantes con respecto a la distancia x y dependen de los parámetros del modelo y constantes cinéticas.

Nótese que las concentraciones son todas correspondientes a la fase burbuja.

Rearragando la ecuación (38):

$$r = -\gamma_b k C_{Bb} - KB(C_{Bb} - C_{Bc})$$

Sustituyendo (51):

$$r = (KB \alpha_2 - KB - \gamma_b k) C_{Bb}$$

Si se define B_2 como $KB \alpha_2 - KB - \gamma_b k$

Se obtiene la expresión final para el propileno:

$$r = B_2 C_{Bb} \quad \dots (57)$$

Rearreglando la ecuación (41):

$$r = \gamma_{bk} k_i' C_{bb} - \gamma_{bk}' C_{Cb} - KCC_{Cb} + KCC_{Cc}$$

Sustituyendo (54) y (51):

$$r = (\gamma_{bk} k_i + KC\beta_5 \alpha_2) C_{bb} + (KC\beta_4 - KC - \gamma_{bk}') C_{Cb}$$

Si se define B_3 como $\gamma_{bk} k_i + KC\beta_5 \alpha_2$

y C_2 como $KC\beta_4 - KC - \gamma_{bk}'$

Se obtiene la expresión final para la acroleína:

$$r = B_3 C_{bb} + C_2 C_{Cb} \quad \dots (58)$$

Las expresiones finales para acetonitrilo y ácido cianhídrico obtenidas en forma análoga son:

acetonitrilo:

$$r = B_4 C_{bb} - D_1 C_{Cb} \quad \dots (59)$$

donde, $B_4 = \gamma_{bk} k_2 + KD\alpha_{10}$

$$D_1 = \gamma_{bk} k_7 + KD(1 - \alpha_9)$$

$$y \quad \alpha_9 = \frac{KD}{\gamma_{ck} k_7 + KD + DK(1 - \alpha_7')}$$

$$\alpha_{10} = \frac{\gamma_{ck} k_2 \alpha_2 + DK\alpha_2 \alpha_8}{\gamma_{ck} k_7 + KD + DK(1 - \alpha_7')}$$

$$\alpha_7' = \frac{DK}{DK + \gamma_{ck} k_7}$$

$$\alpha_8 = \frac{\gamma_{ck} k_2 \alpha_1}{DK + \gamma_{ck} k_7}$$

ácido cianhídrico:

$$r = B_5 C_{bb} - E_1 C_{Cb} \quad \dots (60)$$

donde, $B_5 = \gamma_{bk} k_8 + KE\alpha_{16}$

$$E_1 = \gamma_{bk} k_9 + KB(1 - \alpha_{15}) \quad y$$

$$\alpha_{15} = \frac{KE}{\gamma_c k_9 + KE + EK(1 - \alpha_{13})}$$

$$\alpha_{16} = \frac{(\gamma_c k_8 \alpha_2 + EK \alpha_{14} \alpha_2)}{\gamma_c k_9 + KE + EK(1 - \alpha_{13})}$$

$$\alpha_{13} = \frac{EK}{EK + \gamma_o k_9}$$

$$\alpha_{14} = \frac{\gamma_o k_8 \alpha_1}{EK + \gamma_o k_9}$$

Como resultado del tratamiento anterior se obtiene, para el esquema de reacción propuesto, el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas:

$$\frac{dC_{Ab}}{ds} = \frac{A_1 C_{Ab} + B_1 C_{Bb} + C_1 C_{Cb}}{u_b} \quad \dots (56)$$

$$\frac{dC_{Bb}}{ds} = \frac{B_2 C_{Bb}}{u_b} \quad \dots (57)$$

$$\frac{dC_{Cb}}{ds} = \frac{B_3 C_{Bb} + C_2 C_{Cb}}{u_b} \quad \dots (58)$$

$$\frac{dC_{Db}}{ds} = \frac{B_4 C_{Bb} + D_1 C_{Db}}{u_b} \quad \dots (59)$$

$$\frac{dC_{Eb}}{ds} = \frac{B_5 C_{Bb} + E_1 C_{Eb}}{u_b} \quad \dots (60)$$

En todas estas ecuaciones, conviene recalcar, la rapidez de reacción es función de las concentraciones en la fase burbuja. Las constantes A_1 , B_1 , C_1 , B_2 , B_3 , C_2 , B_4 , D_1 , B_5 y E_1 tienen, todas, unidades de l/seg y dependen de constantes cinéticas y los cinco parámetros del modelo de Kunii-Levenspiel.

C. Aspectos termodinámicos

C1. Condiciones de operación del reactor

El reactor de lecho fluidizado para la producción de acrilonitrilo opera a temperaturas elevadas (630°C de temperatura de diseño) y presiones bajas (1.817 atmósferas absolutas de presión de diseño), por lo que el com-

portamiento del sistema gaseoso puede considerarse ideal. El reactor libera una gran cantidad de calor, una parte del cual se emplea para llevar a los gases de reacción a la temperatura de operación del reactor, puesto que tanto el aire como el propileno y el amoníaco entran a temperaturas inferiores a la que prevalece en el reactor. El resto del calor producido se elimina mediante un sistema de enfriamiento que permite generar importantes cantidades de vapor saturado.

La cuantificación del calor liberado puede hacerse, conocidas las composiciones de entrada y salida del reactor, mediante un balance de entalpías. La mezcla de entrada al reactor comprende los siguientes compuestos:

corriente de aire: oxígeno, nitrógeno, agua

corriente de propileno: propileno, propano

corriente de amoníaco: amoníaco y agua.

La mezcla de salida del reactor, a su vez, incluye:

acrilonitrilo

propileno

acetónitrilo

propano

ácido cianhídrico

amoníaco

agua

oxígeno

acroleína

nitrógeno

óxido de carbono

dióxido de carbono

Así, para un reactivo dado, la entalpía es:

$$H_{\text{reac}_i} = m_i [\Delta h^{\circ}_{ff} + \int_{T^{\circ}}^T C_{p_i} dT] \quad \dots (61)$$

y para cualquier producto:

$$H_{\text{prod}_i} = m_i [\Delta h^{\circ}_{ff} + \int_{T^{\circ}}^T C_{p_i} dT] \quad \dots (62)$$

donde m_i es el flujo molar del componente i ,

Δh°_{ff} es el calor molar de formación estándar de i ,

C_{p_i} es el calor específico molar a presión constante de i ,

y T es temperatura.

La entalpía de reactivos se calcula como:

$$H_{\text{reac}} = \sum_1 H_{\text{reac}_i} \quad \dots (63)$$

y la de productos como:

$$H_{\text{prod}} = \sum_1 H_{\text{prod}_i} \quad \dots (64)$$

Finalmente, el calor liberado por el reactor está dado por:

$$Q_{Tot} = H_{prod} - H_{reac} \quad \dots (65)$$

donde entalpías y Q_{Tot} están dadas por unidad de tiempo.

En la Tabla I, se incluye una tabla de calores de formación y constantes para la ecuación cúbica en temperatura de calor específico, según datos de Reid, Sherwood y Prausnitz (30).

El calor a ser removido se calcula restando del calor total liberado el necesario para calentar las corrientes gaseosas de reactivos hasta la temperatura de operación del reactor:

$$Q_{rem} = Q_{Tot} + Q_{cal} \quad (\text{suma algebraica}) \quad \dots (66)$$

C2. Sistema de enfriamiento

A continuación se presenta un esquema del sistema de enfriamiento del reactor (Fig. 7).

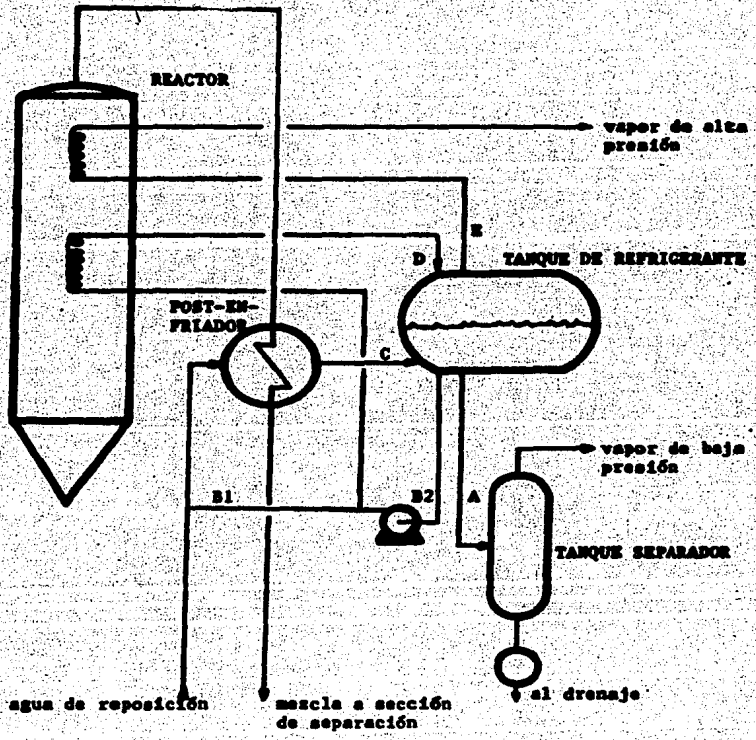
El sistema de enfriamiento se centra en un tanque de refrigerante, en este caso agua, del cual salen dos corrientes de agua líquida. Una de ellas es una purga que permite la generación de vapor de baja presión en un tanque separador. La otra corriente líquida se separa en una corriente que entra como serpentín al reactor, y en otra que se mezcla con el agua de reposición que se alimenta al sistema. La corriente que entra al reactor absorbe parte del calor generado por ésta y se vaporiza parcialmente para regresar como mezcla líquido-vapor al tanque de refrigerante. La corriente que se mezcla con el agua de reposición permite un enfriamiento de los gases que salen del reactor en un postenfriador instalado con este fin, y después regresa en fase líquida al tanque de refrigerante. De este tanque, finalmente, sale una corriente en fase vapor que entra al reactor como serpentín para retirar así el resto del calor a remover, y producir vapor sobrecalentado de alta presión.

Respecto a los niveles de presión y temperatura de las distintas partes del ciclo, se puede agregar lo siguiente: El tanque de refrigerante se halla a una temperatura de alrededor de 250°C, y presión de saturación absoluta de cerca de 45 atmósferas. El vapor de baja presión que se produce se halla a una temperatura de saturación de alrededor de 143°C. El agua de reposición está a unos 100°C de temperatura, y el agua líquida que se regresa al tanque de refrigerante se halla a una temperatura de unos 30°C menor a la que se tiene en el tanque. El vapor sobrecalentado de alta presión se produce a

Tabla 1
Calores de formación y capacidades caloríficas para los compuestos de interés

Compuesto	$\Delta h^{\circ}f$ (25°C, lata) (cal/gmol)	A	B	C	D
(Constantes de $C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$; T en °K, C_p en cal/mol)					
C_3H_3N (g)	44, 221	2.554	5.273E-2	-3.739E-5	1.099E-8
C_2H_3N (g)	19, 810	4.892	2.857E-2	-1.073E-5	0.763E-9
HCH (g)	31, 100	5.222	1.448E-2	-1.185E-5	4.336E-9
H_2O (g)	-57, 798	7.701	4.595E-4	2.521E-6	-0.859E-9
C_3H_4O (g)	-20, 500	2.859	5.029E-2	-2.557E-5	4.532E-9
CO (g)	-26, 416	7.373	-0.307E-2	6.642E-6	-3.037E-9
CO ₂ (g)	-94, 032	4.728	1.754E-2	-1.338E-5	4.097E-9
C_3H_6 (g)	4, 879	0.886	5.602E-2	-2.771E-5	5.264E-9
NH_3 (g)	-10, 940	6.524	5.892E-3	4.078E-6	-2.830E-9
O_2 (g)	0	6.713	-0.879E-6	4.170E-6	-2.544E-9
N_2 (g)	0	7.440	-0.324E-2	6.400E-6	-2.790E-9
C_3H_8 (g)	-24, 820	-1.009	7.315E-2	-3.789E-5	7.678E-9

FIGURA 7
Sistema de enfriamiento del reactor



unos 355 °C. Los gases que salen del reactor se enfrían unos 200 °C en el post-enfriador.

D. Simulador de la sección de reacción

D1. Generalidades

Con base en los fundamentos dados en las secciones anteriores, se elaboró un programa de computadora en lenguaje BASIC, para simular el comportamiento del reactor, y de su ciclo de enfriamiento. En las secciones que siguen, se explicará qué datos son los necesarios para obtener resultados de cada una de las partes que integran al simulador. En forma resumida, el simulador proporciona los siguientes resultados:

- Composición final de la mezcla gaseosa que sale del reactor
- Calor total producido por la reacción, calor empleado en calentamiento de corrientes de reactivos, y calor total a ser removido por el sistema de enfriamiento.
- Cantidad de vapor de alta presión producido
- Cantidad de vapor de baja presión producido
- Flujos y cargas térmicas del ciclo agua-vapor

En la última sección de este capítulo, se presentarán algunas corridas de prueba, hechas con el simulador. Se hará, también, un análisis del efecto de algunas variables sobre el funcionamiento del reactor y su sistema de enfriamiento.

D2. Reacción

Esta parte es la más amplia y la que requiere de un mayor número de datos. En general, los datos a proporcionar al simulador son temperatura y presión de operación del reactor, composición de las corrientes de alimentación y los parámetros necesarios para el modelo de lecho fluidizado (incluyendo constantes cinéticas). Es en esta sección del simulador, en la que se resuelve el sistema de cinco ecuaciones diferenciales simultáneas (balance de materia), planteado al final del inciso B de este capítulo (sección B3-c). Como resultado de la solución del sistema, se obtienen las concentraciones finales de las cinco especies reactivas -propileno, acrilonitrilo, acetonitrilo, acroleína y ácido cianhídrico. A partir de éstas, y, mediante balances de átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, es posible conocer la composición total de la mezcla que sale del reactor. A continuación, se explicará, en detalle, la forma de proporció-

nar los datos al simulador -incluyendo la descripción de los mismos-, la forma en que éste procede para resolver el sistema planteado, y el procedimiento seguido y suposiciones hechas para obtener la composición final de la mezcla.

a. Datos

El programa de computadora pide, en este orden, los siguientes datos:

-Temperatura: Se pide la temperatura, T, de operación del reactor, en grados Kelvin.

-Presión: Se pide la presión absoluta, P, a la que opera el reactor, en atmósferas.

-Cocm b: Es el parámetro Y_b de eficiencia de reacción en el interior de las burbujas, conforme al modelo de Kunii-Levenspiel. Para un reactor de acrilonitrilo, proceso SOMIO, se utiliza el valor de 0.01, obtenido del ejemplo presentado por Kunii y Levenspiel (16, págs. 464-471). Es adimensional.

- e_{mf} : Fracción de espacio vacío a la velocidad mínima de fluidización. Se tomó el valor de 0.7 de modo arbitrario, pero el valor exacto de e_{mf} puede calcularse, conocidas la fracción de espacio vacío en el lecho fijo, la altura del lecho fijo y del lecho fluidizado, la velocidad de las burbujas en el lecho, y la velocidad relativa de las burbujas, respecto a la fase emulsión, de un reactor en particular. Si se cuenta con los datos anteriores, la fracción de espacio vacío a la velocidad mínima de fluidización puede calcularse despejando de la ecuación para la altura del lecho fluidizado, presentada en el inciso sobre aspectos hidrodinámicos (ecuación 27):

$$\frac{H}{u_{br}} = \frac{H_0(1-e)}{u_{br}(1-e_{mf})} = \Phi_b \quad \dots (27)$$

de donde:

$$e_{mf} = 1 - \frac{u_b H_0 (1-e)}{u_{br} H} \quad \dots (27')$$

La fracción e_{mf} , acaso resulte obvio decirlo, es adimensional.

- u_{mf} : Velocidad mínima de fluidización en cm/s. Puede obtenerse a partir de un balance de fuerzas al inicio de la fluidización. La ecuación final para el cálculo de u_{mf} , y su obtención, se hallan descritas ampliamente por Carberry (3, pág. 557). Dicha ecuación es la siguiente:

$$(1-e) (\rho_s - \rho) g = \frac{150 (1-e) \mu u_{mf}}{d_p^2} + 1.75 \frac{u_{mf}^2 \rho}{d_p} \quad \dots (67)$$

donde:

ϵ - fracción de espacio vacío en el lecho fijo

ρ_s - densidad de las partículas sólidas, g/cm³

ρ - densidad del fluido, g/cm³

d_p - diámetro de las partículas sólidas

μ - viscosidad del fluido

Para el caso que nos ocupa, se tomó el valor arbitrario de 0.6 para ϵ . La densidad de las partículas sólidas y su diámetro, se tomaron del antes mencionado ejemplo del reactor de acrilonitrilo (16). La densidad del fluido se calculó con la composición inicial de la mezcla alimentada al reactor, a la temperatura de éste, y con ayuda de la siguiente tabla:

Tabla 2
Fracciones mol en la alimentación

Especie	Fracción mol
H ₂ O	0.0209
O ₂	0.1699
N ₂	0.6392
C ₂ H ₆	0.0826
C ₃ H ₈	0.0045
NO ₂	0.0828

Así, tenemos que:

Peso molecular promedio: $\bar{M} = 28.79$ g/gmol y

Densidad: $\rho = \frac{PM}{RT} = 9.075 \times 10^{-4}$ g/cm³

Finalmente, la viscosidad se obtuvo considerando al fluido como aire puro a la temperatura del reactor:

$\mu = 0.335$ cP

Resolviendo para u_{mf} , se obtiene:

$u_{mf} = 0.4544$ cm/s

d_b : Diámetro de burbuja, en cm. Se tomó, en primera instancia, el valor de 10, dado en el ejemplo de Kunii y Levenspiel. En el libro de estos autores (16) es posible encontrar correlaciones del diámetro de burbuja, en función del tipo de reactor.

α : El parámetro adimensional alfa, definido en la ecuación 25, se obtuvo del ejemplo del libro de Kunii-Levenspiel, y su valor es:

$\alpha = 0.613$

$-u_0$: Velocidad de los gases en cm/s. Este valor se tomó igual al que reportan Pagasa y Picazo (24), y es:

$$u_0 = 32.8 \text{ cm/s}$$

$-H_0$: Altura del lecho fijo en cm. Se tomó, también, del trabajo de Pagasa y Picazo (24) como:

$$H_0 = 640 \text{ cm}$$

$-e$: Fracción de espacio vacío en el lecho fijo. Se tomó el valor arbitrario de 0.6. La fracción de espacio vacío, no obstante, puede calcularse, si se cuenta con los datos suficientes, a partir del diámetro del lecho y su altura, de la densidad del sólido, y la densidad de bulk. El procedimiento es el siguiente:

Volúmen de lecho fijo vacío:

$$V = \frac{u_0 H_0 A_{\text{reactor}}}{4}$$

Masa de catalizador en el lecho fijo:

$$m_c = \rho_b V$$

donde ρ_b es la densidad aparente:

Volúmen de sólidos:

$$V_s = \frac{m_c}{\rho_s}$$

donde ρ_s es la densidad del sólido.

Así,

$$e = 1 - \frac{V_s}{V}$$

Cabe hacer notar que, en caso de que los valores de e_{mf} y e se están tomando arbitrariamente, debe tenerse cuidado de que se cumpla que e sea menor a e_{mf} .

$-ds$: Es el tamaño del incremento, en cm, que se dará para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales, por alguno de los dos métodos numéricos con que cuenta el simulador.

Una vez que el simulador cuenta con estos datos, se piden los flujos por componente de cada una de las tres corrientes de reactivos: aire, propano y amoníaco, en gmol/hr.

Para aire, en primer término, se piden los flujos de alimentación de:

agua
oxígeno
nitrógeno

Para propileno, hay que dar los flujos de alimentación de:
propileno
propano

Para amoníaco, por último, se piden los flujos de alimentación de:
amoníaco
agua

En seguida, hay que decidir sobre las opciones que el programa presenta en lo referente a la obtención de difusividades, constantes cinéticas y método numérico a emplear.

En primer término, se pide un número uno si se van a proporcionar las difusividades de las cinco especies reactivas en cm^2/s , y un número dos si se desea que el programa las calcule. En caso de seleccionar la segunda opción, el programa obtiene los valores de difusividades necesarios, a partir de la ecuación de Gilliland. Esta ecuación, conforme con la presentada en el libro de Wenzel, Foust, *et. al.* (33), es la siguiente:

$$D_{AB} = \frac{1.38 \times 10^{-7} \sqrt{T^3 (1/M_A + 1/M_B)}}{P (v_1^{1/3} + v_2^{1/3})} \dots (48)$$

donde:

T es temperatura en grados Kelvin

P es presión en pascales

M_A es el peso molecular del componente que se difunde, en kg/gmol

M_B es el peso molecular del componente que no se difunde, en kg/gmol

V_A es el volumen molecular del componente que se difunde, en m^3/gmol

V_B es el volumen molecular del componente que no se difunde, en m^3/gmol

D_{AB} es la difusividad en fase gaseosa, de A en B, en m^2/s

El simulador cuenta con un banco de constantes para los componentes reactivos del sistema. La conversión de unidades se hace internamente, de modo que se trabaja con difusividades en cm^2/s . En todos los casos, el componente B es considerado como aire, pues la cantidad de este alimento, suele ser muy grande; por ello, resulta una aproximación válida el considerar las propiedades de la mezcla como las del aire.

La siguiente opción con que cuenta el simulador se refiere a las constantes cinéticas del sistema reaccionante propuesto. El número uno corresponde a la opción en la cual las constantes son proporcionadas como dato, y el número dos, a la opción que permite el cálculo de estas constantes. En la versión que aquí se presenta, se cuenta con algunas ecuaciones

ciones para el cálculo de algunas constantes, en función de la temperatura; otras, son, simplemente, un valor fijo. No obstante, se encontró que las ecuaciones y valores fijos incluidos, no representaban satisfactoriamente al sistema. En caso de que se contara con un juego de constantes o ecuaciones en función de la temperatura, T , que se deseara probar o emplear, pueden modificarse, en el programa, las líneas correspondientes; estas líneas son, según el listado del programa presentado más adelante, la 279, 289 y 299.

La obtención de constantes cinéticas para el sistema propuesto es, quizás, la dificultad más grande a vencer para el uso del simulador. Se buscó, en la literatura, información que permitiera la obtención de un juego de constantes cinéticas adecuadas, sin embargo, nunca se halló la totalidad de las mismas. El uso de la información encontrada, condujo al establecimiento de las ecuaciones y valores fijos incluidos en las líneas 279, 289 y 299, pero se encontró que este juego de constantes no reproducía satisfactoriamente los resultados de composición de la mezcla a la salida del reactor. En vista de lo anterior, y tomando como base la constante general para la amonificación, con valor de 1 s^{-1} , dada en el ejemplo sencillo de Kuni-Levenspiel, se procedió a buscar, arbitrariamente, un juego de constantes que reprodujera, con suficiente precisión, la composición de la mezcla a la salida del reactor de Tula. El juego de constantes correspondiente al ejemplo presentado más adelante, cumple con esta condición, además de que los valores empleados son de un orden de magnitud razonable y acorde con el valor de la constante general de Kuni y Levenspiel. Estos valores son los siguientes:

$$k_1 = 0.8 \text{ s}^{-1}$$

$$k_1' = 0.23 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 0.07 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 0.002 \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_5 = 0.012 \text{ s}^{-1}$$

$$k_6 = 0. \text{ s}^{-1}$$

$$k_7 = 0.08 \text{ s}^{-1}$$

$$k_8 = 0.3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_9 = 0.01 \text{ s}^{-1}$$

La tercera y última opción se refiere al método numérico a emplear para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y lineales, planteado en la sección B3-c. El simulador cuenta con dos opciones, a saber:

La primera opción es un método de Runge-Kutta de tres constantes, y si se desea usar esta opción hay que seleccionar el número uno en el programa. Este método permite manejar cualquier número de intervalos de altura. El número de intervalos calculado, es función de la altura del lecho fluidizado a calcular, y del tamaño del incremento, dt , dado antes.

La segunda opción es un método de Romberg-Euler hasta la tercera estimación para cada intervalo. Por problemas de programación en la computadora empleada, en esta opción se puede manejar un máximo de veintitrés intervalos de altura. Si se desea usar esta opción, se deberá utilizar el número dos. En la siguiente sección se hará una pequeña comparación de los métodos numéricos empleados, además de que, en el apéndice correspondiente, se explicarán en detalle.

b. Solución del sistema

Una vez que cuenta con los datos necesarios, el simulador procede al cálculo de los parámetros del modelo. Esto es, se calculan los valores de las constantes A_1 , B_1 , C_1 , B_2 , B_3 , C_2 , B_4 , D_1 , B_5 y E_1 del sistema de ecuaciones diferenciales. Hecho esto, se entra a la solución del sistema, por medio del método numérico seleccionado.

c. Composición final

Como resultado de la solución del sistema planteado, se obtienen las concentraciones finales de las cinco especies reactivas: acrilonitrilo, propileno, acroleína, acetoneitrilo y ácido cianhídrico. Los resultados se dan, empleando para ello, la siguiente nomenclatura:

CA concentración final de acrilonitrilo
 CB concentración final de propileno
 CC concentración final de acroleína
 CD concentración final de acetoneitrilo
 CE concentración final de ácido cianhídrico

El cálculo de la composición final en moles por unidad de tiempo, requiere del conocimiento del número total de moles a la salida del reactor, dado que, para una mezcla ideal:

$$n_1 = \frac{C_1 \cdot V_T \cdot R \cdot T}{P}$$

En vista de que n_T es, a su vez, la suma de las moles en la mezcla, y ésta no se conoce aun a estas alturas, se recurre a la siguiente aproximación: En los intervalos de operación, el número de moles totales a la salida del reactor no es muy diferente al número total de moles a la entrada. De hecho, la razón de moles totales a la salida a moles totales iniciales, es prácticamente igual a uno. Para el caso de los datos de diseño preliminar de Petróleos Mexicanos, encontramos que:

$$n_{\text{Salida}} = 2.218.7 \text{ kmol/hr y}$$

$$n_{\text{Entrada}} = 2.099 \text{ kmol/hr}$$

de modo que:

$$\frac{n_{\text{Sal}}}{n_{\text{Ent}}} = \frac{2.218.7}{2.099} = 1.057027156$$

La aproximación empleada consiste en considerar constante esta razón, por lo que el simulador obtiene, para cada corrida, el número de moles totales a la salida como:

$$n_{\text{Salida}} = 1.057027156 \cdot n_{\text{Entrada}}$$

La composición molar del resto de la mezcla se obtiene mediante los balances de átomos de carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno. En el caso de la composición de monóxido y dióxido de carbono, es necesario introducir una suposición más. El balance de átomos de carbono da, por diferencia, el total de moles de monóxido y dióxido de carbono. Para conocer el flujo de cada uno, se ha considerado que la razón entre moles de monóxido y dióxido de carbono es constante para cualesquiera condiciones con que trabaje el simulador. El valor de esta razón se tomó, nuevamente, de los datos proporcionados por Petróleos Mexicanos.

La razón empleada es:

$$\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = 0.7785234$$

D3. Calor

Conocida la composición de la mezcla que sale del reactor, el simulador entra a la sección de balances de energía para el cálculo del calor total producido, el calor empleado en calentamiento de corrientes de reactivos, y el calor total a remover. Esta sección del simulador requiere como datos adicionales los siguientes:

- Temperatura de entrada al reactor, de la corriente de aire, °K
- Temperatura de entrada al reactor de la corriente de propileno, °K
- Temperatura de entrada al reactor de la corriente de amoníaco, °K

Los cálculos se efectúan mediante diferencias de entalpías ideales, conforme a lo planteado en el inciso C de este capítulo. El simulador cuenta con un banco de datos de entalpías de formación estándar y constantes para el cálculo de capacidades caloríficas.

D4. Enfriamiento

La última sección del simulador se ocupa del ciclo de enfriamiento agua-vapor. Los datos que se piden se describen a continuación, en el mismo orden en que el programa simulador los solicita:

- M₂ flash: flujo de agua líquida (kg/hr) que sale por la purga del tanque de refrigerante, al tanque separador (ver figura 7).
- M₂: flujo de agua líquida que sale del tanque de refrigerante a la bomba del mismo, en kg/hr. (figura 7).
- T tanque: temperatura en el tanque de refrigerante, °K.
- T flash: temperatura en el tanque separador, °K.
- T agua rep.: temperatura del agua de reposición, en °K.
- T vapor de alta: temperatura del vapor de alta presión, °K.
- T rp: temperatura a la que se enfrían los gases que salen del reactor, en el post-enfriador.

En esta sección del programa, se resuelven balances de materia y energía en los siguientes equipos, y en el siguiente orden:

1. Tanque separador
2. Balance general del ciclo de enfriamiento
3. Unión de corrientes y post-enfriador
4. Tanque de refrigerante

Como resultado de la solución de los balances, se obtiene la siguiente información:

- Flujo de agua evaporada, "W evap", en kg/hr; se da el resultado dos veces, pues este flujo se calcula de dos maneras diferentes para comprobar que el procedimiento esté en lo correcto.
- Flujo de agua de reposición, "M agua rep", en kg/hr.
- Flujo de la corriente que pasa por el post-enfriador y se recircula al tanque de refrigerante, "MC", en kg/hr.

- Flujo de líquido que entra a los serpentines del reactor, "M0", en kg/hr.
- Flujo de la corriente que se une con la de agua de reposición, "M1", en kg/hr.
- Flujo de agua que sale del tanque a bomba de recirculación, "M2", en kg/hr; este flujo se da como dato.
- Flujo de vapor de alta presión, "Mvap alta", en kg/hr.
- Flujo de vapor de baja presión, "Mvap baja", en kg/hr.
- Flujo de líquido extraído del separador, "M condensado", en kg/hr.

D3. Programa

En este subinciso, se incluye un listado del programa del simulador de la sección de reacción de la planta para la producción de acrilonitrilo con que cuenta Petróleos Mexicanos. El programa fue elaborado en lenguaje BASIC, para la computadora de bolsillo PC-1500 A (SHARP), o TRS-80 PC-2 (RADIO SHACK). El BASIC empleado, permite la utilización del programa en cualquier microcomputadora, e inclusive, en máquinas de mayor capacidad. El listado ha quedado identificado como la figura 8 de este trabajo.

A continuación se presenta un listado de variables del programa simulador. Dado que algunas variables son utilizadas más de una vez para representar diferentes cosas, se separan por punto y coma los distintos significados de cada una de ellas. Estos distintos significados correspondientes a cada variable, se anotan en el orden en que se van presentando en el programa. Las unidades en que se emplea cada variable, se anotan a continuación de su significado. Para facilitar la localización, se han dispuesto las variables en orden alfabético.

- A1: constante A_1 de la ecuación final de balance para el acrilonitrilo, s^{-1} ; primera constante de la ecuación de C_p ideal, cal/(gmol $^{\circ}$ K).
- A1: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; estimación del valor de la función en el intervalo, para el método de Romberg-Euler (concentración de acrilonitrilo), gmol/cm 3 .
- A2: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; estimación del valor de la función en el intervalo, para el método de Romberg-Euler (concentración de propileno), gmol/cm 3 .
- A3: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; estimación del valor de la función en el intervalo, para el método de Romberg-

- Euler (concentración de acroleína), gmol/cm^3 .
- A4: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; estimación del valor de la función en el intervalo, para el método de Romberg-Euler (concentración de acetonitrilo), gmol/cm^3 .
- A5: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; estimación del valor de la función en el intervalo, para el método de Romberg-Euler (concentración de ácido cianhídrico), gmol/cm^3 .
- A6: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} .
- A7: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} .
- AG: flujo de agua de reposición, kg/hr .
- AH: entalpía de la corriente de agua de reposición, kcal/kg .
- AK: K_{ca} de acrilonitrilo, s^{-1} .
- AL: parámetro α (alfa), adimensional.
- AM: peso molecular promedio del aire, g/gmol .
- AN: temperatura del agua de reposición, $^{\circ}\text{K}$.
- AV: volumen molecular de aire para ecuación de Gilliland, cm^3/gmol .
- B: constante B_1 de la ecuación final de balance para acrilonitrilo, s^{-1} ; segunda constante de la ecuación de C_p ideal, $(\text{cal/gmol} \cdot ^{\circ}\text{K}^2)$.
- B1: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; constante B_2 de la ecuación final de balance para propileno, s^{-1} .
- B2: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; constante B_3 de la ecuación final de balance para acroleína, s^{-1} .
- B3: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; constante B_4 de la ecuación final de balance para acetonitrilo, s^{-1} .
- B4: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} ; constante B_5 de la ecuación final de balance para ácido cianhídrico, s^{-1} .
- B5: agrupación de constantes del modelo de fluidización, s^{-1} .
- BN: entalpía de líquido saturado a la temperatura del tanque de refrigerante, kcal/kg .
- BE: K_{ce} de propileno, s^{-1} .
- BN: flujo de la corriente que se une a la del agua de reposición, kg/hr .
- BN: flujo de agua líquida que sale del tanque de refrigerante a la bomba del mismo, kg/hr .
- C: constante C_1 de la ecuación final de balance para acrilonitrilo, s^{-1} ; tercera constante de la ecuación de C_p ideal, $\text{cal}/(\text{gmol} \cdot ^{\circ}\text{K}^3)$.

- CI: constante C_2 de la ecuación final de balance para acroleína, s^{-1} .
 CA: concentración de acrilonitrilo, $gmol/cm^3$.
 CB: concentración de propileno, $gmol/cm^3$.
 CC: concentración de acroleína, $gmol/cm^3$.
 CD: concentración de acetonitrilo, $gmol/cm^3$.
 CE: concentración de ácido cianhídrico, $gmol/cm^3$.
 CA: K_{ca} de acroleína, s^{-1} .
 D: diámetro de burbuja, cm; cuarta constante de la ecuación de C_p ideal, $cal/(gmol \cdot K^4)$.
 DI: constante D_1 de la ecuación final de balance para acetonitrilo, s^{-1} ; entalpía de líquido saturado a la temperatura del tanque de refrigerante, $^{\circ}K$.
 D2: entalpía de vapor saturado a la temperatura del tanque de refrigerante, $^{\circ}K$.
 DA: difusividad de acrilonitrilo en aire, cm^2/s ; tercera constante para acrilonitrilo del método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; valor de la función estimado con la fórmula de Romberg-Euler (concentración de acrilonitrilo), $gmol/cm^3$.
 DB: difusividad de propileno en aire, cm^2/s ; tercera constante para propileno, del método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; valor de la función estimado con la fórmula de Romberg-Euler (concentración de propileno), $gmol/cm^3$.
 DC: difusividad de acroleína en aire, cm^2/s ; tercera constante para acroleína, del método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; valor de la función estimado con la fórmula de Romberg-Euler (concentración de acroleína), $gmol/cm^3$; diferencia de entalpías entre productos y reactivos en el reactor, cal/hr , $kcal/hr$.
 DD: difusividad de acetonitrilo en aire, cm^2/s ; tercera constante para acetonitrilo, del método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; valor de la función estimado con la fórmula de Romberg-Euler (concentración de acetonitrilo), $gmol/cm^3$.
 DE: difusividad de ácido cianhídrico en aire, cm^2/s ; tercera constante para ácido cianhídrico, del método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; valor de la función estimado con la fórmula de Romberg-Euler (concentración de ácido cianhídrico), $gmol/cm^3$.

- DK: K_{ca} de acetonitrilo, s^{-1} .
- DX: incremento dado en el método de Runberg-Euler, cm.
- DZ: tamaño del intervalo Δt , cm; entalpía acumulada de reactivos, cal/hr; calor cedido para calentamiento de reactivos, cal/hr y kcal/hr.
- E1: constante E_1 de la ecuación final de balance para ácido cianhídrico, s^{-1} .
- E2: valor de la diferencia entre el último valor estimado de la función y el valor calculado con la fórmula de Runberg-Euler (concentración de propileno), $gmol/cm^3$.
- E3: valor de la diferencia entre el último valor estimado de la función y el valor calculado con la fórmula de Runberg-Euler (concentración de acroleína), $gmol/cm^3$.
- E4: valor de la diferencia entre el último valor estimado de la función y el valor calculado con la fórmula de Runberg-Euler (concentración de acetonitrilo), $gmol/cm^3$.
- E5: valor de la diferencia entre el último valor estimado de la función y el valor calculado con la fórmula de Runberg-Euler (concentración de ácido cianhídrico), $gmol/cm^3$.
- EF: fracción ϕ , adimensional.
- EK: K_{ca} de ácido cianhídrico, s^{-1} .
- EM: fracción ϕ_{mf} , adimensional.
- F1: ecuación diferencial para acrilonitrilo, explícita en incremento de concentración (dC_A), $gmol/cm^4$.
- F2: ecuación diferencial para propileno, explícita en incremento de concentración (dC_B), $gmol/cm^4$.
- F3: ecuación diferencial para acroleína, explícita en incremento de concentración (dC_C), $gmol/cm^4$.
- F4: ecuación diferencial para acetonitrilo, explícita en incremento de concentración (dC_D), $gmol/cm^4$.
- F5: ecuación diferencial para ácido cianhídrico, explícita en incremento de concentración (dC_E), $gmol/cm^4$.
- G: aceleración debida a la gravedad, cm/s^2 .
- GB: coeficiente γ_b , adimensional.
- GC: coeficiente γ_c , adimensional.
- GE: coeficiente γ_e , adimensional.

- H: altura de lecho fluidizado, cm; diferencia de entalpía entre T1 y T en subrutina, cal/gmol; entalpía por unidad de tiempo, cal/hr.
- H0: altura del lecho fijo, cm; entalpía acumulada de productos, cal/hr.
- HA: entalpía de la corriente de purga del tanque de refrigerante, kcal/kg.
- HB: entalpía del vapor de baja presión, kcal/kg.
- HC: entalpía de la corriente líquida que regresa al tanque de refrigerante, kcal/kg.
- HE: entalpía de vapor saturado a la temperatura del tanque de refrigerante, kcal/kg.
- HL: entalpía de líquido saturado en subrutina, BTU/lb y kcal/kg.
- HO: entalpía de la corriente líquida que sale del tanque separador, kcal/kg.
- HV: entalpía de la corriente de vapor de alta presión, kcal/kg.
- I: contador en la sección de balance de energía, adimensional.
- IA: concentración inicial de acrilonitrilo por intervalo, para el método de Romberg-Euler, gmol/cm³.
- IB: concentración inicial de propileno por intervalo, para el método de Romberg-Euler, gmol/cm³.
- IC: concentración inicial de acroleína por intervalo, para el método de Romberg-Euler, gmol/cm³.
- ID: concentración inicial de acetonitrilo, por intervalo, para el método de Romberg-Euler, gmol/cm³.
- IE: concentración inicial de ácido cianhídrico por intervalo, para el método de Romberg-Euler, gmol/cm³.
- K: contador en el método de Romberg-Euler, adimensional.
- K0: constante cinética de la reacción propileno \rightarrow acroleína, s⁻¹.
- K1: constante cinética de la reacción propileno \rightarrow acrilonitrilo, s⁻¹.
- K2: constante cinética de la reacción propileno \rightarrow acetonitrilo, s⁻¹.
- K3: constante cinética de la reacción propileno \rightarrow monóxido y dióxido de carbono, s⁻¹.
- K4: constante cinética de la reacción acroleína \rightarrow acrilonitrilo, s⁻¹.
- K5: constante cinética de la reacción acrilonitrilo \rightarrow óxidos de carbono, s⁻¹.
- K6: constante cinética de la reacción acetonitrilo \rightarrow óxidos de carbono, s⁻¹.

- K7: constante cinética de la reacción acetonitrilo \rightarrow ácido de carbamo, s^{-1} .
 K8: constante cinética de la reacción propileno \rightarrow ácido cianhídrico, s^{-1} .
 K9: constante cinética de la reacción ácido cianhídrico \rightarrow ácido de carbamo, s^{-1} .
 KA: K_{bc} de acrilonitrilo, s^{-1} .
 KB: K_{bc} de propileno, s^{-1} .
 KC: K_{bc} de acroleína, s^{-1} .
 KD: K_{bc} de acetonitrilo, s^{-1} .
 KE: K_{bc} de ácido cianhídrico, s^{-1} .
 MA: peso molecular de acrilonitrilo, g/gmol; primera constante para acrilonitrilo en el método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; primera evaluación de la función en el intervalo, para el método de Runberg-Euler (concentración de acrilonitrilo) $gmol/cm^3$; flujo de la carga del tanque de refrigerante, kg/hr.
 MB: peso molecular de propileno, g/gmol; primera constante para propileno en el método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; primera evaluación de la función en el intervalo, para el método de Runberg-Euler (concentración de propileno), $gmol/cm^3$; flujo de vapor de baja presión, kg/hr.
 MC: peso molecular de la acroleína, g/gmol; primera constante para acroleína en el método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; primera evaluación de la función en el intervalo, para el método de Runberg-Euler (concentración de acroleína), $gmol/cm^3$; flujo de la corriente líquida que regresa al tanque de refrigerante, kg/hr.
 MD: peso molecular del acetonitrilo, g/gmol; primera constante para acetonitrilo en el método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; primera evaluación de la función en el intervalo, para el método de Runberg-Euler (concentración de acetonitrilo), $gmol/cm^3$; flujo de la corriente mezcla líquido-vapor que regresa al tanque de refrigerante, kg/hr.
 ME: peso molecular de ácido cianhídrico, g/gmol; primera constante para ácido cianhídrico en el método de Runge-Kutta de tres constantes, $gmol/cm^3$; primera evaluación de la función en el intervalo, para el

- método de Romberg-Euler (concentración de ácido cianhídrico), gmol/cm^3 .
- MD: flujo de la corriente líquida que sale del tanque separador, kg/hr .
- MV: flujo de vapor de alta presión, kg/hr .
- N: indicador para seleccionar la forma de obtener las difusividades, adimensional.
- NO: indicador para seleccionar la forma de obtener las constantes cinéticas, adimensional; contador en el método de Romberg-Euler, adimensional.
- NI: indicador para seleccionar el método numérico, adimensional; contador de intervalos en el método de Runge-Kutta, adimensional; contador de intervalos en el método de Romberg-Euler, adimensional.
- N(): flujos de las distintas especies químicas consideradas en el reactor, gmol/hr .
- NT: número total de moles a la entrada del reactor, gmol/hr .
- P: presión absoluta en el reactor, atm.
- PW: cantidad de refrigerante (agua) evaporado por el reactor, kg/hr .
- Q: calor total a remover en el reactor, kcal/hr .
- QP: calor intercambiado en el post-enfriador, cal/hr y kcal/hr .
- R: constante universal de los gases, $\text{cal}/(\text{gmol} \cdot \text{K})$.
- R1: variable de paso, utilizada en el método de Romberg-Euler, para asignar valores de la concentración de acrilonitrilo, gmol/cm^3 .
- R2: variable de paso, utilizada en el método de Romberg-Euler, para asignar valores de la concentración de propileno, gmol/cm^3 .
- R3: variable de paso, utilizada en el método de Romberg-Euler, para asignar valores de la concentración de acroleína, gmol/cm^3 .
- R4: variable de paso, utilizada en el método de Romberg-Euler, para asignar valores de la concentración de acetronitrilo, gmol/cm^3 .
- R5: variable de paso, utilizada en el método de Romberg-Euler, para asignar valores de la concentración de ácido cianhídrico, gmol/cm^3 .
- S1: variable de paso en el método de Romberg-Euler, acrilonitrilo, gmol/cm^3 .
- S2: variable de paso en el método de Romberg-Euler, propileno, gmol/cm^3 .
- S3: variable de paso en el método de Romberg-Euler, acroleína, gmol/cm^3 .
- S4: variable de paso en el método de Romberg-Euler, acetronitrilo, gmol/cm^3 .

- S5: variable de paso en el método de Romberg-Euler. Seido cianhídrico, gmol/cm^3 .
 T: temperatura del reactor, °K; temperatura final en la subrutina de cálculo de cambios de entalpía, °K.
 T1: estimación del valor de la función en el método de Romberg-Euler (acrilonitrilo), gmol/cm^3 ; temperatura inicial en la subrutina de cálculo de cambios de entalpía, °K; temperatura de entrada al reactor, para aire, °K; temperatura de entrada al reactor para la corriente de propileno, °K; temperatura de entrada al reactor para la corriente de amoníaco, °K.
 T2: estimación del valor de la función en el método de Romberg-Euler (propileno), gmol/cm^3 .
 T3: estimación del valor de la función en el método de Romberg-Euler (acroleína), gmol/cm^3 .
 T4: estimación del valor de la función en el método de Romberg-Euler (acetonitrilo), gmol/cm^3 .
 T5: estimación del valor de la función en el método de Romberg-Euler (Seido cianhídrico), gmol/cm^3 .
 TC: temperatura de la corriente líquida que regresa al tanque de refrigerante, °K.
 TF: temperatura del tanque separador, °K.
 TL: temperatura de líquido saturado en la subrutina, °K y °F.
 TB: tiempo de contacto, θ_b , de las burbujas en el reactor, s; temperatura a la que se enfrían los gases que salen del reactor, en el post-enfriador, °K.
 TS: temperatura de vapor saturado en subrutina de cálculo de entalpías, °K y °F; temperatura de vapor sobrecalentado en subrutina de cálculo de entalpías, °K y °F.
 TT: temperatura del tanque de refrigerante, °K.
 UG: velocidad del gas en el reactor, cm/s .
 UB: velocidad del gas en las burbujas, cm/s .
 UM: velocidad mínima de fluidización, u_{mf} , cm/s .
 VA: volumen molecular para acrilonitrilo, cm^3/gmol ; segunda constante para acrilonitrilo en el método de Runge-Kutta, gmol/cm^3 ; evaluación de la función en el intervalo para el método de Romberg-Euler (acri-

- lonitrilo), gmol/cm^3 ; temperatura del vapor de alta presión, °K.
- VB: volumen molecular de propileno, cm^3/gmol ; segunda constante para propileno en el método de Runge-Kutta, gmol/cm^3 ; evaluación de la función en el intervalo, para el método de Runberg-Euler (propileno), gmol/cm^3 .
- VC: volumen molecular de acroleína, cm^3/gmol ; segunda constante para acroleína en el método de Runge-Kutta, gmol/cm^3 ; evaluación de la función en el intervalo, para el método de Runberg-Euler (acroleína), gmol/cm^3 .
- VD: volumen molecular de acetonitrilo, cm^3/gmol ; segunda constante para acetonitrilo en el método de Runge-Kutta, gmol/cm^3 ; evaluación de la función en el intervalo para el método de Runberg-Euler (acetonitrilo), gmol/cm^3 .
- VE: volumen molecular de ácido cianhídrico, cm^3/gmol ; segunda constante para ácido cianhídrico en el método de Runge-Kutta, gmol/cm^3 ; evaluación de la función en el intervalo, para el método de Runberg-Euler (ácido cianhídrico), gmol/cm^3 .
- WI: valor de la diferencia entre el último valor estimado de la función y el valor calculado con la fórmula de Runberg-Euler (concentración de acrilonitrilo), gmol/cm^3 .
- WF: cantidad de refrigerante (agua) evaporado por el reactor, kg/hr.
- Z: calor estándar de formación en cal/gmol.
- ZA: concentración de acrilonitrilo en la subrutina de evaluación de funciones, gmol/cm^3 .
- ZB: concentración de propileno en la subrutina de evaluación de funciones, gmol/cm^3 .
- ZC: concentración de acroleína en la subrutina de evaluación de funciones, gmol/cm^3 .
- ZD: concentración de acetonitrilo en la subrutina de evaluación de funciones, gmol/cm^3 .
- ZE: concentración de ácido cianhídrico en la subrutina de evaluación de funciones, gmol/cm^3 .
- ZZ: altura acumulada en cada intervalo del método numérico (ZZ=DZ*W1), cm; agrupación de factores para pasar de concentración a flujo molar, según modelo ideal, cm^3/hr .

Listado del programa

```

1: "A" CLEAR :
PRINT "Rapsodi
a 11"
5: DIM N(30)
10: REM CONSTANTES
20: G=980: AM=29: MA
=53: MB=42: MC=5
6: MD=41: ME=27:
AU=29: S: UA=60.
5: UB=66.6: UC=6
6.6
30: UD=53.7: UE=31.
5: R=1.985
40: REM DATOS
50: INPUT "T(°K)?"
"; T, "P(Atm)?"
"; P
60: INPUT "gama b
?" ; GB, "ca?" ;
; EM, "um(cm/s)
?" ; UM, "db(cm)
?" ; D
70: INPUT "alfa?"
; AL, "ua(cm/s)?"
; UB, "MB(cm)?"
; MB, "e?" ; EF
; "da(cm)?" ; D2
72: PRINT "AIRE:"
INPUT "vel(120(
smo)/hr)?" ; N(
1), "D2?" ; N(4)
; "M2?" ; N(15)
74: PRINT "PROP:"
INPUT "C3H8?"
; N(2), "C3H8?"
; N(16)
76: PRINT "AMONIAO
0": INPUT "M3?"
; N(3), "M20?"
; N(17)
78: NT=N(1)+N(2)+N
(3)+N(4)+N(15)
+N(16)+N(17)
80: CB=N(2)*P/(NT*
82.06*RT)
90: REM OPCIONES
100: INPUT "Dob dad
a-1, calc.-2?"
; N, "ka dadas-1
, calc.-2?" ; N8
110: PRINT "Ecoger
metodo numeric
o"
120: INPUT "RK3-1, R
E-2?" ; N1
130: REM DIFUSIADA
DES
140: IF N=2 THEN 170
150: INPUT "DA(cm2/
s)?" ; DA, "DB?"
; DB, "DC?" ; DC
; "DD?" ; DD, "DE
?" ; DE: GOTO 22
0
160: REM EC. GILLILA
NO
170: DA=1.38E-3*RT
^3*(1/AM+1/MA)
*E3)/(P*1.013
E5*(AU^33+UA^
33)^2*E-4)
180: DB=1.38E-3*RT
^3*(1/AM+1/MB)
*E3)/(P*1.013
E5*(AU^33+UB^
33)^2*E-4)
190: DC=1.38E-3*RT
^3*(1/AM+1/MC)
*E3)/(P*1.013
E5*(AU^33+UC^
33)^2*E-4)
200: DD=1.38E-3*RT
^3*(1/AM+1/MD)
*E3)/(P*1.013
E5*(AU^33+UD^
33)^2*E-4)
210: DE=1.38E-3*RT
^3*(1/AM+1/ME)
*E3)/(P*1.013
E5*(AU^33+UE^
33)^2*E-4)
220: REM CONSTANTES
CINETICAS
230: IF N8=2 THEN 27
0
240: INPUT "K1(1/s)
?" ; K1, "Kprima
?" ; K8, "k2?" ;
; K2, "k3?" ; K3,
; k4?" ; K4
250: INPUT "k5?" ; K
5, "k6?" ; K6, "k
7?" ; K7, "k8?"
; K8, "k9?" ; K9
260: GOTO 300
270: K1=739890*EXP
(-21000/(RT))
; K8=4.0186E9*
EXP(-30000/(R
*T))
280: K2=944*EXP(-1
5000/(RT)) ; K3
=5.4264E10*EXP
(-40000/(RT))
290: K4=2.018106155
E25*EXP(-8204
1/(RT)) ; K5=.1
45 ; K6=0 ; K7=.07
2 ; K8=.071 ; K9=0
300: REM CALCULO DE
PARAMETROS
310: REM PARAMETROS
GENERALES
320: GE=(1-EM)*((30
UM/EM)/(711*
(G*UD)-UM/EM)+A
L)
330: UB=UE-UM+.711*
T(G*UD) ; GE=(UB-
UM)/UB
340: GE=(1-EM)*((1-G
E)/GE-(GB+GC)
350: REM PARAMETROS
PARTICULARES
360: KA=4.5*UM/D+.5
85*G^-.25*DA/(
D^1.25) ; KB=4.5
*UM/D+.5.85*G^-.
25*DD/(D^1.25
)
370: KC=4.5*UM/D+.5
85*G^-.25*DC/(
D^1.25) ; KD=4.5
*UM/D+.5.85*G^-.
25*DD/(D^1.25
)
380: KE=4.5*UM/D+.5
85*G^-.25*DE/(
D^1.25) ; AK=6.7
8*J(EM*DA*UB/D
^3)
390: BK=6.70*J(EM*D
B*UB/D^3) ; CK=6
.70*J(EM*DC*UB
/D^3)
400: DK=6.70*J(EM*D
D*UB/D^3) ; EK=6
.70*J(EM*DD*UB
/D^3)
410: REM CONSTANTES
DEL SISTEMA
420: A1=BK/(GE*(K1+
K8+K3+K2+K8)+B
K) ; A2=KB/(KB+G
C*(K1+K8+K3+K2
+K8)+BK*(1-A1)

```

```

430: A3=CK/(CK+GE*(
K4+K6)):A4=GE*(
KB*A1)/(CK+GE*(
K4+K6))
440: B1=(GE*(K1+A1)+G
EK4+A4)/(GE*(K
5+AK):B2=GE*(K4
+A2)/(GE*(K5+AK)
450: B3=AK/(GE*(K5+A
K):B4=KC/(KC+G
C*(K4+K6)+CK*(
1-A3))
460: A5=KA/(KA+AK*(
1-B3))+GC*(K5):A
6=(GC*(K4+B4)+AK
*B2+B4)/(AK*(1
-B3)+KA+GC*(K5)
470: B5=(CK*(A4+GC*(K
5)/(KC+GC*(K4+
K6)+CK*(1-A3))
480: A7=A2*(K1+GC+G
C*(K4+B5)+AK*(B1
+B2+B5))/(AK*(
1-B3)+KA+GC*(K5)
490: A=KA*A5-GB*(K5-
KA):B=GB*(K1+KA*
A7):C=GB*(K4+KA*
A6)
500: B1=KB*(A2-KB-GB
*(K1+KB+K2+K3+
K6):B2=GB*(KB+K
C*B5+A2):C1=KC*(
B4-KC-GB*(K4+K
6)
510: A3=DK/(DK+GE*(K
7):A4=GE*(K2+A1
)/(DK+GE*(K7)
520: B3=KD/(GC*(K7+K
D+DK*(1-A3)):B
4=(GC*(K2+A2+DK
*(A2+A4)/(GC*(K7
+KD+DK*(1-A3))
530: A5=EK/(EK+GE*(K
9):A6=GE*(KB*A1
)/(EK+GE*(K9)
540: B5=KE/(GC*(K9+K
E+EK*(1-A5)):A
7=(GC*(KB*A2+EK
*(A6+A2))/(GC*(K9
+KE+EK*(1-A5))
550: D1=GB*(K7+KD*(1
-B3):B3=GB*(K2+
KD*B4):B4=GB*(K8
+KE*A7):E1=GB*(K
9+KB*(1-B5)
560: REM ALTURA DEL
LECHO
570: H=UB*(H*(1-EF)
)/(1-EM)*(211
*(G*D)):TR=H
/UB:PRINT "H="
":TR:PRINT "H="
":H
580: REM METODO NUM
ERICO
590: IF N1=2 THEN G0
0
600: REM RUNGE-KUTT
A 3
605: N1=0
610: N1=N1+1:WAIT 5
0
620: PRINT "Intervalo
to no.":N1
630: WAIT
640: ZA=CA:ZB=CB:ZC
=CC:ZD=CD:ZE=C
E
650: GOSUB 3000
660: MA=F1*DZ:MB=F2
*DZ:MC=F3*DZ:MD
=F4*DZ:ME=F5*
DZ
670: ZA=CA+MA/2:ZB=
CB+MB/2:ZC=CC+
MC/2:ZD=CD+MD/
2:ZE=CE+ME/2
680: GOSUB 3000
690: VA=F1*DZ:VB=F2
*DZ:VC=F3*DZ:VD
=F4*DZ:VE=F5*
DZ
700: ZA=CA+MA:ZB=CB
+MB:ZC=CC+MC:Z
D=CD+MD:ZE=CE+
ME
710: GOSUB 3000
720: DA=F1*DZ:DB=F2
*DZ:DC=F3*DZ:D
D=F4*DZ:DE=F5*
DZ
730: CA=CA+(MA+2*VA
+DA)/4:CB=CB+(
MB+2*VB+DB)/4:
CC=CC+(MC+2*VC
+DC)/4
740: CD=CD+(MD+2*VD
+DD)/4:CE=CE+(
ME+2*VE+DE)/4
745: WAIT 10
750: PRINT "CA=":CA
:PRINT "CB=":C
B
760: PRINT "CC=":CC
:PRINT "CD=":C
D
770: Z2=Z2*Z1:PRINT
"CE=":CE:PRINT
"Altura=":Z2
780: IF Z2<0 THEN G1
0
790: GOTO 1500
800: REM ROMBERG-EU
LER 2
805: N1=0
810: N=0:IA=CA:IB=C
B:IC=CC:ID=CD:
IE=CE
820: N1=N1+1:WAIT 5
0
825: PRINT "Intervalo
to no.":N1
840: ZA=CA:ZB=CB:ZC
=CC:ZD=CD:ZE=C
E
850: GOSUB 3000
860: MA=CA+F1*DZ:MB
=CB+F2*DZ:MC=C
D+F3*DZ:MD=CD+
F4*DZ:ME=CE+F5
*DZ
870: FOR N=1 TO 2
880: GOSUB 3100
890: GOSUB 3300
900: IF N=2 THEN G40
910: MA=VA:MB=VB:MC
=VC:MD=VD:ME=V
E
920: T1=DA:T2=DB:T3
=DC:T4=DD:T5=D
E
930: NEXT N
940: GOSUB 3400
950: A1=DA:A2=DB:A3
=DC:A4=DD:A5=D
E
960: N=3:MA=VA:MB=V
B:MC=VC:MD=VD:
ME=VE
970: GOSUB 3100
980: GOSUB 3300
990: GOSUB 3400
1000: IF ABS(1-DA
/A1)>1E-4
THEN 1050
1010: IF ABS(1-DB
/A2)>1E-4
THEN 1050
1020: IF ABS(1-DD
/A3)>1E-4
THEN 1050

```

```

1030: IF ABS (1-DD
/A4)>1E-4
THEN 1050
1040: IF ABS (1-DE
/A5)>1E-4
THEN 1000
1050: M1=ABS (1-DA
/A1)
1051: E2=ABS (1-DB
/A2)
1052: E3=ABS (1-DC
/A3)
1053: E4=ABS (1-DD
/A4)
1054: E5=ABS (1-DE
/A5)
1060: PRINT "Err1="
;M1;PRINT "
Err2=";E2;
PRINT "Err3="
;E3
1070: PRINT "Err4="
;E4;PRINT "
Err5=";E5
1080: CA=DA;CB=DB;
CC=DC;CD=DD;
CE=DE
1090: Z2=Z2+DZ: IF
Z2>HTHEN 150
0
1095: WAIT 10
1095: PRINT "CA=";
CA;PRINT "CB
=";CB
1096: PRINT "CC=";
CC;PRINT "CD
=";CD;PRINT
"CE=";CE
1097: PRINT "A1ur
a=";Z2
1100: GOTO 810
1110: CA=UA;CB=UB;
CC=UC;CD=UD;
CE=UE
1120: Z2=Z2+DZ: IF
Z2>HTHEN 150
0
1123: WAIT 10
1125: PRINT "CA=";
CA;PRINT "CB
=";CB
1126: PRINT "CC=";
CC;PRINT "CD
=";CD;PRINT
"CE=";CE
1127: PRINT "A1ur
a=";Z2
1130: GOTO 810
1500: REM RESULTAD
OS
1505: BEEP 5: WAIT
1510: PRINT "Result
ados"
1520: PRINT "CA=";
CA;PRINT "CB
=";CB
1530: PRINT "CC=";
CC;PRINT "CD
=";CD;PRINT
"CE=";CE
1540: PRINT "A1ur
a=";Z2
1550: Z2=INT(1.0570
27156*02.06*
T/P)
1560: N(5)=CATZ2
1561: N(6)=CD*Z2
1562: N(7)=CE*Z2
1563: N(8)=CC*Z2
1564: N(11)=CB*Z2
1570: PRINT "no1A="
;N(5);PRINT
"no1B=";N(11
);PRINT "no1
C=";N(8)
1580: PRINT "no1D="
;N(6);PRINT
"no1E=";N(7)
1590: N(10)=3*N(2)
-(3*N(5)+2*N
(6)+N(7)+3*N
(11)+3*N(8))
1600: N(9)=N(18)*
4377358;N(18
)=N(18)/1.77
85234
1605: PRINT "no1CO
=";N(9);
PRINT "no1CO
2=";N(10)
1610: N(12)=N(3)-(
N(5)+N(6)+N(
7));PRINT "n
o1NH3=";N(12
)
1615: N(13)=(3*N(3
)+2*(N(1)+N(
17))+6*N(2))
1617: N(13)=(N(13)
-(3*N(5)+3*N
(6)+N(7)+4*N
(8)+6*N(11)+
3*N(12)))/2
1620: PRINT "no1H2
0=";N(13)
1625: N(14)=(2*N(
4)+N(1)+N(17
))-(N(13)+N(
8)+N(9)+2*N(
18))/2
PRINT "no1O2
=";N(14)
1627: N(21)=N(13);
N(22)=N(11);
N(23)=N(12);
N(24)=N(14)
1628: N(25)=N(5)-N
(26)=N(6);N(
27)=N(7);N(2
8)=N(8)
1629: N(29)=N(9);N
(30)=N(10)
1630: REM B.ENERGI
A
1635: PRINT "Hrec
";DZ=B;T1=29
0
1637: N(1)=N(1)+N(
17)
1640: FOR I=110-4
1645: READ A, B, C, D
GOSUB 3500
1650: READ Z: M=N(1
)*(M+Z)
1655: DZ=DZ+M
1660: NEXT I
1665: PRINT "Hprod
";M0=0
1670: N(19)=N(1);N
(1)=N(13)
1671: N(13)=N(2);N
(2)=N(11)
1672: N(11)=N(3);N
(3)=N(12)
1673: N(12)=N(4);N
(4)=N(14)
1675: RESTORE FOR
I=110-10
1680: READ A, B, C, D
GOSUB 3500
1685: READ Z: M=N(1
)*(M+Z)
1690: M0=M0+M
1695: NEXT I
1700: DC=(M0-DZ)*1
E-3;PRINT "M
0-Mr=";DC
1705: INPUT "Ta? "
;T1:DZ=0
1710: N(2)=N(12);N
(3)=N(15);N(
1)=N(19)-N(1
7)

```

```

1711: N(4)=N(13):M
(5)=N(16)
1712: N(6)=N(11):M
(7)=N(17)
1715: FOR J=1 TO 3
1720: READ A, B, C, D
: GOSUB 3500
1725: M=H*N(1):OZ=
OZ+H
1730: NEXT J
1735: INPUT "Tp? "
:TI
1740: FOR J=4 TO 5
1745: READ A, B, C, D
: GOSUB 3500
1750: M=H*N(1):OZ=
OZ+H
1755: NEXT J
1760: INPUT "Tn? "
:TI
1765: FOR J=6 TO 7
1770: READ A, B, C, D
: GOSUB 3500
1775: M=H*N(1):OZ=
OZ+H
1780: NEXT J
1782: OZ=OZ*IE-3
1785: PRINT "Hcal="
:OZ
1790: O=DC+OZ:
PRINT "Qtot="
:O
1795: DATA 7.701, 4
.595E-4, 2.52
1E-6, -.859E-
9, -57790, 80
6, 5.602E-2, -
2.771E-5, 5.2
66E-9
1800: DATA 4879, 6.
524, 5.692E-3
.4.078E-6, -2
.03E-9, -1096
0
1805: DATA 6.713, -
.079E-6, 4.17
E-6, -.2.544E-
9, 0
1810: DATA 2.554, 5
.273E-2, -3.7
39E-5, 1.099E
-6, 44221, 4.8
92, 2.857E-2,
-1.073E-5, .7
65E-9
1815: DATA 19010, 5
.222, 1.448E-
2, -1.185E-5,
4.336E-9, 311
00, 2.059, 5.0
29E-2, -2.557
E-5
1820: DATA 4.552E-
9, -20500, 7.3
73, -.307E-2,
0.662E-6, -3
.037E-9, -2041
6, 4.728, 1.75
4E-2
1825: DATA -1.338E
-5, 4.097E-9,
-94052, 7.701
.4.595E-4, 2.
521E-6, -.859
E-9, 6.713, -.
879E-6
1830: DATA 4.17E-6
, -2.544E-9, 7
.44, -.374E-2
.6.4E-6, -2.7
9E-9, 886, 5.
602E-2, -2.77
1E-5
1835: DATA 5.266E-
9, -1.009, 7.3
15E-2, -3.700
E-5, 7.678E-9
.6.524, 5.692
E-3, 4.078E-6
1840: DATA -2.83E-
9, 7.701, 4.59
5E-4, 2.521E-
6, -.859E-9
1850: REM CICLO AG
UA UAPOR
1860: INPUT "Ma(kg
/hr) flash? "
:MA, MB?? "
BN, "Ttanque(
ok)? ", TI, T
flash? ", TF
1870: INPUT "Tagua
vap.?", AR,
Tuapor alta?
:UA, "Tc? "
:TC, "Trp? ",
TR
1880: RESTORE :FOR
J=21 TO 30:TI
=TR
1890: READ A, B, C, D
:GOSUB 3500
1900: READ Z:M=N(1
)TH
1910: OP=OP+H
1920: NEXT J
1922: A=-1.009, 0=7
.315E-2: C=-3
.709E-5: D=7.
678E-9:GOSUB
3500
1924: M=N(16)TH:OP
=OP+H
1926: A=7.44, B=-3
.24E-2: C=6.4E
-6: D=-2.79E-
9:GOSUB 3500
1928: M=N(15)TH:OP
=OP+H
1930: OP=OP*IE-3:
PRINT "Ope="
:OP
1940: TL=TT:GOSUB
3000
1945: MA=HL
1950: TS=TF:GOSUB
3700
1955: MB=HS
1960: TL=TF:GOSUB
3000
1965: MD=HL
1970: MD=MA*(MA-HB
)^(MO-HB)
1980: MB=MA-MD
1990: TL=AR:GOSUB
3000
1995: AH=HL
2000: TS=UA:GOSUB
3000
2005: MV=HS
2010: MU=(MB*(MB-A
H)+MO*(MO-AH
)-OP+D)/(AH-
MU)
2020: AG=MU+MB+MO
2030: TL=TT:GOSUB
3000
2035: BH=HL
2040: TL=TC:GOSUB
3000
2045: MC=HL
2050: BH=(AG*(HC-A
H)-OP)/(BH-H
C)
2060: MC=BM+AG
2070: TS=TT:GOSUB
3700
2075: ME=HS
2080: TS=TT:GOSUB
3700

```

```

2002: D2=HS
2004: TL=TT:GOSUB
      3000
2006: D1=HL
2008: MP=(D-MU*CH
      U-HE)/(D2-D
      1):PRINT "Me
      vap=";MP
2009: MD=MU+MA+BN-
      MC
2010: PW=(MATHA+BN
      *BN+MU*ME-D1
      *MD-HC*MC)/(
      D2-D1):PRINT
      "Mvap=";PW
2110: PRINT "Masua
      rep=";AG
2115: PRINT "M C="
      ;MC
2120: PRINT "M D="
      ;MD
2130: PRINT "M B1="
      ;BM
2140: PRINT "M B2="
      ;BN
2150: PRINT "Mvap
      a1ta=";MU
2160: PRINT "Mvap
      baja=";MB
2170: PRINT "Mcond
      ensado=";MO
2180: END
3000: REM SUBROUTIN
      AS
3005: REM Evaluaci
      on de funcio
      nes
3010: F1=(A*ZA+B*Z
      B+C*ZC)/UB:F
      2=B1*ZB/UB:F
      3=(B2*ZB+C1*
      ZC)/UB
3020: F4=(B3*ZB-D1
      *ZD)/UB:F5=(
      B4*ZB-E1*ZE)
      /UB
3030: RETURN
3090: REM Subruti
      na de R-E
3100: ZA=IA:ZB=IB:
      ZC=IC:ZD=ID:
      ZE=IE
3110: DX=DZ/(2^N)
3120: GOSUB 3000
3130: UA=ZA+F1*DX:
      UB=ZB+F2*DX:
      UC=ZC+F3*DX:
      UD=ZD+F4*DX:
      UE=ZE+F5*DX

```

```

3140: FOR K=1TO (2
      ^N-1)
3150: ZA=UA:ZB=UB:
      ZC=UC:ZD=UD:
      ZE=UE
3160: GOSUB 3000
3170: UA=ZA+F1*DX:
      UB=ZB+F2*DX:
      UC=ZC+F3*DX:
      UD=ZD+F4*DX:
      UE=ZE+F5*DX
3180: NEXT K
3190: RETURN
3200: R1=1/(2^NB-1
      )*(R1-S1)
3202: R2=1/(2^NB-1
      )*(R2-S2)
3204: R3=1/(2^NB-1
      )*(R3-S3)
3206: R4=1/(2^NB-1
      )*(R4-S4)
3208: R5=1/(2^NB-1
      )*(R5-S5)
3220: OA=S1-R1:OB=
      S2-R2:OC=S3-
      R3:OD=S4-R4:
      OE=S5-R5
3230: RETURN
3300: IF ABS (1-MA
      /UA)>IE-4
      THEN 3350
3310: IF ABS (1-MB
      /UB)>IE-4
      THEN 3350
3320: IF ABS (1-MC
      /UC)>IE-4
      THEN 3350
3330: IF ABS (1-MD
      /UD)>IE-4
      THEN 3350
3340: IF ABS (1-ME
      /UE)>IE-4
      THEN 1110
3350: R1=MA:R2=MB:
      R3=MC:R4=MD:
      R5=ME
3355: S1=UA:S2=UB:
      S3=UC:S4=UD:
      S5=UE
3360: NB=1:GOSUB 3
      200
3370: RETURN
3400: IF ABS (1-T1
      /OA)>IE-4
      THEN 3450
3410: IF ABS (1-T2
      /OB)>IE-4
      THEN 3450

```

```

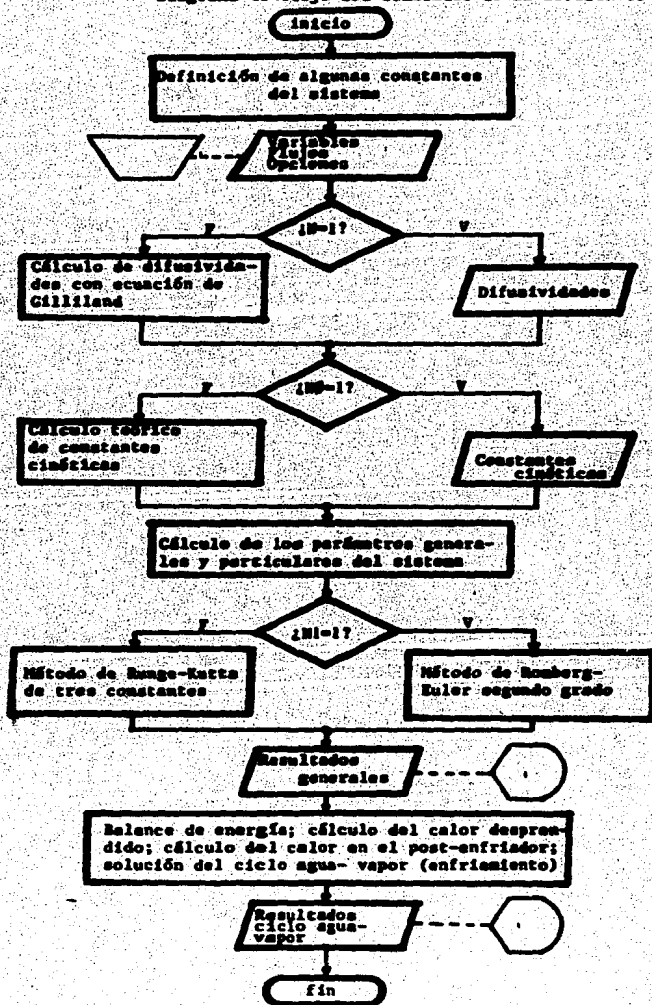
3420: IF ABS (1+T3
      /OC)>IE-4
      THEN 3450
3430: IF ABS (1-T4
      /OD)>IE-4
      THEN 3450
3440: IF ABS (1-T5
      /OE)>IE-4
      THEN 1000
3450: R1=T1:R2=T2:
      R3=T3:R4=T4:
      R5=T5
3455: S1=OA:S2=OB:
      S3=OC:S4=OD:
      S5=OE
3460: T1=OA:T2=OB:
      T3=OC:T4=OD:
      T5=OE
3470: GOSUB 3200
3480: RETURN
3500: H=A*(T-T1)+(
      B/2)*T^2-T1
      ^2)+(C/3)*T^
      3-T1^3)+(D/
      4)*T^4-T1^4
3510: RETURN
3600: TS=(TS-273.1
      5)*1.8+32
3610: MS=573.04252
      23+1.4994623
      67*TS+3.4679
      79664E-4*TS^
      2
3620: MS=MS-2.2798
      40230E-6*TS^
      3+1.41656570
      6E-9*TS^4
3630: MS=MS*.252/
      4536
3640: RETURN
3700: TS=(TS-273.1
      5)*1.8+32
3710: MS=1117.9449
      77-.41781159
      94*TS+.5.1190
      40846E-3*TS^
      2
3720: MS=MS-.1.5345
      75839E-5*TS^
      3+2.10500865
      E-8*TS^4
3725: MS=MS-1.2307
      90145E-11*TS
      ^5

```

```
3730: HL=HL+252/,
      4536
3740: RETURN
3800: TL=(TL-273.1
      5)*1.8+32
3810: HL=HL-51.87915
      336+1: 388753
      888*TL-1.871
      888597E-3*TL
      ^2
3820: HL=HL+5.6585
      21382E-6*TL^4
      3-8.17491283
      4E-9*TL^4
3825: HL=HL+5.1262
      58659E-12*TL
      ^5
3830: HL=HL+252/,
      4536
3840: RETURN
```

En seguida, se presenta un diagrama de flujo del programa aquí listado (figura 9).

FIGURA 9
Diagrama de flujo del simulador de la sección de reacción



El siguiente, es un listado de las subrutinas llamadas por el programa:

Líneas	Finalidad
3005-3030	Evaluación de funciones para los métodos numéricos
3090-3400	Subrutinas de estimación de valores de las funciones (método de Runberg-Euler)
3500-3510	Subrutina para cálculo de diferencias de entalpía de gases, modelo ideal
3600-3640	Subrutina para cálculo de entalpía de agua como vapor sobrecalentado
3700-3740	Subrutina para cálculo de entalpía de agua como vapor saturado
3800-3840	Subrutina para cálculo de entalpía de agua como líquido saturado

Como ejemplo ilustrativo, se presenta, a continuación, una corrida del programa simulador. En la columna de la izquierda se anotan los datos que han de darse al programa a continuación de los símbolos con los que la computadora los pide; en la columna de la derecha, se anotan los resultados que da el programa, tal y como la computadora los muestra.

DAIOS (Proposición INPUT)	RESULTADOS (Proposición PRINT)
T. (oK)?	703
P. (atm)?	1.817
gamma b?	.01
enf?	.7
unf (cm/s)?	.4544
db (cm)?	10
alfa?	.613
u0 (cm/s)?	52.8
H0 (cm)?	640
e?	.6
dz (cm)?	10

DATOS
 (Proposición INPUT)

RESULTADOS
 (Proposición PRINT)

AIRE

mol H₂O (gmol/hr)? 43100
 O₂? 356700
 N₂? 1341700

PROP

C₃H₆? 173300
 C₃H₈? 9500

AMONIACO

NH₃? 173900
 H₂O? 000

Dab dada-1, calc.-2? 2 (difusividad
 calculada)

ks dadas-1, calc.-2? 1 (constantes
 cinéticas a ser
 proporcionadas)

Escoger método numérico

RK3-1, RE-2? 1 (se seleccio-
 na Runge-Kutta
 de tres constan-
 tes)

k1 (1/s)? .8
 kprima? .23
 k2? .07
 k3? .002
 k4? 1
 k5? .012
 k6? 0
 k7? .00
 k8? .3
 k9? .001

tr= 12.12 (tiempo de contacto de
 burbujas, en segundos)

H= 1487.96 (altura del leche flui-
 dizado, en cm)

Resultados (después de 149 interva-
 los)

DATOS
(Proposición INPUT)

Ta? 433 (temperatura de entrada de la corriente de aire, °K)

Tp? 339 (temperatura de entrada de la corriente de propileno, °K)

Tn? 339 (temperatura de entrada de la corriente de amoníaco, °K)

RESULTADOS
(Proposición PRINT)

CA= 1.7635E-6 (concentración de acrilonitrilo, gmol/cm³)

CB= 3.8778E-8 (concentración de propileno, gmol/cm³)

CC= 2.9615E-8 (concentración de acroleína, gmol/cm³)

CD= 9.2421E-8 (concentración de acetónitrilo, gmol/cm³)

CE= 5.2847E-7 (concentración de ácido cianhídrico, gmol/cm³)

Altura= 1499 (altura cubierta por el método numérico en cm)

mol A= 124225.98 (gmol/hr de acrilonitrilo)

mol B= 2731.62 (gmol/hr de propileno)

mol C= 2986.12 (gmol/hr de acroleína)

mol D= 6519.27 (gmol/hr de acetónitrilo)

mol E= 37226.53 (gmol/hr de ácido cianhídrico)

mol CO= 36122.72 (gmol/hr)

mol CO2= 46399.82 (gmol/hr)

mol NH3= 5937.22 (gmol/hr)

mol H2O= 588659.42 (gmol/hr)

mol O2= 18816.84 (gmol/hr)

Hp-Hr= -28880245.15 (diferencia de entalpías entre productos y reactivos, kcal/hr)

DATOS
 (Proposición INPUT)

Ma(kg/hr)flash? 420 (flujo de
purga del tanque
de refrigerante)

MB? 376500 (flujo de
liquido a la bom-
ba del tanque de
refrigerante, kg/hr)

Ttanque (oR)? 527

Tflash? 416 (temperatura
del tanque separa-
dor)

Tagus rep.? 373

Tvapor alta? 632

TC? 500 (temperatura
de la corriente
liquida que se
regresa al tan-
que de refrigeran-
te)

Trp? 505 (temperatura a
la que se enfrían
los gases del reac-
tor en el post-en-
friador)

RESULTADOS
 (Proposición PRINT)

Hcal= 5652443 (calor empleado para
calentar las corrientes de reactivos
hasta la temperatura del reactor,
kcal/hr)

Qtot= -23254001.85 (calor desprendido,
a remover mediante el sistema
de enfriamiento, kcal/hr)

Qpe= 3880572.33 (calor intercambiado
en el post-enfriador, kcal/hr)

Wvap= 49691.66 (flujo evaporado
Wvap= 49691.66 por el calor del
reactor, calculado
de dos formas distintas, kg/hr)

Magus rep= 42493.74 (kg/hr)

MC= 100041.32 (flujo de la corriente
que regresa al tanque de refrigerante,
kg/hr)

MD= 319032.44 (flujo de la corriente
liquido-vapor, kg/hr)

DATOS
(Proposición INPUT)

RESULTADOS
(Proposición PRINT)

MB1= 57547.56 (flujo de la corriente que se une a la del agua de reposición, kg/hr)
MB2= 376389 (flujo de la corriente líquida a la bomba del tanque de refrigerante, kg/hr)
Mvap alta= 42873.74 (kg/hr)
Mvap baja= 98.98 (kg/hr)
Mcondensado= 321.82 (flujo de líquido del tanque separador, kg/hr)
(FIN)

E. Aplicaciones

E1. Generalidad del programa

El programa aquí presentado para simular el funcionamiento de la sección de reacción puede ser utilizado, bajo ciertas condiciones, para simular el comportamiento de reactores de lecho fluidizado en sistemas distintos al propuesto para acrilonitrilo. Se presentarán aquí algunos ejemplos que ilustran lo anterior.

El sistema considerado para el reactor de acrilonitrilo es una red de diez reacciones de primer orden, ilustrada en secciones anteriores. Esta red puede utilizarse parcial o totalmente para simular otros sistemas, mediante el adecuado manejo de los valores de las constantes cinéticas y los valores de difusividad. Para facilitar el manejo general del programa conviene reemplazar las líneas 72 a 88 del listado aquí presentado, por la siguiente línea:

```
88 INPUT "CA0(gmol/cm3)?";CA,"CBo?";CB,"CCo?";CC,"CDo?";CD,"CEo?";CE
```

La línea anterior permite introducir como datos los valores iniciales de las concentraciones de las especies implicadas en el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver. Así pues, el esquema general de reacción del programa simulador es el siguiente:



Para simular el comportamiento del sistema



basta con escoger cualquiera de las reacciones de la red anterior. Así, si escogemos la reacción 8,

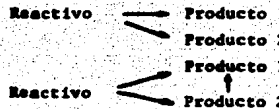


para simular el sistema, podemos correr el programa con las siguientes consideraciones:

- Dar valores de concentración inicial para B y E (CB_0 y CE_0). Para A, C y D, dar cero.
- Seleccionar las opciones de difusividades y constantes cinéticas dadas, y no calculadas.
- Dar el valor de difusividad de B en la mezcla reaccionante de que se trate. Para A, C, D y E, dar este mismo valor.
- Dar el valor de la constante cinética de la reacción, k , a k_8 . A las demás constantes cinéticas dar un valor muy pequeño, pero no cero, por ejemplo, 1×10^{-10} .

El programa dará como resultados de interés, las concentraciones finales de B y E que corresponden a las de Reactivo y Producto, respectivamente. Los demás resultados son intrascendentes para el caso considerado.

De este mismo modo se pueda simular el comportamiento de un buen número de sistemas reaccionantes de primer orden, como por ejemplo:



etcétera.

A manera de caso concreto, se presenta el siguiente ejemplo del libro de Carberry (p. 586):

Reacción: Reactivo \rightarrow Producto $k = 2s^{-1}$

Datos:

$H_0 = 34$ cm; $\epsilon = 0.45$; $\epsilon_{mf} = 0.3$; $u_{mf} = 2.1$ cm/s; $u_0 = 13.2$ cm/s;
 $\gamma_b = 0$; $\alpha = 0.47$; $D = 0.204$ cm²/s; $d_b = 1.7$ cm

Dado que en este ejemplo se pretende calcular la conversión a la salida del reactor, se dan como datos de concentración los siguientes:

$CA_0 = 0$

$CB_0 = 1$ $CE_0 = 0$

$CC_0 = 0$

$CD_0 = 0$

El haber escogido $CB_0 = 1$ implica que se tiene que escoger, para simular el sistema considerado, alguna de las siguientes reacciones:

1, 1', 2, 0

Si se escoge 2, y se dan para difusividad y constantes cinéticas los siguientes valores:

$DA = 0.204$ $DB = 0.204$ $DC = 0.204$ $DD = 0.204$ $DE = 0.204$

$k_1 = 1E - 10$

$k_{prima} = 1E - 10$

Método numérico seleccionado:

$k_2 = 2$

Runge-Kutta 3 constantes

$k_3 = 1E - 10$

$ds = 1$ cm

$k_4 = 1E - 10$

$k_5 = 1E - 10$

$k_6 = 1E - 10$

$k_7 = 1E - 10$

$k_8 = 1E - 10$

$k_9 = 1E - 10$

Cabe mencionar que en este caso, dado que las difusividades y constantes cinéticas se dan como dato al programa, los valores de presión y temperatura pedidos al principio no intervienen en los cálculos.

Los resultados de interés dados por el programa son:

$tr = 0.8735$ (segundos) (0b)

$H = 47.096$ (centímetros)

$CB = 0.2611$

$$CD = 0.7389$$

Dado que $C_{Bo} = 1$, CD es igual a la conversión, para este caso. Así,

$$x_f = 0.7389 = 73.89\%$$

Los resultados dados por Carberry, resolviendo analíticamente el problema, son:

$$\theta_0 = \tau r = 0.87s$$

$$x_f = 0.73$$

E2. Pruebas

a. Método numérico

Para el ejemplo de Carberry presentado antes, se hicieron cálculos con la fórmula analítica, y se corrió el programa con los métodos numéricos de Romberg-Euler y Runge-Kutta. Para obtener resultados por intervalo con el programa, basta con sustituir las líneas 745 y 1093 que dicen WAIT 10, por las siguientes líneas:

745 : WAIT

1093 : WAIT

Se presentan aquí los cálculos y los resultados de las corridas, así como la gráfica correspondiente (Gráfica 1). Como puede verse, el error máximo de los métodos numéricos con respecto a la solución analítica es del 0.5%.

Para el caso del reactor de acrilonitrilo, presentamos aquí las gráficas de perfiles de concentración en el reactor, obtenidos por el simulador con el método de Runge-Kutta (corrida A, Gráfica 2) y de Romberg-Euler (corrida B, Gráfica 3). Los datos son los mismos para ambas corridas.

Pruebas al programa Rapsodie II:

Ejemplo de Carberry.

Pruebas de método numérico

$$\begin{aligned} \text{Datos: } & \text{No} = 34 \text{ cm} ; \quad \epsilon = 0.45 ; \quad \epsilon_{nf} = 0.5 ; \quad k_1 = 2s^{-1} \\ & u_{nf} = 2.1 \text{ cm/s} ; \quad u_0 = 13.2 \text{ cm/s} ; \quad Y_b = 0 ; \quad \alpha = 0.47 \\ & D = 0.204 \text{ cm}^2/\text{s} ; \quad d_b = 3.7 \text{ cm} \end{aligned}$$

a) Solución analítica

$$+ \frac{dC_A}{dt} = - K_f C_A$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = - K_f t = - K_f \theta_b$$

$$\frac{CA}{CA_0} = \exp [-K_f \theta_b]$$

$$1 - x_A = \exp [-K_f \theta_b]$$

$$x_A = 1 - \exp [-K_f \theta_b]$$

En la Tabla 3 se presentan los datos de tiempo de contacto y conversión con respecto a la altura en el lecho para el caso de la solución analítica del ejemplo de Carberry.

Tabla 3
Solución analítica del ejemplo de Carberry

$H = \theta_b u_b$	θ_b	x_A
0	0	0
2	0.037	0.054
4	0.074	0.105
6	0.111	0.153
8	0.148	0.199
10	0.185	0.242
12	0.222	0.283
14	0.259	0.322
16	0.296	0.359
18	0.333	0.393
20	0.370	0.426
22	0.407	0.457
24	0.444	0.486
26	0.481	0.514
28	0.519	0.541
30	0.556	0.566
32	0.593	0.589
34	0.630	0.611
36	0.667	0.632
38	0.704	0.652
40	0.741	0.671
42	0.778	0.689
44	0.815	0.706
46	0.852	0.721
48	0.889	0.736
47.09	0.872	0.730

En las tablas 4 y 5 se presentan los resultados para este mismo ejemplo, resuelto con los métodos numéricos de Runge-Kutta y Romberg-Euler, respectivamente.

b) Método de Runge-Kutta (3er. orden)

Tabla 4
Solución numérica (Runge-Kutta) del ejemplo de Carberry
H = 47.10 cm. $\tau = 0.874$ s

H	x_A
0	0
2	0.054
4	0.106
6	0.154
8	0.200
10	0.244
12	0.285
14	0.324
16	0.361
18	0.395
20	0.428
22	0.459
24	0.489
26	0.517
28	0.543
30	0.568
32	0.591
34	0.614
36	0.635
38	0.654
40	0.673
42	0.691
44	0.708
46	0.724
48	0.739

c) Método de Romberg-Euler

Tabla 5
Selección numérica (Runberg-Euler) del ejemplo de Corberry

$N = 47.10 \text{ cm}$

$tr = 0.874 \text{ s}$

N	A	
0	0	
2	0.054	
4	0.106	
6	0.155	
8	0.201	
10	0.244	
12	0.285	
14	0.324	Convergencia por intervalo $\epsilon = 10^{-4}$
16	0.361	
18	0.396	
20	0.428	
22	0.460	
24	0.489	
26	0.517	
28	0.543	
30	0.568	
32	0.591	
34	0.614	
36	0.635	
38	0.653	
40	0.673	
42	0.691	
44	0.708	
46	0.724	
48		

b. Tamaño del intervalo

Las corridas C y D se obtuvieron modificando únicamente el tamaño del intervalo, dz . Estas corridas son comparables entre sí y con la corrida A, pues la única diferencia entre las tres se halla en el valor de dz , que es:

Corrida A $dz = 100 \text{ cm. (Gráfica 2)}$
 Corrida C $dz = 50 \text{ cm. (Gráfica 4)}$
 Corrida D $dz = 200 \text{ cm. (Gráfica 5)}$

Como puede verse de la comparación de las gráficas de las tres corridas, el tamaño del intervalo desplaza ligeramente las curvas.

c. Diámetro de burbuja

El efecto del diámetro de burbuja sobre los perfiles de concentración

en el reactor puede observarse mediante la comparación de las gráficas de las corridas A, E y F, a las que corresponden los siguientes diámetros de burbujas:

Corrida A (Gráfica 2)	$d_b = 10$ cm
Corrida E (Gráfica 6)	$d_b = 5$ cm
Corrida F (Gráfica 7)	$d_b = 15$ cm

Los valores de las demás variables-dato se mantienen constantes.

Es necesario señalar que el diámetro de burbuja es una de las variables con mayor peso en el modelo, y que su valor depende de la configuración interna del reactor de que se trate. Más adelante se harán más comentarios sobre los efectos del valor que se le asigne. Aquí solamente se agregará que se ha tratado de establecer correlaciones para el diámetro de burbuja, y que, al respecto, conviene consultar el libro de Kunii y Levenspiel.

d. Velocidad del gas

El efecto de la velocidad del gas sobre los perfiles de concentración en el reactor puede observarse comparando las gráficas de las corridas A, G y H, que difieren solamente en el valor dado a la variable v_0 , velocidad del gas. Los cambios se resumen como sigue:

	v_0	
Corrida A	52.8 cm/s	(Gráfica 2)
Corrida G	26.4 cm/s	(Gráfica 8)
Corrida H	105.6 cm/s	(Gráfica 9)

Como puede observarse, la velocidad de los gases afecta drásticamente la altura del lecho fluidizado. Del análisis de las gráficas puede advertirse que velocidades muy altas provocan un aumento en la altura del lecho fluidizado, y una menor conversión a acrilonitrilo. Por otra parte, velocidades demasiado bajas reducen la altura del lecho fluidizado, pero pueden conducir, también, a menores conversiones a acrilonitrilo. La velocidad de los gases es otra variable de peso en el modelo, y sobre sus efectos se hablará un poco más en el subinciso E3.

e. Altura del lecho empacado

La altura del lecho empacado es también una variable con efectos importantes en el modelo, puesto que es función directa de la cantidad de catalizador empleado. En las gráficas de las corridas A, I y J puede verse el efecto de esta variable. Los datos correspondientes a cada corrida son los

mismos excepto por el valor de H_0 que se seleccionó como sigue:

Corrida A	$H_0 = 640$ cm (Gráfica 2)
Corrida I	$H_0 = 320$ cm (Gráfica 10)
Corrida J	$H_0 = 1,280$ cm (Gráfica 11)

A diferencia de otras variables, la altura del lecho fijo, H_0 , no desplaza las curvas de los perfiles de concentraciones, ni altera su forma, sino que, simplemente, una mayor altura implica llegar hasta un cierto punto sobre una curva estándar. Es interesante notar que para acrilonitrilo, una mayor cantidad de catalizador aumenta la conversión hasta un cierto punto, a partir del cual, mayor altura de lecho fijo, y por ende, mayor cantidad de catalizador, no mejoran la conversión.

23. Comentarios

a. Reacción

Del análisis de los datos alimentados al simulador, puede concluirse que las tres variables más importantes en cuanto a sus efectos en el modelo son el diámetro de burbuja, d_b , la velocidad de los gases, u_0 , y la altura del lecho fijo o empaçado, H_0 . Las combinaciones de valores para estas tres variables plantean un problema de optimización tan interesante como complejo. Quizás, gran parte de dicha complejidad radique en el establecimiento de la función objetivo, para lo cual es necesario determinar cuál de entre las muchas posibilidades tiene mayor repercusión en la economía del proceso. Esto último requeriría de un estudio más específico que podría utilizar como herramienta el programa simulador que aquí se ha construido.

A continuación se presenta un resumen de los efectos de las tres variables anteriormente mencionadas, sobre algunas cantidades de interés.

Para el diámetro de burbuja, se tienen las siguientes observaciones, producto de las muchas corridas realizadas:

La relación entre el flujo molar de acrilonitrilo y el diámetro de burbuja es inversamente proporcional; lo mismo sucede para las razones flujo molar de acrilonitrilo a altura del lecho fijo, y moles de acrilonitrilo por volumen de catalizador. La rasca molar de producto por volumen de reactor, en cambio, aumenta al acrecentarse el diámetro de burbuja. La forma de las funciones puede verse en las gráficas 12, 13 y 14. Poco se sabe, en realidad, sobre la configuración interna del reactor de acrilonitrilo, por lo que el valor de diámetro de burbuja para la corrida estándar presentada

en el inciso D, es, en cierto modo, arbitrario.

La relación entre el flujo molar de acrilonitrilo, flujo molar de acrilonitrilo por unidad de altura de lecho fijo, moles de producto por volumen de reactor y catalizador, y velocidad de los gases, puede verse en las gráficas 15, 16 y 17. Resulta interesante resaltar, sin embargo, que el flujo molar de acrilonitrilo presenta un óptimo a velocidades de gas de entre 50 y 55 cm/s, mientras que el valor de velocidad de gas utilizado en el reactor comercial de Tula, según Pagosa y Picaso, 52.8 cm/s, cae precisamente en este intervalo.

Finalmente, los efectos de la altura de lecho fijo, H_0 , sobre las cantidades mencionadas para diámetro de burbuja y velocidad de gases, se pueden ver en las gráficas 18, 19 y 20. Aunque la altura, al aumentar, hace crecer al número de moles de acrilonitrilo producido, el examen de la corrida J, presentada gráficamente con anterioridad, demuestra que esto es cierto sólo hasta cierto punto. La altura de lecho fijo, H_0 , proporcionada como dato en la corrida estándar (corrida A), cabe recordarla, se tomó como la utilizada en el reactor de Tula, según Pagosa y Picaso.

En resumen, es posible concluir que para la velocidad de gases óptima, los diámetros de burbujas pequeñas, y el aumento en la altura del lecho fijo, hasta cierto punto, favorecen la obtención de un mayor flujo molar de acrilonitrilo.

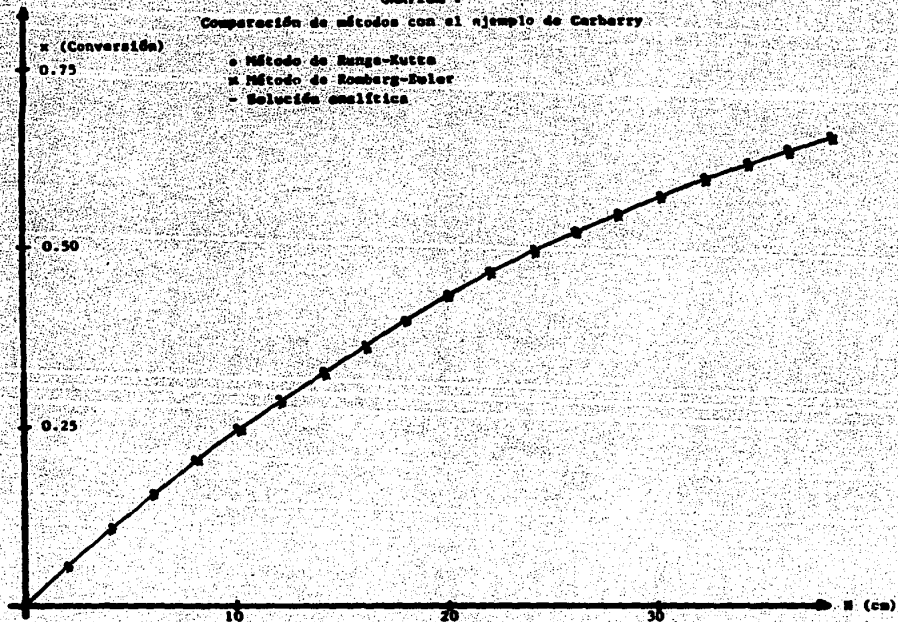
b. Balance de energía y ciclo agua-vapor

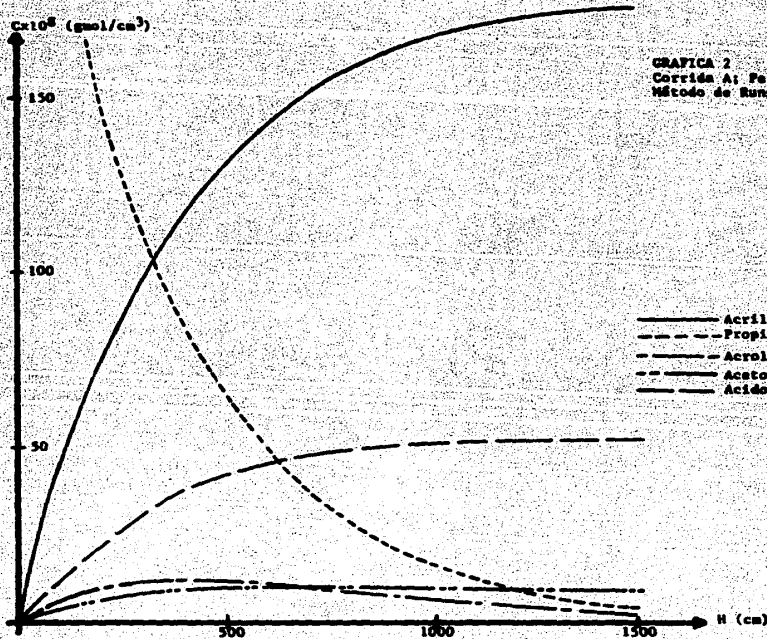
Además de la simulación del funcionamiento del reactor, el programa aquí utilizado incluye la simulación del intercambio energético del reactor con sus alrededores, concretamente, con su sistema de enfriamiento. Las variables de mayor influencia en esta parte son las temperaturas de entrada al reactor, de las corrientes de reactivos, y la temperatura del agua de resque, así como la temperatura a la que se enfrían los gases en el post-enfriador. Esta última temperatura acaso esté determinada por el esquema de separación subsiguiente, al igual que las temperaturas de las corrientes de reactivos, con excepción del aire. Así pues, las variables más susceptibles de sufrir cambios, son la temperatura de entrada al reactor de la corriente de aire, y la temperatura del agua de resque. Los valores de ambas habrán de repercutir directamente en la cantidad de vapor de alta presión a producirse. Aquí, nuevamente, habrá de ser un estudio económico el

que determine las temperaturas óptimas de operación. Aquí, solamente se presentarán algunas corridas del programa simulador para determinar la relación entre la cantidad de vapor motriz producida y las temperaturas del aire y agua de repuesto. Los datos alimentados al programa son los mismos que para la corrida estándar presentada como ejemplo en el inciso D (corrida A, Gráfica 2), y sólo varía el valor de las temperaturas mencionadas. La Gráfica 21 muestra el efecto de estas temperaturas sobre la cantidad de vapor de alta presión producido. Como es de esperarse, tanto el aumento en la temperatura del aire como el aumento en la temperatura del agua de reposición favorecen la generación de vapor de alta presión.

GRAFICA 1

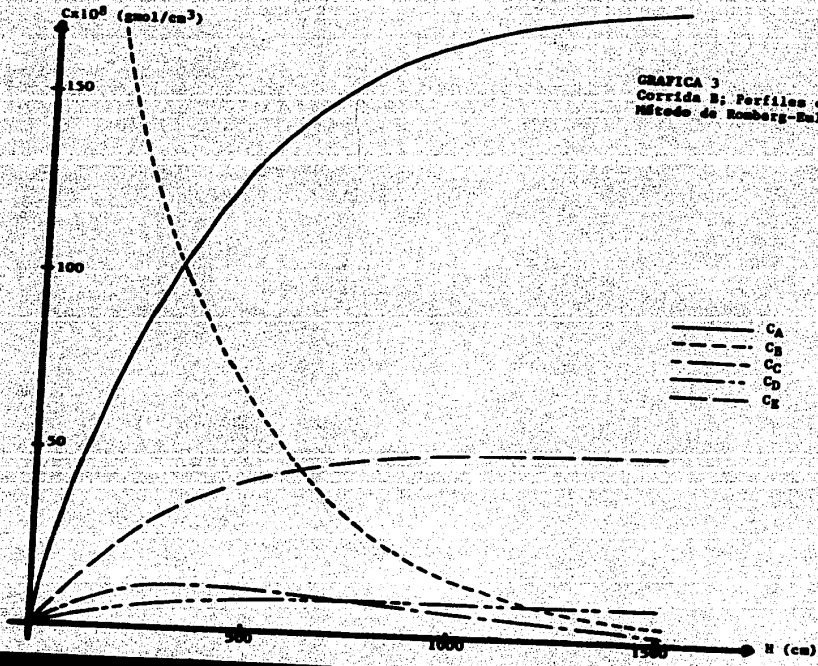
Comparación de métodos con el ejemplo de Carberry



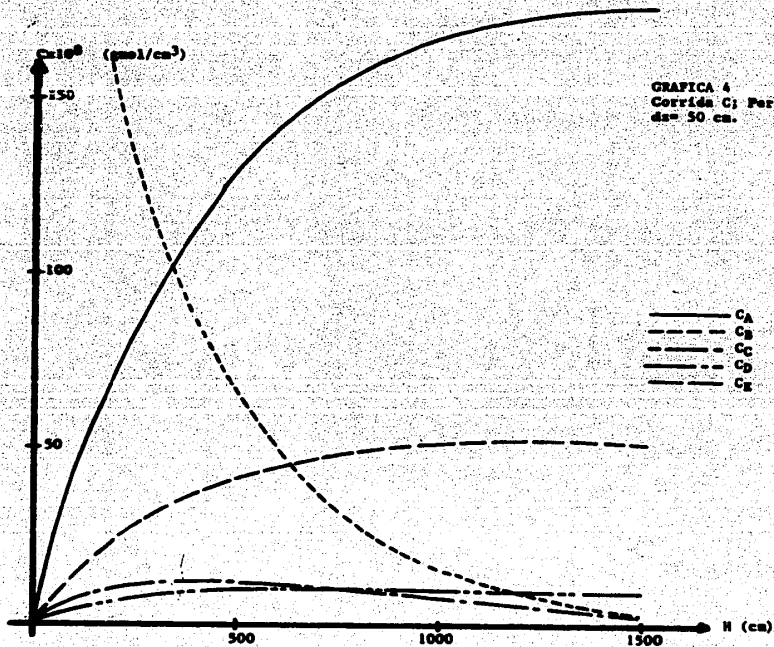


GRAFICA 2
 Corrida A: Perfiles de concentración
 Método de Runge-Kutta

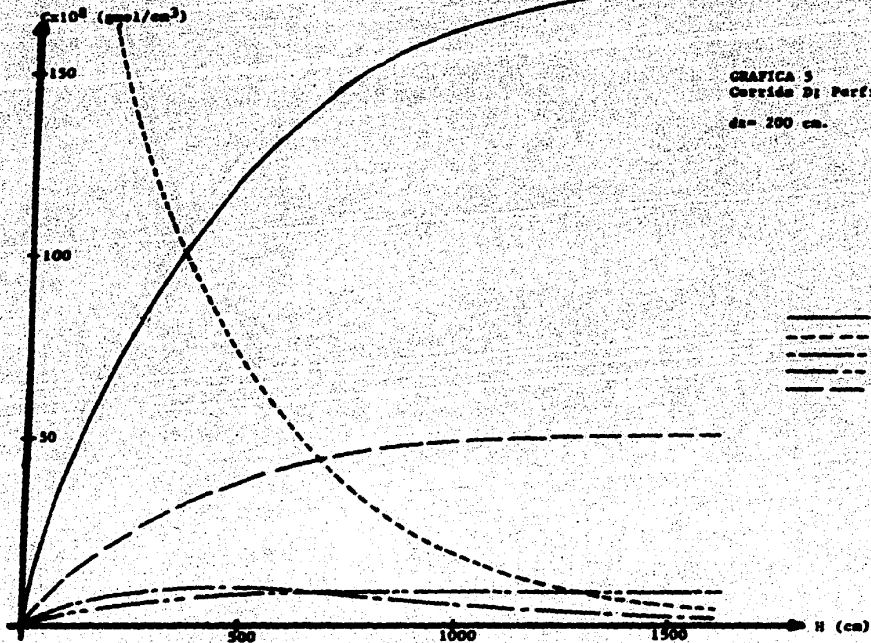
- Acrylonitrilo (C_A)
- - - Propileno (C_B)
- · - Acroleína (C_C)
- · · Acrylonitrilo (C_D)
- - - Ácido cianhídrico (C_E)



GRAFICA 3
 Corrida B; Perfiles de concentración
 Método de Rosenberg-Euler

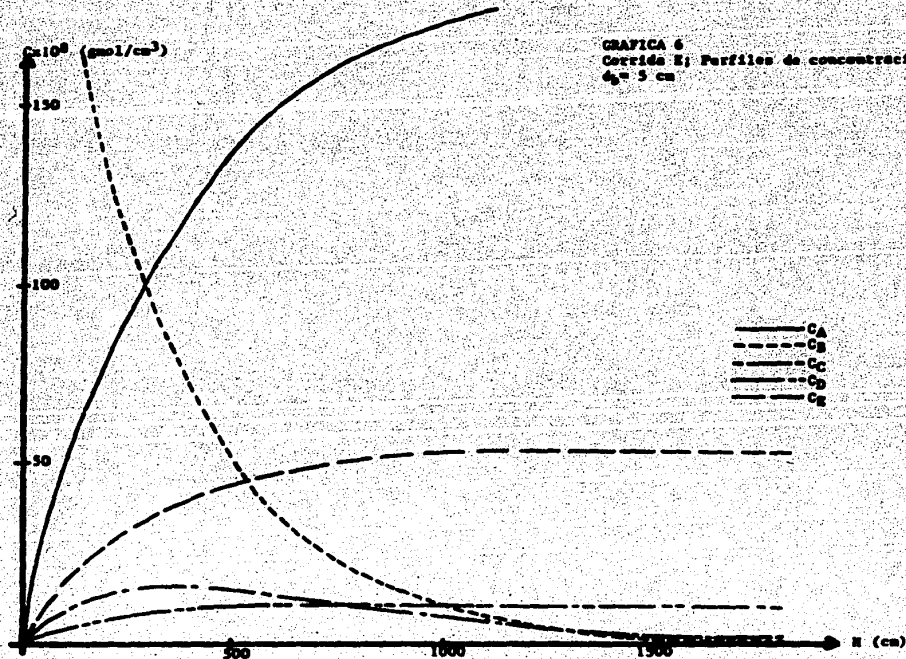


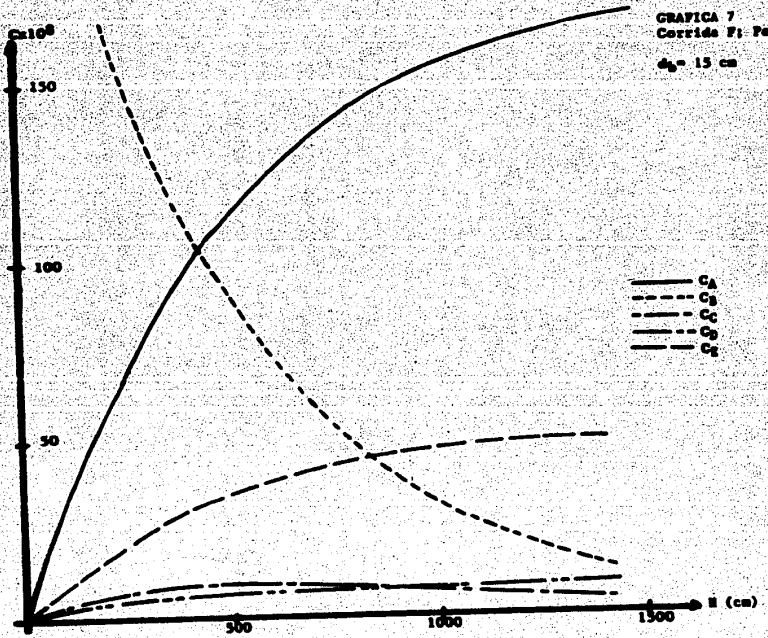
GRAFICA 4
 Corrida C: Perfíles de concentración
 ds= 50 cm.



GRAFICA 3
 Corrido D: Perfiles de concentra-
 da= 100 cm.

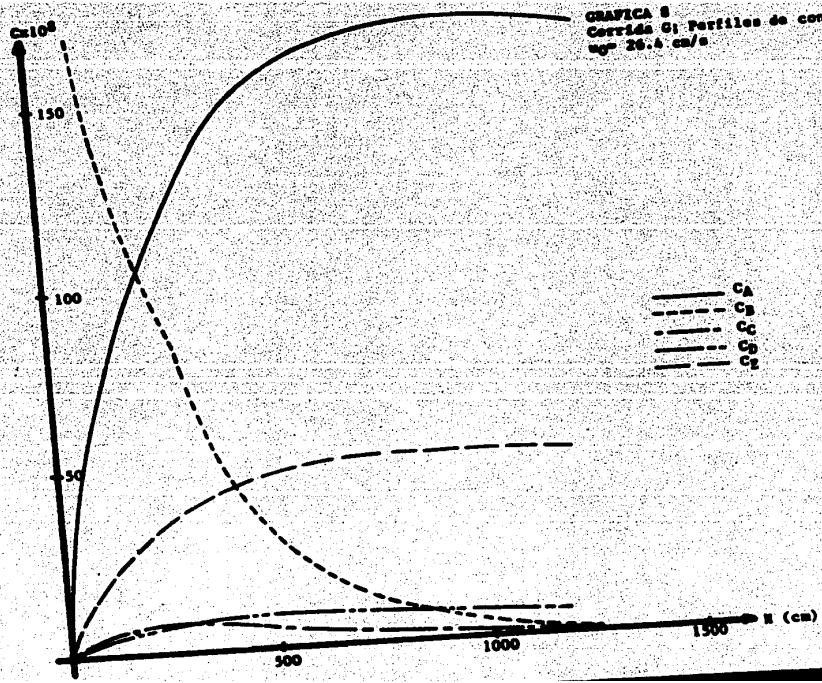
- C_A
- - - C_B
- · - C_C
- - - C_D
- - - C_E



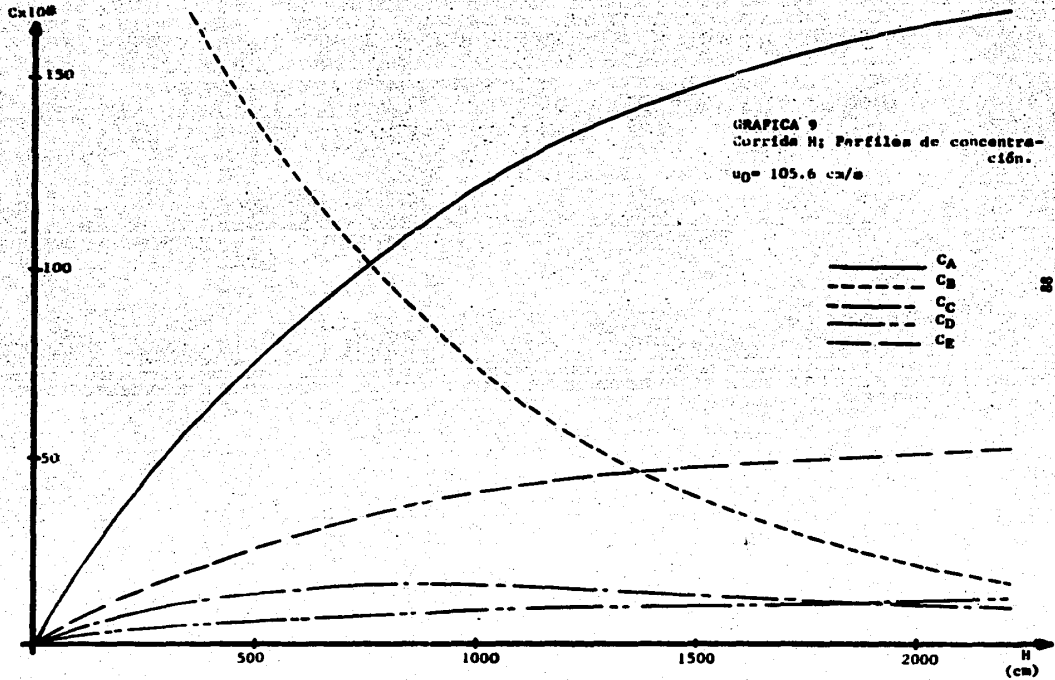


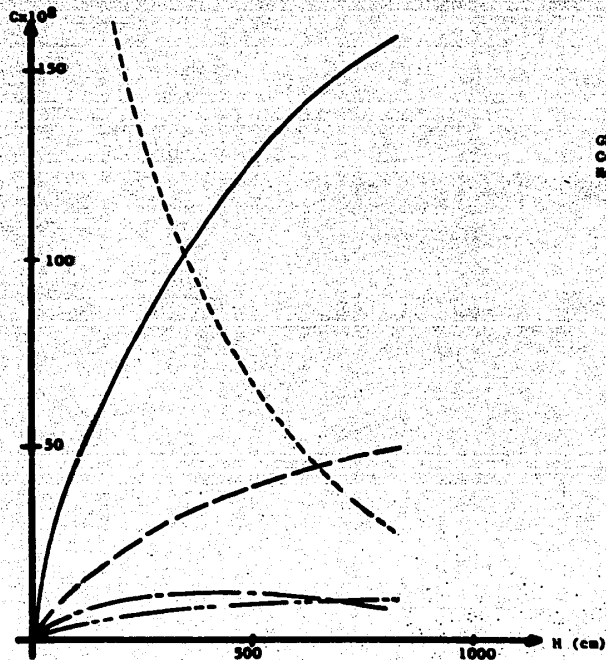
GRAFICA 7
 Corrida V: Perfis de concentra-
 cõa
 $d_0 = 15$ cm

- C_{p1}
- - - C_{p2}
- · - C_{p3}
- · · C_{p4}
- · · C_{p5}



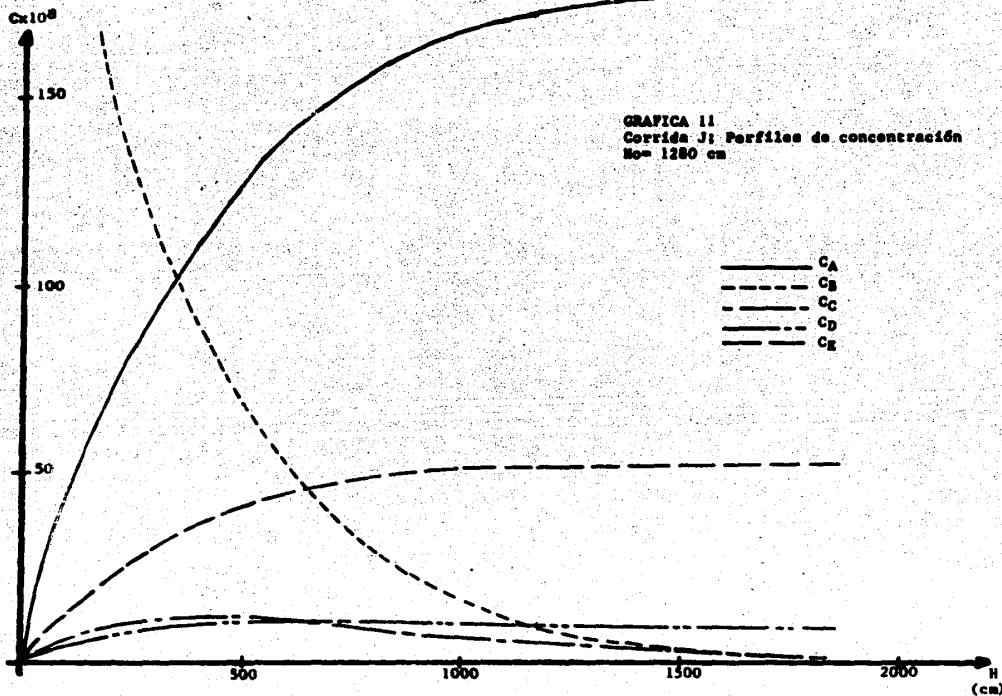
GRAFICA 8
 Corrida G; Perfiles de concentración
 $v = 26.6$ cm/s





GRAFICA 10
 Corrida I; Perfiles de concentración
 No= 320 cm

— C_A
 - - - C_B
 - · - C_C
 · · · C_D
 - - - C_E



n_A n_B
(gmol/hr) (gmol/hr)

126,000 8,000

125,000 7,000

124,000 6,000

123,000 5,000

122,000 4,000

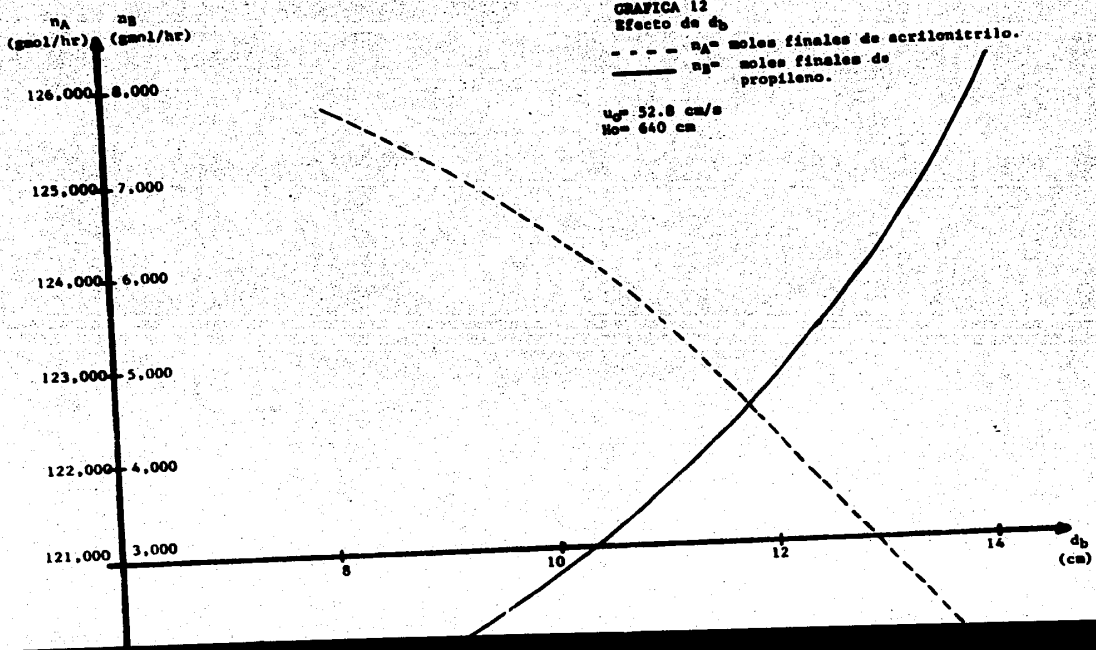
121,000 3,000

GRAFICA 12
Efecto de d_b

- - - n_A moles finales de acrilonitrilo.
— n_B moles finales de propileno.

$u_d = 52.0$ cm/s
 $N_0 = 640$ cm

d_b
(cm)



n_A/H_0 n_A/H
 (mol) (mol)
 hr cm hr cm

200

90

195

85

190

188

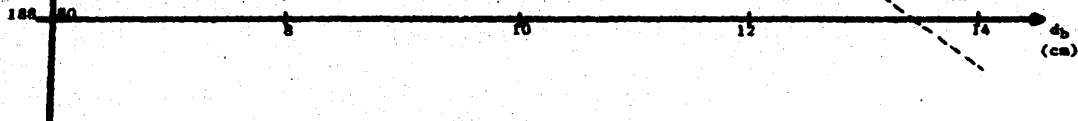
GRAFICA 13
Efecto de d_b

- - - - n_A/H_0
 ———— n_A/H

$u_0 = 52.9$ cm/s

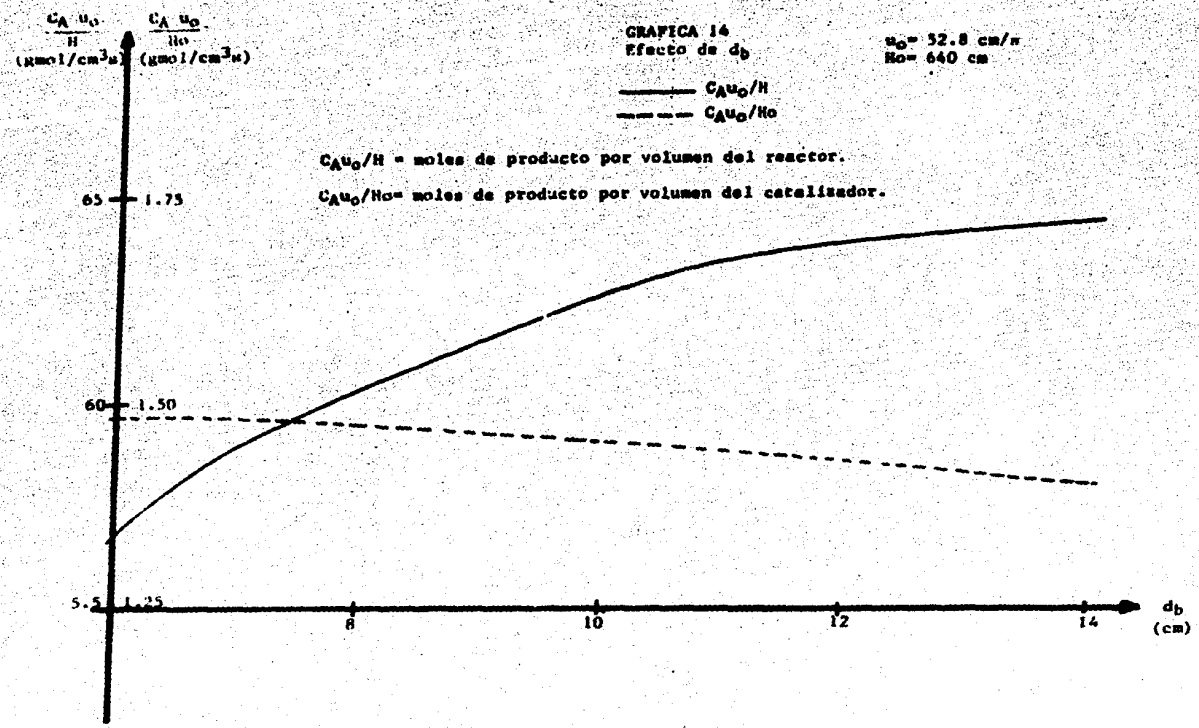
$H_0 = 640$ cm

n_A/H_0 = moles finales de acrilonitrilo por altura del lecho fijo.
 n_A/H = moles finales de acrilonitrilo por altura de lecho fluidizado.



GRAFICA 14
Efecto de d_b

$u_0 = 52.8 \text{ cm/s}$
 $R_0 = 640 \text{ cm}$



n_A n_B
(gmol/hr) (gmol/hr)

125,000 4,000

124,000 3,000

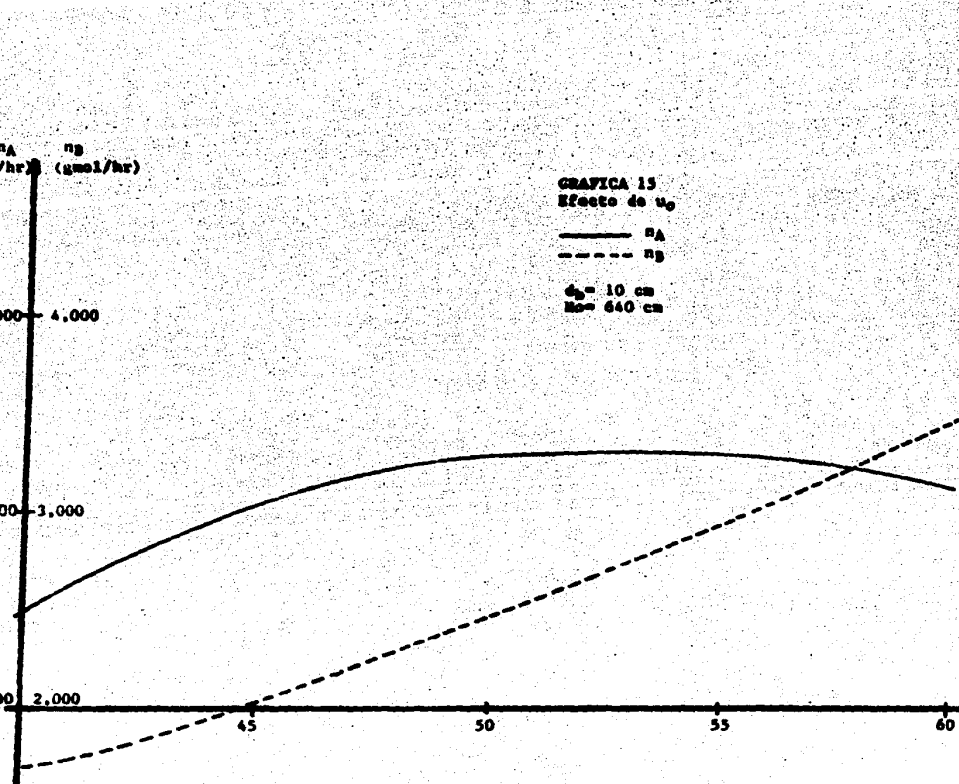
123,000 2,000

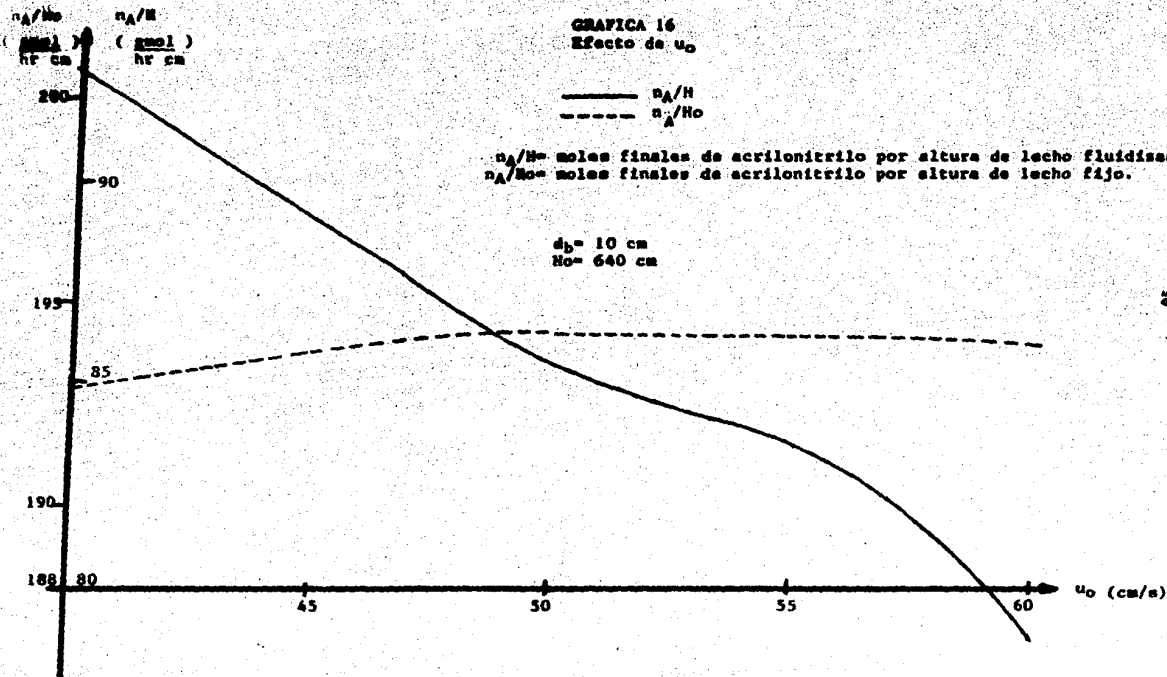
GRAFICA 15
Efecto de u_0

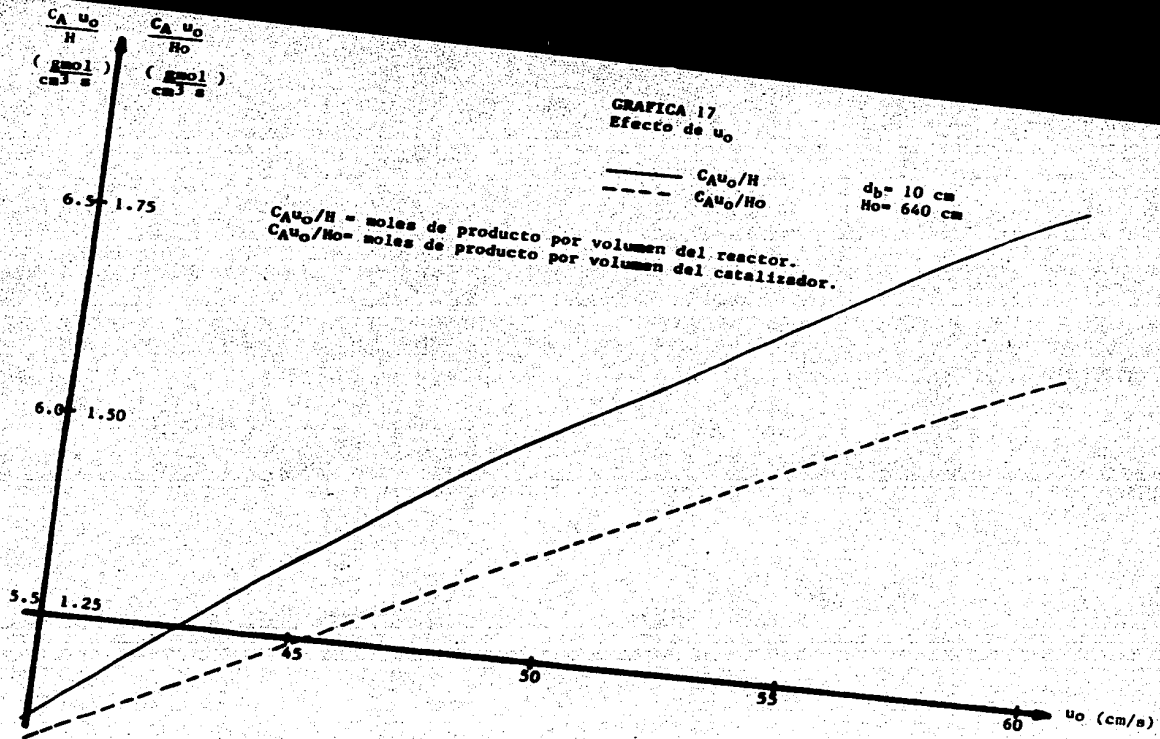
— n_A
- - - n_B

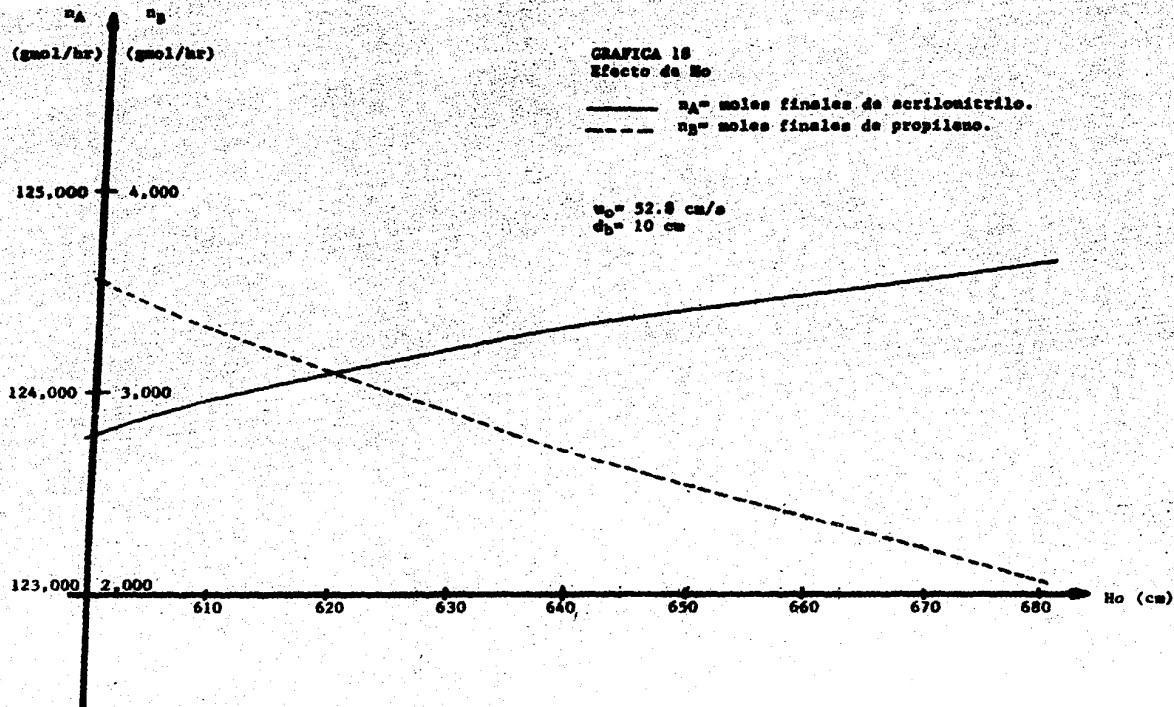
$d_0 = 10$ cm
 $N_0 = 640$ cm

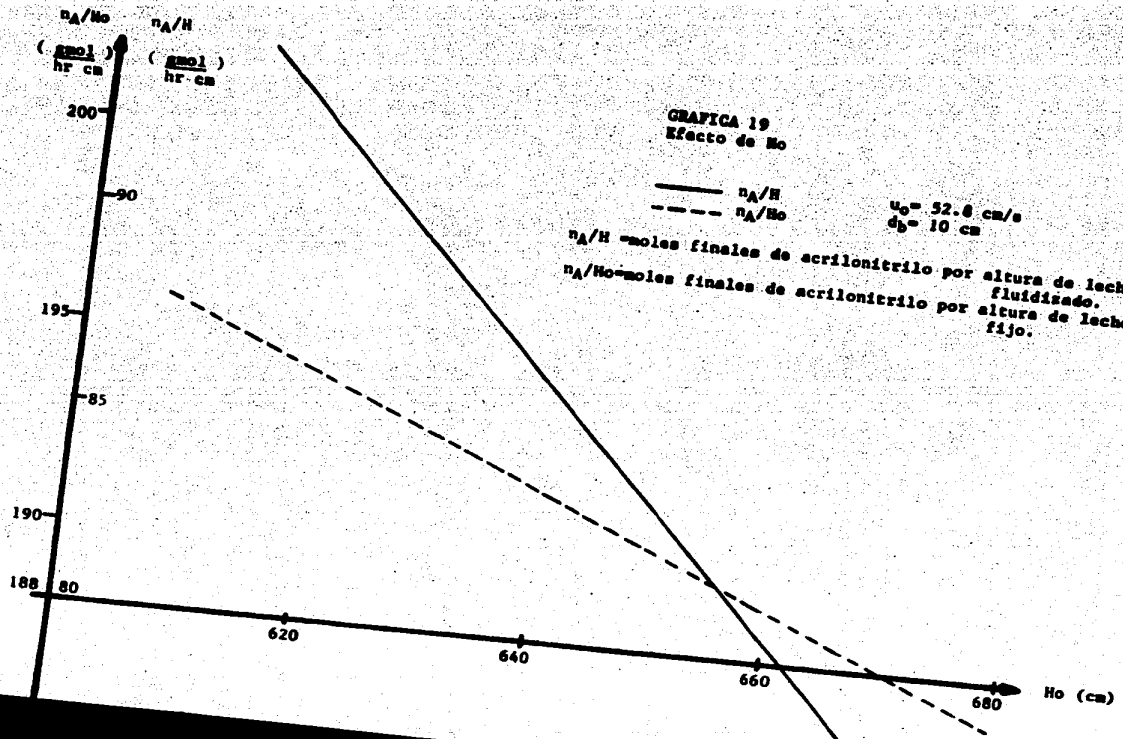
45 50 55 60 u_0
(cm)

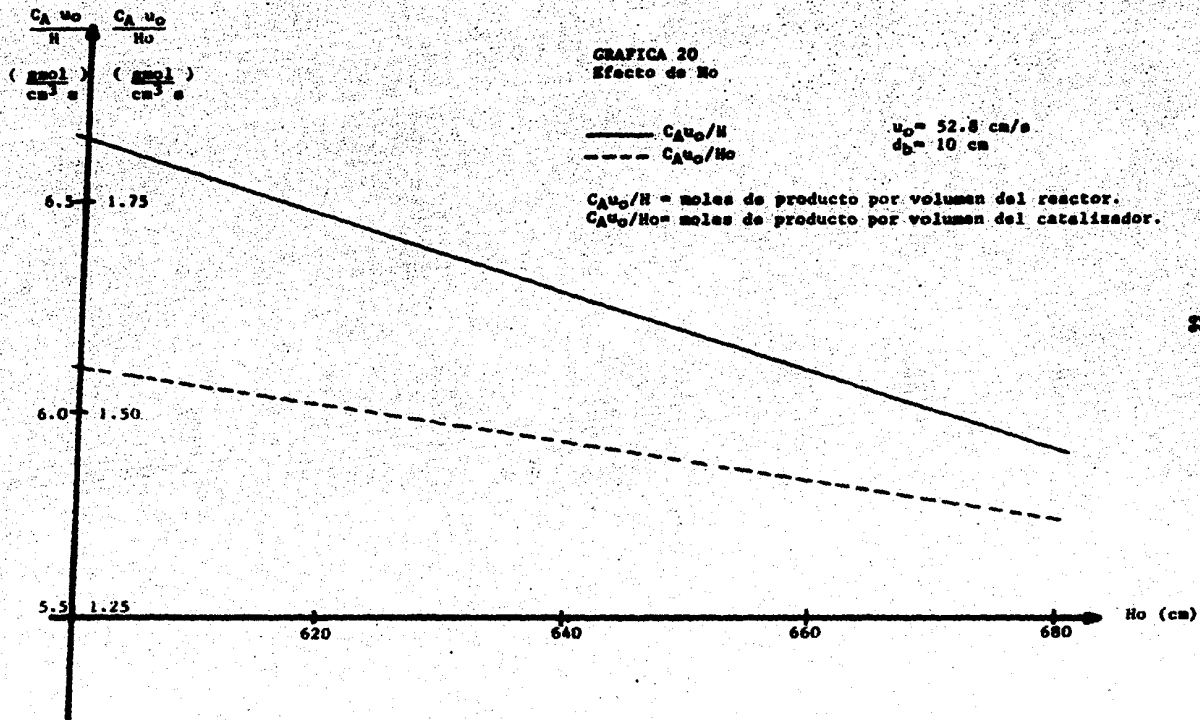




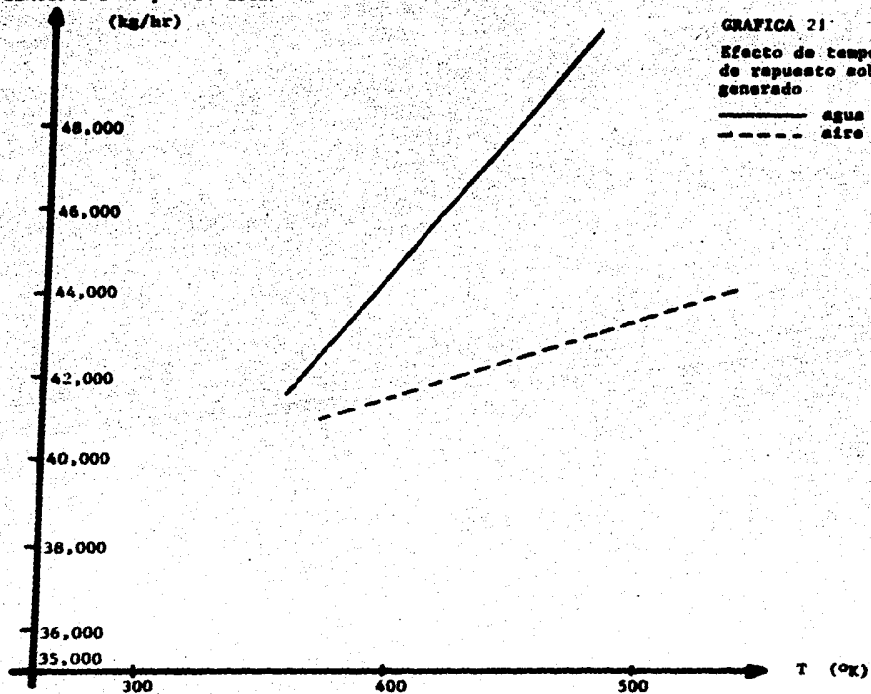








Cantidad de vapor de agua
(kg/hr)



GRAFICA 21

Efecto de temperatura de aire y agua
de repuesto sobre cantidad de vapor
generado

— agua de repuesto
- - - - - aire

Capítulo III
Análisis de la sección de separación

A. Generalidades

A1. Descripción del esquema de separación

La mezcla gaseosa multicomponente que sale del reactor a una temperatura de alrededor de los 430°C, pasa en seguida por un postenfriador de la sección de reacción, el cual baja la temperatura hasta unos 230°C. Esta mezcla, a esta temperatura, es la que se envía a la sección de separación para su tratamiento. Cabe hacer la aclaración de que lo que en adelante se llamará sección de separación comprende, básicamente, a las secciones de recuperación y purificación mencionadas en el Capítulo I. Los componentes de esta mezcla gaseosa a tratar son:

Productos de reacción:

acrilonitrilo
acetronitrilo
acroleína
ácido cianhídrico
monóxido de carbono
dióxido de carbono
agua

Reactivos no convertidos:

propileno
oxígeno
amoníaco

Inertes:

propano
nitrógeno

A continuación se presentan, en forma resumida, los pasos a seguir en la separación de la mezcla, incluyendo los equipos utilizados en cada paso.

- Apagado de la reacción: La reacción se apaga con agua en una columna especialmente destinada a este fin, la COLUMNA DE APAGADO. En esta misma columna es neutralizado el amoníaco presente mediante la adición de ácido sulfúrico. La reacción que se verifica es:



- Enfriamiento y absorción: Eliminado el amoníaco en la columna de apagado, la mezcla se hace pasar por un ENFRIADOR VERTICAL de contacto directo. Aquí,

los gases se enfrían hasta temperaturas ligeramente superiores a la ambiente, y una parte de los productos se absorbe por el agua de enfriamiento. Los gases enfriados se envían a una COLUMNA DE ASORCIÓN. Ahí se terminan de absorber los productos en agua, y se eliminan, por la línea de venteo, los siguientes gases: monóxido y dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, propileno y propano.

Hasta este paso, se cuenta con una mezcla a tratar que contiene los siguientes componentes:

acrilonitrilo

acetónitrilo

ácido cianhídrico

agua

cianuros y pesados

acroleína (cabe señalar que parte de la acroleína es eliminada por reacción, en la fase acuosa de la columna de apagado)

- Separación de acetónitrilo: La mezcla resultante de la absorción es alimentada a una columna de destilación, la COLUMNA DE RECUPERACION. De ella, se obtiene, por el domo, una corriente que contiene solamente agua, ácido cianhídrico y acrilonitrilo. De una extracción lateral de esta columna, se envía una corriente a otra columna de destilación, el FRACCIONADOR DE ACETONITRILLO; en este último, se separa el acetónitrilo del ácido cianhídrico y el agua. En la COLUMNA DE RECUPERACION, además, se elimina el resto de la acroleína mediante reacción, los cianuros y los pesados.

- Eliminación de ácido cianhídrico: La mezcla de acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua se alimenta a una tercera columna de destilación, la COLUMNA DE CABEZAS. En ésta, se elimina el resto del ácido cianhídrico, y la mayor parte del agua.

- Purificación final de acrilonitrilo: La corriente de fondos de la COLUMNA DE CABEZAS se envía a una última columna de destilación, la COLUMNA DE PRODUCTO. En esta columna, se separa acrilonitrilo de agua y se obtiene el producto final, mediante una extracción lateral.

En el anterior esquema, no se mencionan las numerosas recirculaciones con que cuenta esta parte del proceso. Cabe señalar que son éstas, y no tanto el número de equipos empleado, lo que le confiere al proceso el carácter de complejo. En este capítulo, se abordará, exclusivamente, el problema de la obtención de datos para la simulación del comportamiento

de algunos equipos. Especial énfasis, se hará en el problema termodinámico de la obtención de relaciones de equilibrio.

A2. Diagrama simplificado

La figura 10 es un diagrama de bloques simplificado del esquema de separación, en el cual, no obstante, se representan las recirculaciones existentes en esta parte del proceso.

B. Aspectos termodinámicos

B1. Relaciones necesarias

La simulación del comportamiento de los principales equipos de separación, i.e. las torres de destilación, del proceso para la obtención de acrilonitrilo, requiere del manejo de tres tipos fundamentales de relaciones. Estos son, el balance de materia, el balance de energía y el equilibrio físico. A continuación, se hará breve mención de algunos aspectos relacionados con los balances y el equilibrio.

a. Balances

El balance de materia de un sistema dado tiene dos formas características, el balance general y el balance por componentes. Así, para un sistema de C componentes, se puede formular una ecuación de balance general, y C ecuaciones de balance por componente, en total, C + 1 ecuaciones. Es claro, sin embargo, que el número de ecuaciones independientes es C.

El balance de energía proporciona una ecuación más. El balance de energía requiere del cálculo de entalpías de mezclas, en ocasiones, altamente no ideales, por lo que suele recurrirse a correlaciones basadas en la experimentación, o a un modelo general confiable, e. g. una ecuación de estado. En este trabajo, se recurrirá a esta última opción para la obtención de las entalpías necesarias en los balances de energía correspondientes a las torres de destilación estudiadas.

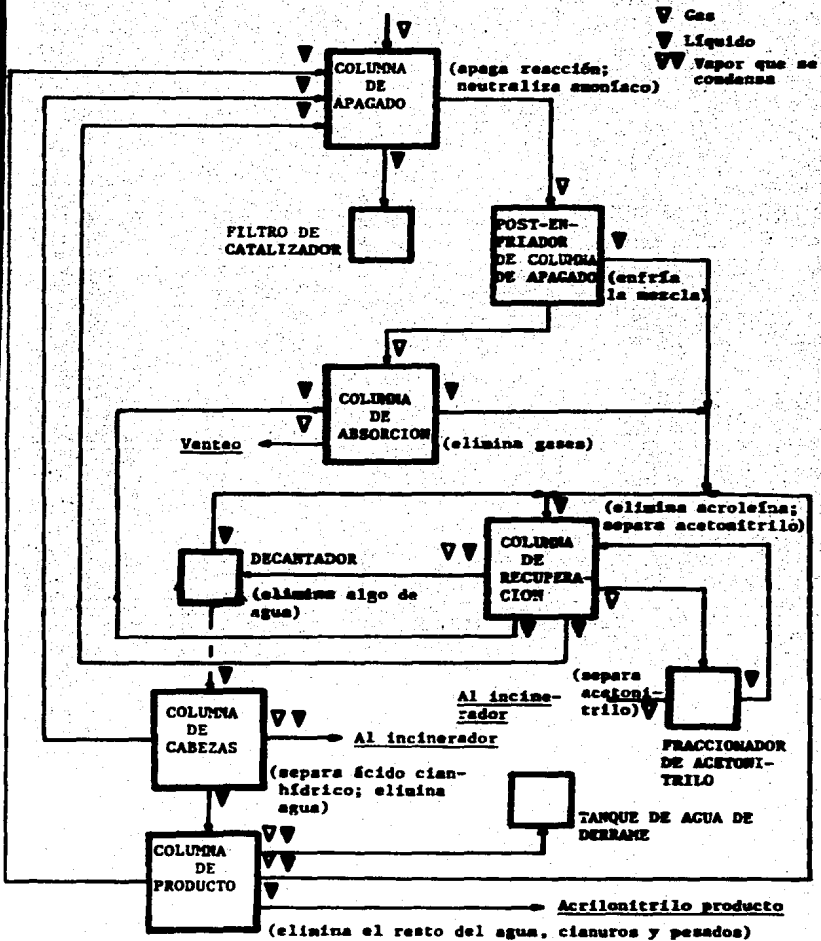
b. Equilibrio

Además de los balances de materia y energía, la simulación del equipo de separación estudiado, requiere del empleo de la llamada relación de reparto. Esta relación puede expresarse como:

$$K_1 = y_1/x_1 \quad \dots \quad (69)$$

donde K_1 es el coeficiente de reparto del componente 1 entre las fases I y II; y_1 es la fracción mol de 1 en la fase II; x_1 es la fracción mol de 1

FIGURA 10
Diagrama de bloques de la sección de separación



en la fase I.

El criterio termodinámico de equilibrio físico entre dos fases establece que:

$$f_1^I = f_1^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \dots (70)$$

donde:

f_1^I es la fugacidad del componente i en la fase I

f_1^{II} es la fugacidad del componente i en la fase II

N es el número de componentes presentes en ambas fases.

Cuando un sistema se encuentra en estado de equilibrio, el coeficiente de reparto entre fases, K_i , se identifica con la constante de equilibrio físico. En el caso de una etapa de separación, e.g. un plato de una torre de destilación, se habla de etapas teóricas cuando se considera que el sistema alcanza el equilibrio de fases.

El considerar a los sistemas en estudio en un estado de equilibrio permite el empleo, para cada componente, de las relaciones expresadas como igualdad de fugacidades. Posteriormente, el alejamiento del equilibrio que se presenta en la realidad, e.g. en un plato real, se describe afectando los resultados dados por las consideraciones de equilibrio, mediante un factor de eficiencia.

El equilibrio de fases se ha tratado tradicionalmente bajo dos enfoques: el de coeficientes de actividad, y el de ecuaciones de estado. La diferencia entre ellos radica, principalmente, en el método de cálculo de fugacidades de fases líquidas.

Para el caso de equilibrio líquido-vapor, ambos enfoques coinciden en el método de cálculo de fugacidades en la fase vapor. El método a seguir en ambos casos, para mezclas gaseosas no ideales es el de cálculo de coeficientes de fugacidad mediante el empleo de una ecuación de estado. A partir de la definición de coeficiente de fugacidad, se tiene para un componente i , en una mezcla gaseosa, que:

$$f_1^v = \hat{\phi}_1^v y_1 P \quad \dots (71)$$

donde:

f_1^v es la fugacidad del componente i en la fase vapor

y_1 es la fracción mol de i en el vapor

P es la presión total

$\hat{\phi}_1^v$ es el coeficiente de fugacidad de i en el vapor.

El coeficiente $\hat{\phi}_1^v$, función de temperatura, presión y composición, $\hat{\phi}_1^v(T, P, y_1)$, puede calcularse a partir de una ecuación de estado. La expresión matemática a usar depende de qué ecuación de estado se emplee, pero su derivación puede hacerse a partir de expresiones termodinámicas generales. A este respecto conviene consultar el trabajo de García Negrote (8). Comúnmente, cuando se trabaja la fase líquida bajo el enfoque de coeficientes de actividad, se utiliza la ecuación virial para la fase vapor.

Para fases líquidas, cuando se trabaja con el enfoque de coeficientes de actividad, se utiliza la expresión:

$$\hat{f}_1^v = x_1 \hat{V}_1 f_1^* \quad \dots (72)$$

donde:

- \hat{f}_1^v es la fugacidad de 1 en la disolución
- \hat{V}_1 es el coeficiente de actividad de 1 en la disolución
- x_1 es la fracción mol de 1 en la disolución
- f_1^* es la fugacidad de 1 en el estado de referencia

El empleo de la relación anterior requiere de la definición del estado estándar o de referencia, f_1^* . Los estados de referencia más comúnmente empleados son: el basado en la Ley de Henry y el basado en la Ley de Lewis y Randall. Para el cálculo del coeficiente de actividad, \hat{V}_1 , se utilizan diversos modelos. Algunos de los más conocidos son: Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC.

Cuando se trabaja con el enfoque de ecuaciones de estado, se parte de la misma definición de coeficiente de fugacidad:

$$\hat{f}_1^L = \hat{\phi}_1^L x_1 P \quad \dots (73)$$

donde:

- \hat{f}_1^L es la fugacidad de 1 en el líquido
- $\hat{\phi}_1^L$ es el coeficiente de fugacidad de 1 en el líquido
- x_1 es la fracción mol de 1 en el líquido
- P es la presión total

Al igual que para el vapor, el coeficiente de fugacidad $\hat{f}_1^L(x_1, T, P)$ se obtiene de una expresión matemática conforme con la ecuación de estado que se emplee.

La ecuación de estado, enfoque que se emplea en este trabajo, tiene la ventaja, sobre el método de coeficientes de actividad, de que permite el cálculo de fugacidades en cualquier fase con el mismo modelo, y de que no

requiere del manejo de estados de referencia.

En el equilibrio, de acuerdo a la condición de igualdad de fugacidades,

se tiene:

$$\hat{f}_1^L = x_1 \hat{f}_1^L P = y_1 \hat{f}_1^V P = \hat{f}_1^V \quad \dots (74)$$

Rearreglando la expresión, se obtiene:

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{\hat{f}_1^L}{\hat{f}_1^V} = K_1$$

Así, utilizando el enfoque de ecuación de estado, es posible obtener constantes de equilibrio (relaciones de reparto al equilibrio) como el cociente de coeficientes de fugacidad dados por las expresiones correspondientes a la ecuación seleccionada.

22. Ecuación de estado

a. Caracterización

Para la obtención de relaciones de equilibrio de fases y entalpías de mezclas no ideales, se ha seleccionado en este trabajo la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK), por ser una de las ecuaciones cúbicas de estado más verídicas y que mejores resultados ha tenido en la predicción de propiedades.

La ecuación SRK, explícita en presión, tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + bv} \quad \dots (75)$$

dónde:

- P es la presión absoluta
- T es la temperatura absoluta
- R es la constante universal de los gases
- v es el volumen molar

a y b son parámetros específicos para el, o los componentes en cuestión.

Esta ecuación es aplicable para hidrocarburos y compuestos no polares. Como puede observarse de la descripción del esquema de separación del proceso SOBHO, son cuatro los componentes principales a separar a partir de la columna de recuperación, a saber:

- acrilonitrilo \rightarrow producto principal
- ácido cianhídrico
- acetronitrilo
- agua

Todos ellos son compuestos polares que forman mezclas altamente no ideales. El tratamiento de los problemas de equilibrio físico que surgen en la separación requiere pues, de una modificación ulterior a la ecuación de SRK. Esta modificación, la propuesta por Mathias (17), se detallará más adelante.

b. Componentes puros

El uso de la ecuación de SRK para la predicción de propiedades de componentes puros, requiere de la evaluación de los parámetros a y b a partir de las propiedades críticas y factor acéntrico de la especie en cuestión.

Los parámetros a y b están dados por:

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha \quad \dots (76)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots (77)$$

donde, T_c y P_c corresponden a la temperatura y presión crítica de la especie en cuestión, respectivamente.

Ω_a y Ω_b son constantes propias de la ecuación de SRK que se obtienen aplicando la condición de van der Waals en el punto crítico, esto es que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad \dots (78)$$

Así, Ω_a y Ω_b para SRK son:

$$\Omega_a = 0.4274802335403$$

$$\Omega_b = 0.08664034996496$$

según apunta Bazúa (1).

α (alfa) es una función que incluye la dependencia de la temperatura del parámetro a , y es:

$$\alpha = [1 + m(1 - T/T_c)]^2 \quad \dots (79)$$

donde:

$$m = 0.480 + 1.374 \omega - 0.176 \omega^2 \quad (\text{original de Soave}) \dots (80)$$

y ω es el factor acéntrico de la especie considerada.

El uso de la ecuación de SRK para componentes puros requiere, pues, del conocimiento de tres constantes, T_c , P_c , y ω a partir de las cuales se pueden determinar los parámetros a y b .

Hasta aquí, la ecuación es útil para el tratamiento de hidrocarburos y compuestos no polares como nitrógeno y dióxido de carbono. La extensión a

compuestos polares requiere la inclusión de la modificación de Mathias a la ecuación de SRK. Esta modificación se plantea en el cálculo de α , como:

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - T/T_c \right) - p \left(1 - T/T_c \right) \left(0.7 - T/T_c \right) \right]^2 \quad \dots (81)$$

donde:

p es el parámetro polar de Mathias de la sustancia en cuestión.

El parámetro polar, p , es una constante de naturaleza empírica que se obtiene del ajuste (regresión) de datos experimentales de presión de vapor-temperatura.

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong, modificada por Mathias SRK-M, es aplicable a compuestos polares y proporciona buenas predicciones de datos de equilibrio de componentes puros. A diferencia de la ecuación de SRK, la ecuación de SRK-M requiere de cuatro constantes, T_c , P_c , a y b , para el cálculo de los parámetros a y b .

Más adelante en este trabajo se presentarán los resultados obtenidos del ajuste de datos de equilibrio, para la obtención de parámetros polares de los componentes acrilonitrilo, acetronitrilo, ácido cianhídrico y agua.

c. Mezclas

El tratamiento de mezclas binarias o multicomponentes para la obtención de propiedades con la ecuación de estado, requiere de la evaluación de los parámetros a y b correspondientes. La forma de evaluar los parámetros depende de la regla de mezclado seleccionada. Para una descripción de los diversos tipos de reglas de mezclado, consultar el trabajo de García Negrete. Baste decir aquí, que para el tratamiento de mezclas, se han empleado, en principio, las reglas de mezclado basadas en la teoría de las disoluciones. Los resultados se discuten en el subinciso B3.

La regla de mezclado clásica para el parámetro b es:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \dots (82)$$

donde:

b es el parámetro b de la mezcla

b_i es el parámetro b del componente puro i

x_i es la fracción mol de i en la mezcla

Para el parámetro a , la regla de mezclado clásica es:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \dots (83)$$

donde:

a es el parámetro a de la mezcla

x_i, x_j son las fracciones mol de los componentes i y j en la mezcla, respectivamente

a_{ij} es el parámetro a de cada par i, j en la mezcla.

Para $i = j$, a_{ij} corresponde a la a del componente puro i o j .

Para ejemplificar la forma de a de la mezcla, considérese una mezcla binaria de los componentes 1 y 2. Para ese caso:

$$a = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} = x_1 x_1 a_{11} + x_1 x_2 a_{12} + x_2 x_1 a_{21} + x_2 x_2 a_{22}$$

$$= x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_2$$

ya que

$$a_{11} = a_1$$

$$a_{22} = a_2 \quad \text{y}$$

$$a_{12} = a_{21}$$

Los parámetros a_{ij} para $i \neq j$, se evalúan a partir de:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \dots (84)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria entre los componentes i y j . El parámetro k_{ij} , como el parámetro polar de Mathias, es una constante empírica que se obtiene a partir del ajuste (regresión) de datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias.

Para el caso de una mezcla de cuatro componentes, como la que forman acrilonitrilo, acetonitrilo, ácido cianhídrico y agua, se tiene, pues, la necesidad de evaluar seis constantes binarias de interacción correspondientes a los pares:

acrilonitrilo-agua

acrilonitrilo-acetonitrilo

acrilonitrilo-ácido cianhídrico

acetonitrilo-agua

acetonitrilo-ácido cianhídrico

ácido cianhídrico-agua

La regla de mezcla basada en la teoría de disoluciones para la ecuación de Soave tiene el siguiente aspecto:

$$\left(\frac{A}{B}\right)_M = \frac{-1}{0.693} \left[\sum_i x_i \left(\frac{A}{B}\right)_i (-0.693) + \left(\frac{A^E}{n_T RT}\right)_{res} \right] \quad \dots (85)$$

donde A y B son los parámetros a y b de la ecuación de estado, en su forma adimensional, esto es:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{y} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad \dots (86)$$

Los subíndices M e i indican que se trata de los parámetros correspondientes a la mezcla y componentes puros, respectivamente.

$\left(\frac{A^E}{n_T RT}\right)_{\text{res}}$ es la contribución residual a la energía libre de Helmholtz en exceso

n_T es el número total de moles de la mezcla

En el trabajo de García Negrete, puede hallarse una justificación de esta ecuación, así como un tratamiento más amplio. Baste aquí con saber que, a partir de la ecuación para $(A/B)_M$, es posible calcular el parámetro A (o a) de mezcla para la ecuación SHK-M, conocido el valor del parámetro B de la misma mezcla considerada. Este último puede calcularse a partir de la regla clásica para b de mezcla. Es necesario, además, conocer el término

$\left(\frac{A^E}{n_T RT}\right)_{\text{res}}$

Como lo apunta García Negrete, a presiones bajas y moderadas se puede hacer la siguiente aproximación:

$$\left(\frac{A^E}{n_T RT}\right)_{\text{res}} = - \left(\frac{G^E}{n_T RT}\right)_{\text{res}} \quad \dots (87)$$

donde $\left(\frac{G^E}{n_T RT}\right)_{\text{res}}$ es la contribución residual a la energía libre de Gibbs en exceso. Esta última puede calcularse con las relaciones dadas por las ecuaciones de coeficientes de actividad (UNIQUAC, BERTL, Wilson, etc.).

En este trabajo se utiliza la ecuación de UNIQUAC, para la cual, tratándose de una mezcla binaria:

$$\left(\frac{G^E}{n_T RT}\right)_{\text{res}} = -C \left[q_1^* x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 T_{12}) + q_2^* x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 T_{12}) \right] \quad \dots (88)$$

donde:

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q_1^*}{x_1 q_1^* + x_2 q_2^*} \quad ; \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q_2^*}{x_1 q_1^* + x_2 q_2^*}$$

$$T_{12} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{12}}{RT}\right) \quad ; \quad T_{21} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{21}}{RT}\right)$$

q_1^* y q_2^* son parámetros estructurales modificados de área molecular, y son constantes tabuladas para un buen número de sustancias (25).

Δu_{12} y Δu_{21} son parámetros de energía que pueden obtenerse del ajuste

(regresión) de datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias.

El parámetro C puede ser ajustado a partir de datos de equilibrio, al igual que los parámetros de energía, o bien fijarse como constante igual a la unidad.

En resumen, el cálculo del parámetro a de la ecuación de SCK-H requiere, si se está empleando la regla tradicional, del conocimiento de tantas constantes de interacción binaria, k_{ij} , como parejas distintas puedan formarse con los componentes de la mezcla estudiada. Estas constantes se obtienen de la regresión de datos de equilibrio binario.

Si se está empleando la regla de mezclado dada por la teoría de disoluciones y, en particular, con el uso de la ecuación UNIQUAC, es necesario el conocimiento de los parámetros binarios de energía, Δu_{12} y Δu_{21} para cada par distinto posible de componentes de la mezcla. Además, cuando se emplea esta regla de mezclado, es necesaria también la evaluación previa del parámetro b de la mezcla.

Una variante del caso de regla de mezclado con UNIQUAC es de cuando además de los dos parámetros de energía, se ajusta también, a partir de datos binarios de equilibrio, un tercer parámetro, C, para cada pareja distinta posible de componentes de la mezcla.

Más adelante se presentarán los resultados de las regresiones (ajustes) efectuados para tratar la mezcla de interés para la sección de separación del proceso de obtención de acrilonitrilo.

d. Propiedades

La simulación del comportamiento de los equipos de separación del proceso que se estudia requiere, como ya se ha indicado, de la evaluación de propiedades termodinámicas. Estas propiedades son, en concreto, entalpías y fugacidades.

La entalpía molar de una mezcla, calculada a partir de la ecuación de Soave se obtiene de:

$$h = \sum_1 x_i h_i^f + RT \left[z - 1 + A \left(1 - \frac{1}{z} \frac{dz}{dT} \right) Z \right] \quad \dots (89)$$

$$Z = \frac{1}{B} \ln \frac{z}{z+B}$$

donde:

x_i es la fracción mol del componente i en la mezcla

- h_1^f es la entalpía de gas ideal del componente 1 a la temperatura de la mezcla
- R es la constante universal de los gases
- T es la temperatura de la mezcla
- z es el factor de compresibilidad de la mezcla a su presión y temperatura
- A es la forma adimensional del parámetro a, de la ecuación de Soave, para la mezcla
- a es el parámetro a de la ecuación de Soave para la mezcla
- B es la forma adimensional del parámetro b, de la ecuación de Soave, para la mezcla

Habiendo ahondado sobre la forma de calcular a, b, A y B para una mezcla dada, se hablará en seguida, sobre la manera de calcular las cantidades h_1^f , z y da/dT .

La entalpía de gas ideal del componente puro 1, h_1^f , se obtiene del mismo modo que como se plantea en la sección de aspectos termodinámicos del capítulo II de este trabajo (inicio c). Así,

$$h_1^f = \Delta h^0 f_1 + \int_{T^0}^T C_{p1} dT \quad \dots (90)$$

El factor de compresibilidad de la mezcla se calcula resolviendo la ecuación cúbica en z que resulta de sustituir $z = \frac{Pv}{RT}$ (definición de factor de compresibilidad) en la ecuación de estado. Para la ecuación de Soave, el polinomio resultante es:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0 \quad \dots (91)$$

Donde A y B son las formas adimensionales de a y b de la mezcla (ecuaciones no. 86).

Para resolver esta ecuación es necesario, además, conocer el estado físico de la mezcla considerada, pues la raíz z es una para fases líquidas, y otra para fases gaseosas. Romero y Molina (31) presentan un interesante estudio sobre búsqueda de la raíz deseada y factibilidad de encontrarla, con la ecuación de Soave.

La derivada del parámetro a, el cual, como hemos visto es función de la temperatura, con respecto a la temperatura es, para la ecuación de SRK:

$$\left(\frac{da}{dT}\right)_{SRK} = T \sum_{ij} a_{ij} \left[\frac{-a_i \sqrt{T/Tc_i}}{2 \alpha_i^{1/2}} - \frac{a_j \sqrt{T/Tc_j}}{2 \alpha_j^{1/2}} \right] \quad \dots (92)$$

donde ya todas las literales han sido definidas con anterioridad.

Para la ecuación de SRK-M, esta derivada adopta otra forma:

$$\left(\frac{da}{dT}\right)_{\text{SRK-M}} = \frac{T^2 \sum_j x_j k_{1j} a_{1j}}{2 \alpha_1} \left[\frac{1}{\alpha_1} \left[n_1 \sqrt{\frac{T}{T_{c1}}} + 2 p_1 \left(2 \left(\frac{T}{T_{c1}} \right)^2 - 1.7 \left(\frac{T}{T_{c1}} \right) \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{1}{2 \alpha_1} \left[n_j \sqrt{\frac{T}{T_{c_j}}} + 2 p_j \left(2 \left(\frac{T}{T_{c_j}} \right)^2 - 1.7 \left(\frac{T}{T_{c_j}} \right) \right) \right] \right] \dots (93)$$

donde p_1 y p_j son los parámetros polares de Mathias para las especies 1 y j, respectivamente.

La fugacidad de un componente en una mezcla, a partir de la ecuación de Soave, se obtiene de:

$$\ln \frac{\hat{f}_1}{x_1 P} = \frac{B_1}{B} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B} \left[\frac{B_1}{B} - \frac{2 \sum_j x_j \sqrt{A_1 A_j} (1 - k_{1j})}{A} \right] L \dots (9)$$

$$L = \ln \frac{z}{z+B}$$

donde:

$\frac{\hat{f}_1}{x_1 P}$ es el coeficiente de fugacidad de 1 en la mezcla, \hat{f}_1

x_j es la fracción mol del componente j en la mezcla

A_1 y B_1 son las formas adimensionales de los parámetros a y b del componente 1 puro

A_j es la forma adimensional del parámetro a del componente j puro

A , B son las formas adimensionales de los parámetros a y b de la mezcla

z es el factor de compresibilidad de la mezcla en fase líquida o vapor, según el coeficiente de fugacidad que se está evaluando

k_{1j} es la constante de interacción binaria entre las especies 1 y j

Las ecuaciones presentadas en esta sección permiten el cálculo de propiedades con la ecuación SRK-M, y considerando que se emplea la regla de mezclado tradicional para los parámetros a y b.

B3. Evaluación de parámetros

Como fue señalado antes, el uso de la ecuación de SRK-M para el cálculo de fugacidades y entalpías requiere de la evaluación de parámetros polares para cada uno de los componentes de la o las mezclas a tratar, así como de constantes de interacción binarias para cada pareja de componentes. En esta sección se discutirá el problema de la obtención de estos parámetros a partir

de datos de equilibrio líquido-vapor.

a. Método empleado

El ajuste o regresión de datos de equilibrio consiste en encontrar los valores de los parámetros ajustables de una ecuación dada que hagan que ésta reproduzca de la mejor manera posible dichos datos. Para tal fin, los métodos de ajuste, en general, definen una función de error, la cual es una medida de la desviación que hay entre los datos y los valores calculados por la ecuación, y encuentran el valor del parámetro o parámetros ajustables, para el cual dicha función alcanza un mínimo.

Aunque parezca trivial, el problema de ajuste de datos no lo es tanto, pues entre otras cosas, es sensible a la forma escogida para la función de error. En este trabajo se utilizará el método de máximas "verosimilitud" descrito en el libro de Prausnitz (25); en particular, se utiliza aquí el programa de computadora descrito por García Hegrate (8), que incluye la opción para ajuste de datos con la ecuación de SRK. Las modificaciones necesarias fueron hechas para utilizar el programa con la ecuación de SRK-M.

b. Parámetro polar

Los datos de equilibrio necesarios para hallar el parámetro polar de un componente dado son datos de presión de vapor del componente puro, a distintas temperaturas. Estos datos pueden ser experimentales, o bien, generados por medio de una ecuación empírica que reproduzca satisfactoriamente los valores experimentales. En este trabajo se optó por generar datos de presión de vapor, a partir de la ecuación de Antoine, para todos los compuestos considerados. La ecuación de Antoine tiene la forma:

$$\ln P_v = AN - \frac{BN}{T+CN} \quad \dots (95)$$

donde:

P_v es la presión de vapor

T es la temperatura

AN, BN y CN son las constantes de Antoine

A continuación, se incluye una tabla (Tabla 6) con los valores de AN, BN y CN, tomados del apéndice del libro de Reid, Sherwood y Prausnitz (30) para algunos compuestos, cuando P_v se da en milímetros de mercurio, y T en grados Kelvin:

Tabla 6
Constantes de Antoine para compuestos de interés

Compuesto	AN	BN	CN
acrilonitrilo	15.9253	2,782.21	-51.15
acetónitrilo	16.2874	2,945.47	-49.15
ác. cianhídrico	16.5138	2,585.80	-37.15
agua	18.3036	3,816.44	-46.13
ác. acrílico	16.5617	3,319.18	-80.15
amoníaco	16.9481	2,132.50	-32.98
propileno	15.7027	1,807.53	-26.15
acetaldehído	16.2481	2,465.15	-37.15
acetona	16.6513	2,985.07	-52.16
metanol	18.5875	3,626.55	-34.29
acroleína	15.9057	2,606.53	-45.15

En la Tabla 7 se presentan los valores de parámetros polares para los cuatro compuestos de primordial interés, junto con los de otros compuestos relacionados. Los valores fueron obtenidos para datos generales en el intervalo de temperaturas también anotado en la tabla con el programa de García Negrete. Se tabula también la suma de cuadrados de los residuos ponderados, σ^2 , medida de la "bondad del ajuste".

Tabla 7
Parámetros polares de Mathias

Compuesto	Parámetro polar	T _{min} ("K)	T _{max} ("K)	σ^2
acrilonitrilo	0.24275 \pm 0.00587	255	385	184.980
acetónitrilo	0.13930 \pm 0.00533	260	390	158.210
ácido cianhídrico	0.32714 \pm 0.00413	235	330	24.929
agua	0.12867 \pm 0.000812	285	440	10.195
ácido acrílico	0.33158 \pm 0.00963	315	450	305.260
amoníaco	0.04974 \pm 0.00124	180	260	6.502
propileno	0.03049 \pm 0.00301	160	240	35.581
acetaldehído	0.15811 \pm 0.00215	210	320	25.671
acetona	0.08507 \pm 0.000404	240	350	0.726
metanol	0.21823 \pm 0.00379	260	360	31.667
acroleína	0.23936 \pm 0.00375	235	360	49.461

No obstante la variación relativamente grande para el valor de σ^2 , de los cuatro componentes de primordial interés, es posible afirmar que el error en las predicciones de presión de vapor de componentes puros, con la ecuación SRK-M, no excede del diez por ciento. Con el fin de aclarar mejor

este aspecto, en las gráficas 22 a 25 se muestran los datos del logaritmo natural de la presión de vapor contra la temperatura, dados por la ecuación de Antoine, y las ecuaciones de SRK y SRK-M. Un problema adicional de ajuste que puede presentarse -como de hecho sucedió en el caso del ácido cianhídrico- es el de la dependencia de la estimación inicial para la convergencia del método. En el caso del ácido cianhídrico, por ejemplo, se tuvo que proporcionar al método un valor inicial bastante cercano al valor final anotado en la tabla, para lograr la convergencia. Este problema de inicialización, debido, seguramente, a la forma adoptada por la función de error, resulta un contratiempo cuando se desconoce el valor aproximado del mejor parámetro polar.

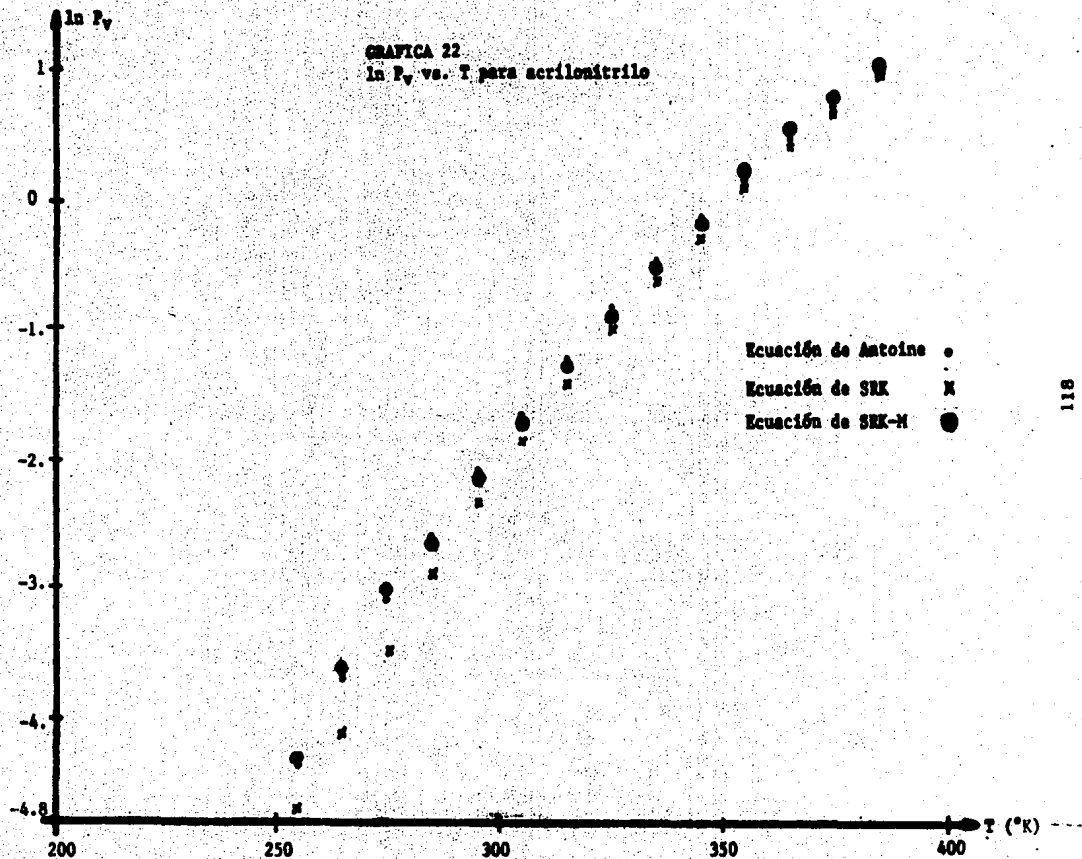
c. Parámetros de interacción

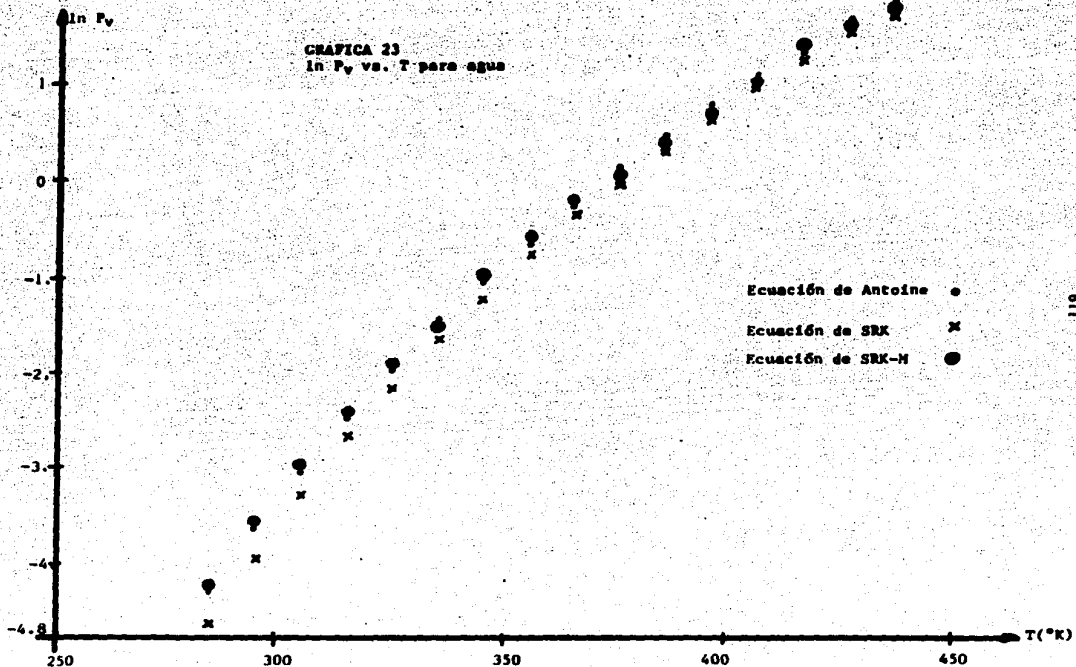
Cuando se utiliza la regla de mezclado tradicional para el parámetro a de la ecuación de SRK-M, es necesario evaluar constantes de interacción binaria, k_{ij} , para cada pareja de componentes. En este trabajo, se ajustan parámetros de interacción para cinco de las seis parejas de componentes formadas por los cuatro compuestos a separar, a partir de datos de equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura. Para la pareja restante, no fue posible encontrar datos de equilibrio en la literatura, pero, como primera aproximación, se proporciona un valor propuesto de k_{ij} , con base en los resultados obtenidos para las otras parejas, y en consideraciones de fuerzas de atracción molecular.

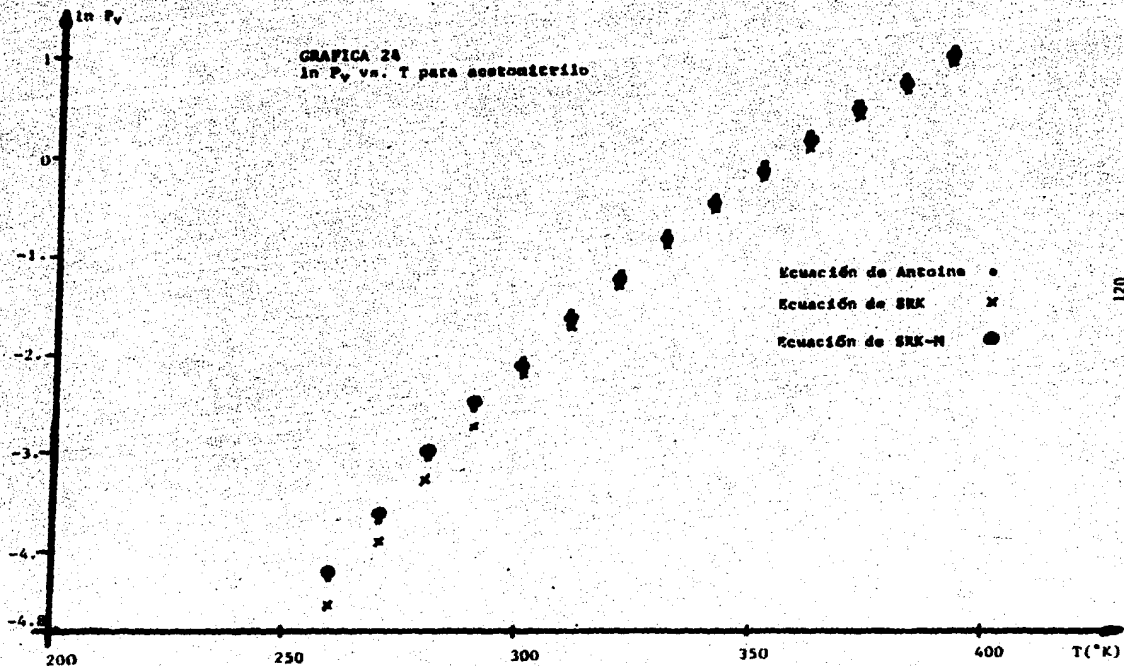
Las seis parejas estudiadas y sus respectivas fuentes de datos experimentales son:

acrilonitrilo-agua	(28)
acrilonitrilo-ácido cianhídrico	(29)
acrilonitrilo-acetonitrilo	(2)
acetonitrilo-agua	(2)
agua-ácido cianhídrico	(23)
acetonitrilo-ácido cianhídrico	---

Mediante la utilización de las distintas opciones con que cuenta el programa de ajuste empleado, fue posible evaluar constantes de interacción binaria para los datos de equilibrio binario de las cinco primeras parejas anotadas arriba. Los datos que se ajustaron, a presión constante, fueron, para cada pareja, los que se anotan en las tablas 8 a 12; en todas ellas, x_1 es la fracción mol del componente uno en el líquido, y y_1 es la fracción mol del componente uno en el vapor.







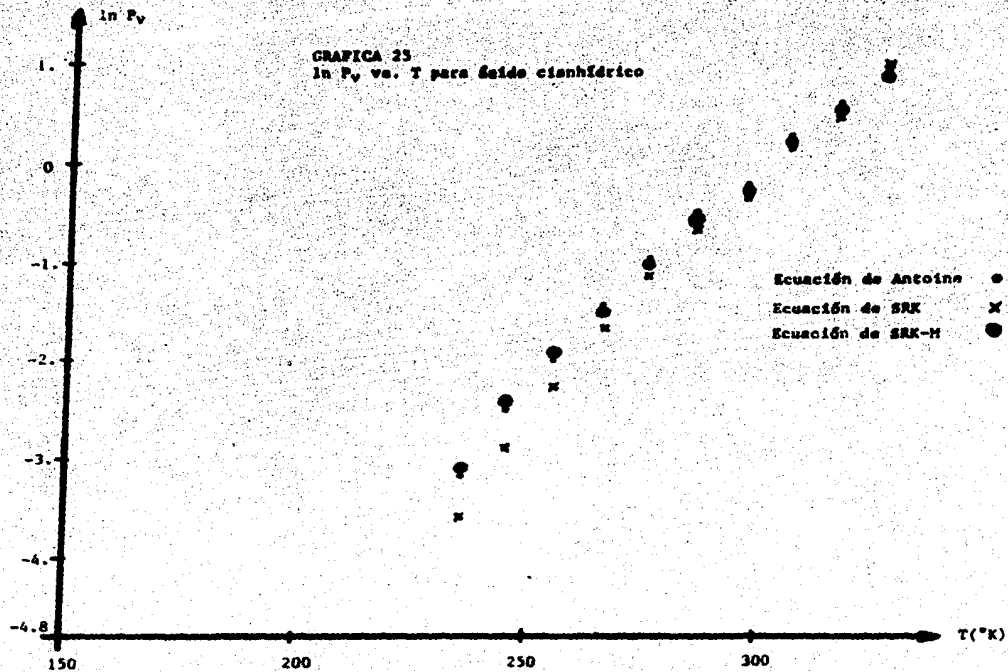


Tabla 8
 Datos experimentales acrilonitrilo-agua

Acrilonitrilo (1) - Agua (2)

P=200 mm Hg

T(°C)	x ₁	y ₁
58.60	0.0055	0.2860
47.10	0.0100	0.6010
35.20	0.0210	0.7680
33.00	0.0275	0.7795
33.70	0.9050	0.8070
35.20	0.9410	0.8780
36.80	0.9750	0.9460

Tabla 9

Datos experimentales acrilonitrilo-ácido cianhídrico

Acrilonitrilo (1) - Acido cianhídrico (2)

P=600 mm Hg

T(°C)	x ₁	y ₁
66.50	0.0530	0.1520
62.00	0.1070	0.2790
58.10	0.1650	0.4130
53.00	0.2270	0.5100
48.40	0.3060	0.6490
43.30	0.3880	0.7320
36.40	0.5600	0.8760
34.30	0.6210	0.9070
28.50	0.7520	0.9560

Tabla 10

Datos experimentales acrilonitrilo-acetonitrilo

Acrilonitrilo (1) - Acetonitrilo (2)

P=760 mm Hg

T(°C)	x ₁	y ₁
79.8	0.079	0.098
79.2	0.168	0.206
78.5	0.317	0.350
78.2	0.406	0.431
77.7	0.557	0.586
77.4	0.780	0.791

Tabla 11
Datos experimentales acetonitrilo-agua

Acetonitrilo (1) - Agua (2)

P=760 mm Hg		
T(°C)	x_1	y_1
86.5	0.029	0.263
81.1	0.093	0.305
80.0	0.142	0.359
78.6	0.254	0.617
77.4	0.402	0.655
76.7	0.507	0.664
76.6	0.527	0.673
76.6	0.839	0.780
80.4	0.986	0.945

Tabla 12
Datos experimentales ácido cianhídrico-agua

Ácido cianhídrico (1) - Agua (2)

P=760 mm Hg		
T(°C)	x_1	y_1
96.90	0.0030	0.1210
92.70	0.0060	0.2240
89.20	0.0090	0.2930
80.90	0.0170	0.4480
71.30	0.0280	0.6700
53.90	0.0590	0.8650
36.30	0.2750	0.9480
33.60	0.3920	0.9540
30.10	0.6410	0.9700
28.00	0.8770	0.9750
26.60	0.9750	0.9890

En la tabla 13, se presentan los valores de los parámetros de interacción, obtenidos a partir del ajuste de los anteriores datos experimentales:

Tabla 13
Constantes de interacción binaria

Pareja	k_{ij}	2
acrilonitrilo-agua	0.01499 ± 0.00853	5.0413
acetonitrilo-agua	-0.17120 ± 0.00843	105.59
ácido cianhídrico-agua	-0.21228 ± 0.00513	114.04
acrilonitrilo-acetonitrilo	0.02511 ± 0.00264	11.777
acrilonitrilo-ácido cianhídrico	-0.03306 ± 0.00318	18.508

Se anotan en la tabla los valores de g^2 , como medida de "bondad del ajuste". Para el caso de acetonitrilo-ácido cianhídrico, dado que no se tienen datos experimentales, se obtuvo un valor propuesto con base en el valor numérico obtenido para acrilonitrilo-ácido cianhídrico, y en consideraciones de atracción molecular. Dicho valor es:

$$\text{acetonitrilo-ácido cianhídrico} \quad k_{1j} = -0.03000$$

Como ya se ha mencionado antes, se hicieron ajustes también con la regla de mezclado resultante de la aplicación de la teoría de disoluciones, y en particular, de la ecuación de UNIQUAC. Los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14
Constantes de UNIQUAC

Pareja	UNIQUAC 2 parámetros $\Delta_{12} \Delta_{21}$	g^2	UNIQUAC 3 parámetros $\Delta_{12} \Delta_{21} C$	g^2
acrilonitrilo- agua	345.16978 604.54781	9.3738	601.15996 31.83626 2.00077	18.065
acetonitrilo- agua	933.02974 819.69332	10.218	736.80040 715.09661 1.07651	4.4508
ácido cianhídrico- agua	630.23085 584.65570	22.251	54.49353 214.78900 3.18017	28.657
acrilonitrilo- acetonitrilo	No converge		-201.63716 -21.85699 - 0.01968	41.322
acrilonitrilo- ácido cianhídrico	-241.75159 523.81435	19.051	478.04556 -691.63791 -9.70355	16.873

Como puede verse, por el valor de g^2 , algunos ajustes son mejores con UNIQUAC que con la regla tradicional (k_{1j}); no obstante, el modelo de UNIQUAC no proporciona valores para todas las parejas, por lo cual, en principio, se consideró conveniente utilizar los valores de k_{1j} para pruebas de la ecuación de estado en la obtención de relaciones de equilibrio a partir de datos de proceso.

En la gráfica 26 se muestran los datos experimentales para el sistema

acrilonitrilo-ácido cianhídrico, así como los datos generados con la ecuación SRK-M sin parámetros de interacción ($k_{12} = 0$), con el parámetro k_{12} reportado en la tabla 13, y con los parámetros de UNIQUAC reportados en la tabla 14. Cabe mencionar que en algunos casos, a ciertas composiciones, se tienen problemas de convergencia en los programas de temperaturas de rocío y burbuja de ciertos sistemas binarios, cuando se utiliza la ecuación SRK-M. Este problema es muy notorio en los casos de mezclas con agua. Así, en este estudio hubo problemas de convergencia en temperaturas de rocío y burbuja, con los sistemas ácido cianhídrico-agua, acrilonitrilo-agua y acetronitrilo-agua. Con relación a esta dificultad y sus posibles soluciones, puede consultarse el trabajo de Molina y Romero (31).

B4. Simulación

Una vez especificadas las bases para el cálculo de entalpías (balances) y fugacidades (equilibrio), es posible aplicar los resultados obtenidos a la simulación del comportamiento de algunos equipos de separación. En este subinciso se identificará el simulador empleado, se describirá el procedimiento seguido y se presentarán los resultados obtenidos.

a. Método y secuencia

Con el objeto de aplicar los resultados obtenidos a partir del análisis termodinámico efectuado en esta sección, se procedió a utilizar un programa simulador de equipos y procesos. Este programa pertenece al Departamento de Ingeniería Química de la División de Estudios de Posgrado (Facultad de Química). En este trabajo no se pretende describir los fundamentos y funcionamiento de este programa, por lo que se recomienda al lector interesado consultar el trabajo de Cuaderrama y Morones (10). Aquí, simplemente se describirá la forma en que el simulador fue utilizado.

Dado el objetivo fundamental de aplicar los fundamentos termodinámicos previamente discutidos, se procedió a efectuar una simulación relativamente simple de los cuatro equipos principales de la Sección de Separación, *i.e.*, las cuatro columnas de destilación. El programa de simulación hubo de ser modificado para permitir la incorporación del modelo SRK-M en los cálculos de propiedades. A continuación, para cada una de las torres, se describirá la utilización del programa simulador, y los resultados, con éste, obtenidos.

5. Resultados

1. Columna de producto

La columna de producto, última en el esquema de separación, tiene por función eliminar agua del acrilonitrilo, para obtener éste como producto, a través de una corriente de extracción lateral. Así pues, esta columna es una columna de destilación binaria acrilonitrilo-agua, cuyo esquema es el siguiente:

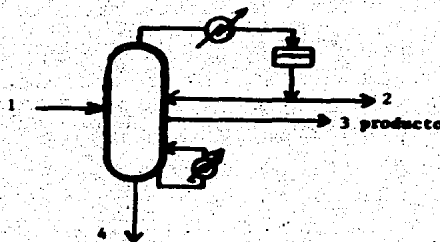


FIGURA 11
Columna de producto

Los datos suministrados al simulador, basados en datos del proceso de Tulsa, están contenidos en un archivo (DATCAVI), mismo que se describe en seguida:

Archivo DATCAVI	Explicación
1. ACRILO 1986	Nombre del trabajo y fecha
2. SUSTDI	Método de convergencia: sustitución directa
3. 1,C.001,5,1	Las variables de convergencia se imprimen cada iteración; Tolerancia=0.001; las corrientes se imprimen cada cinco iteraciones; se imprimen los datos del equipo
4. EC.EDO	Método de cálculo de propiedades: ecuación de estado
5. 1,1	Se incluyen parámetros de interacción; la ecuación empleada es la de Soave
6. 4,2	Cuatro corrientes; dos componentes
7. 1,0,1,0,1	Número de la corriente -alimentación; no se incluye en la simulación el equipo del que viene; va al equipo 1 en la simulación -columna; no tiene variables de convergencia; se dan datos

Archivo DATCAVI	Explicación
8. 104, 13.2842, 290.26, 0.86	de la corriente Datos corriente 1: temperatura, °F; presión, psia; flujo molar del compo- nente 1 -acrilonitrilo-, lbmol/hr; flujo molar del componente 2, agua, lbmol/hr.
9. 2, 1, 0, 0, 0	Corriente dos, (domo); viene del equipo 1 (columna); no se incluye en la simu- lación el equipo al que va; no tiene variables de convergencia; no se dan datos
10. 3, 1, 0, 0, 0	Mismos datos para corriente 3 (extrac- ción lateral)
11. 4, 1, 0, 0, 0	Mismos datos para corriente 4 (fondos)
12. 1	Número de equipos: uno
13. 1 DESTI2	Número de equipo; método empleado para resolver el equipo: método del punto de burbuja
14. COLUMNA DE PRODUCTOS	Título del equipo
15. 52, 1, 3, 0, 0	Número de platos; número de alimenta- ciones; número de extracciones líquidas; número de extracciones vapor; número de platos con calentamiento externo
16. 40, 1	Plato en que se introduce la alimenta- ción; alimentación número 1
17. 1, 2, 0, 12.34	Plato de donde se saca la primera ex- tracción líquida; corriente correspon- diente a esta extracción (número); flujo se da en lbmol/hr; flujo en lbmol/hr
18. 12, 3, 0, 259.71	Mismos datos para segunda extracción líquida (extracción lateral)
19. 51, 4, 0, 15.42	Mismos datos para tercera extracción líquida (fondos)
20. 5.4158, 9.2842, 32.89, 3.6	Presión en el domo (psia); presión en el fondo (psia); relación de reflujo (cantidad recirculada /cantidad extraída del condensador); subenfria- miento del reflujo, °F.
21. 75, 1, 0.5, 0.5, 1, 1	Número máximo de iteraciones permitido; control para opción de cálculo, se usa 1; amortiguamiento para los incrementos de temperatura; amortiguamiento para los

Archivo DATCAVI	Explicación
22. 2, 2, 109.4, 51 147.2	Incrementos de los flujos totales; control para la opción de cálculo, se usa 1; se escriben los resultados del equipo en cada iteración
23. 29, 32	Número de parejas plato-temperatura para formar el perfil inicial de temperatura; plato temperatura (2, 109.4°F); plato-temperatura (51, 147.2)
24. 0.24275, 0.12867	Números de los dos componentes en el banco de datos de componentes
25. SECUREN	Parámetros polares de Mathias para los componentes 1 y 2
26. 1	Título relativo a la secuencia empleada para resolver los equipos
27. 0	Número del equipo que se resuelve primero El equipo resuelto no se encuentra en el ciclo de convergencia

El simulador proporciona un gran número de resultados, pero aquí nos limitaremos a reproducir el perfil final de temperaturas y composiciones en la torre, y los datos de las corrientes.

Tabla 15
Perfil de temperaturas
Columna de producto

Plato	Temperatura (°F)
domo	113.8
1	124.0
2	126.2
3	127.2
4	127.9
5	128.5
6	129.1
7	129.7
8	130.2
9	130.8
10	131.4
11	131.9
12	132.5
13	133.0
14	133.6
15	134.1

Plato	Temperatura (°F)
16	134.7
17	135.2
18	135.7
19	136.2
20	136.7
21	137.3
22	137.8
23	138.3
24	138.8
25	139.2
26	139.8
27	140.2
28	140.7
29	141.2
30	141.6
31	142.1
32	142.6
33	143.0
34	143.5
35	144.0
36	144.4
37	144.9
38	145.3
39	145.7
40	146.2
41	146.7
42	147.1
43	147.6
44	148.0
45	148.4
46	148.8
47	149.2
48	149.7
49	150.1
50	150.5
fondo	150.9

Tabla 16
 Perfil de composiciones 1 (acrilonitrilo); 2 (agua)
 Columna de producto

Plato	Composición líquido (x_1) (en fracciones mol)	Composición vapor (y_1)
domo	0.94144271	0.78638625
1	0.98641965	0.94144274
2	0.99667861	0.98510640
3	0.99990810	0.99506828
4	0.99938775	0.99723441
5	0.99949030	0.99770110
6	0.99951162	0.99780147
7	0.99951513	0.99782278
8	0.99951526	0.99782751
9	0.99951437	0.99782824
10	0.99951332	0.99782801
11	0.99951245	0.99782816
12	0.99951159	0.99782814
13	0.99951035	0.99782779
14	0.99950951	0.99782711
15	0.99950850	0.99782661
16	0.99950746	0.99782597
17	0.99950626	0.99782493
18	0.99950550	0.99782451
19	0.99950437	0.99782405
20	0.99950346	0.99782346
21	0.99950263	0.99782301
22	0.99950149	0.99782218
23	0.99950024	0.99782125
24	0.99949929	0.99782061
25	0.99949852	0.99782009
26	0.99949723	0.99781917
27	0.99949649	0.99781903
28	0.99949555	0.99781836
29	0.99949463	0.99781796

Plato	Composición líquido (x_1) (en fracciones mol)	Composición vapor (y_1)
30	0.99949359	0.99781689
31	0.99949271	0.99781653
32	0.99949168	0.99781579
33	0.99949086	0.99781539
34	0.99949005	0.99781501
35	0.99948914	0.99781433
36	0.99948816	0.99781371
37	0.99948716	0.99781319
38	0.99948633	0.99781249
39	0.99948557	0.99781208
40	0.99987501	0.99946788
41	0.99996974	0.99987085
42	0.99999274	0.99996867
43	0.99999836	0.99999246
44	0.99999982	0.99999845
45	1.00000000	0.99999993
46	1.00000000	0.99999999
47	1.00000000	1.00000000
48	1.00000000	1.00000000
49	1.00000000	1.00000000
50	1.00000000	1.00000000
fondo	1.00000000	1.00000000

Datos de las corrientes:

Alimentación: $P=13.2$ psia
 Entalpía: $-2,869,005$ BTU/hr
 Flujo acrilonitrilo: 290.26 lbmol/hr
 Flujo agua: 0.86 lbmol/hr

Extracción del domo: $P=5.42$ psia
 Entalpía: $-118,820$ BTU/hr
 Flujo acrilonitrilo: 11.76 lbmol/hr
 Flujo agua: 0.73 lbmol/hr

$T=104$ °F

$T=113.8$ °F

Extracción lateral: $P = 6.25$ psia $T = 131.9^{\circ}\text{F}$
 Entalpía: $-2,379,810$ BTU/hr
 Flujo acrilonitrilo: 262.88 lbmol/hr
 Flujo agua: 0.13 lbmol/hr
 Extracción de fondos: $P = 9.21$ psia $T = 150.48^{\circ}\text{F}$
 Entalpía: $-132,717$ BTU/hr
 Flujo acrilonitrilo: 15.62 lbmol/hr
 Flujo agua: 0.15×10^{-8} lbmol/hr

2. Fraccionador de acetónitrilo

Los datos alimentados al programa para simular el funcionamiento del fraccionador de acetónitrilo, se resumen en el archivo DATCAV 3. Su significado puede determinarse por comparación con el archivo DATCAV 1, ya antes explicado. En caso de duda, conviene que el lector consulte el trabajo de Guadarrama y Morones. El esquema correspondiente al fraccionador de acetónitrilo, es el siguiente:

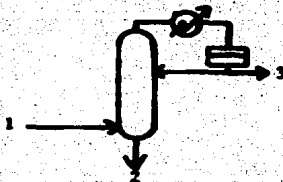


FIGURA 12
 Fraccionador de acetónitrilo

Los componentes son: acetónitrilo (1), ácido cianhídrico (2) y agua (3).

Archivo DATCAV3

1. ACRILO 1986
2. SUSTDI
3. 1,0,001,5,1
4. EC.EDO
5. 1,1
6. 3,3
7. 1,0,1,0,1

8. 224.6,25.6724,15.15,1.14,294
 9. 2,1,0,0,0
 10. 3,1,0,0,0
 11. 1
 12. 1 DESTI2
 13. FRACCIONADOR DE ACETONITRILLO
 14. 17,1,2,0,0
 15. 16,1
 16. 16,2,0,276.09
 17. 1,3,0,45.26
 18. 18.1128,20.6724,6.0,100.8
 19. 100,1,0.1,0.9,1,1
 20. 2,2,201.2,16,224.6
 21. 30,31,32
 22. 0.13930,0.32714,0.12867
 23. SECUEM
 24. 1
 25. 0

Los resultados generados con este archivo de datos, se muestran a continuación:

Tabla 17
 Perfil de temperaturas
 Fraccionador de acetonitrilo

Plato	Temperatura (°F)	Plato	Temperatura (°F)
domo	88.4	8	227.3
1	205.0	9	227.7
2	224.1	10	228.1
3	225.1	11	228.5
4	225.6	12	228.9
5	226.0	13	229.3
6	226.4	14	229.7
7	226.9	15	230.1
		fondo	233.2

Tabla 18
Perfil de composiciones
Fraccionador de acetonitrilo

Plato	Composición del líquido (fracción mol)	
	x_1 (acetonitrilo)	x_2 (ácido cianhídrico)
domo	0.33943242	0.02575876
1	0.01029104	0.00048740
2	0.00127544	0.00005628
3	0.00109354	0.00005053
4	0.00109730	0.00005068
5	0.00110520	0.00005098
6	0.00111327	0.00005121
7	0.00112135	0.00005147
8	0.00112941	0.00005174
9	0.00113746	0.00005201
10	0.00114550	0.00005227
11	0.00115352	0.00005254
12	0.00116152	0.00005280
13	0.00116951	0.00005306
14	0.00117750	0.00005332
15	0.00118547	0.00005358
fondo	0.00002736	0.00000074

Plato	Composición del vapor (fracción mol)	
	y_1 (acetonitrilo)	y_2 (ácido cianhídrico)
domo	0.41527646	0.13234451
1	0.33942024	0.02576100
2	0.05817252	0.00416407
3	0.04986072	0.00374921
4	0.04947085	0.00374161
5	0.04966010	0.00374064
6	0.04965406	0.00373989
7	0.04964959	0.00373926
8	0.04964513	0.00373863
9	0.04964078	0.00373801
10	0.04963637	0.00373739
11	0.04963210	0.00373677
12	0.04962772	0.00373615
13	0.04962338	0.00373552
14	0.04961902	0.00373490
15	0.04961456	0.00373427
fondo	0.00118547	0.00005358

Datos de las corrientes:

Alimentación: P=25.67 psia

T=224.6°F

Entalpía: -3,145,280 BTU/hr

Flujo acetonitrilo: 15.15 lbmol/hr

(mezcla líquido-vapor)

Flujo ácido cianhídrico: 1.14 lbmol/hr

Flujo agua: 294 lbmol/hr

Extracción de fondo: $P=205.12$ psia

$T=230.11^{\circ}\text{F}$

Entalpía: $-3,338,443$ BTU/hr

Flujo acetonitrilo: 0.3160 lbmol/hr

Flujo ácido cianhídrico: 0.0143 lbmol/hr

Flujo agua: 266.2 lbmol/hr

Extracción domo: $P=18.11$ psia

$T=88.4^{\circ}\text{F}$

Entalpía: $-545,721$ BTU/hr

Flujo acetonitrilo: 14.83 lbmol/hr

Flujo ácido cianhídrico: 1.13 lbmol/hr

Flujo agua: 27.74 lbmol/hr

3. Columna de cabezas

La columna de cabezas, que trabaja con acrilonitrilo (1), ácido cianhídrico (2) y agua (3), presentó problemas de convergencia, por lo que se presentan solamente los datos de las corrientes correspondientes a la última iteración, la número cincuenta. El esquema de la columna de cabezas es el siguiente:

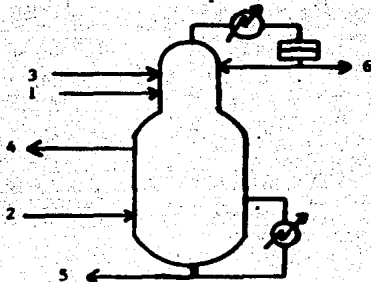


FIGURA 13
Columna de cabezas

El archivo de datos empleado, DATCAV2 es el siguiente:

1. ACRILO 1986
2. SUSTDI
3. 1,0,001,5,1
4. EC.EDO
5. 1,1
6. 6,3
7. 1,0,1,0,1
8. 104,0,30,544,764,96,16,32,220,8
9. 2,0,1,0,1
10. 104,0,30,544,627,13,13,30,181,03

11. 3.1.0.1.0.1
 12. 140.0.30.544.292.54.77.02.77.96
 13. 4.1.0.0.0
 14. 5.1.0.0.0
 15. 6.1.0.0.0
 16. 1
 17. 1 DESTI2
 18. COLUMNA DE CABEZAS
 19. 64.3.3.0.0
 20. 36.1
 21. 39.2
 22. 21.3
 23. 38.4.0.1903.05
 24. 63.5.0.290.90
 25. 1.6.0.76.86
 26. 18.82.24.51.3.79.5.4
 27. 50.1.0.1.0.1.1.1
 28. 2.63.194.2.89.6
 29. 29.31.32
 30. 0.24275.0.32714.0.12867
 31. SECUREN
 32. 1
 33. 0

Datos de las corrientes hasta la iteración número cincuenta:

Alimentación no. 1: P=30.54 psia T=104.0°F

Entalpía: -9,680,903 BTU/hr

Flujo acrilonitrilo: 764.96 lbmol/hr

Flujo ácido cianhídrico: 16.32 lbmol/hr

Flujo agua: 220.80 lbmol/hr

Alimentación no. 2: P= 30.54 psia T= 104°F

Entalpía: -7,935,912 BTU/hr

Flujo acrilonitrilo: 627.13 lbmol/hr

Flujo ácido cianhídrico: 13.30 lbmol/hr

Flujo agua: 181.03 lbmol/hr

Alimentación no. 3: P= 30.54 psia T= 140.0°F

Entalpía: -3920,862 BTU/hr

Flujo acrilonitrilo: 292.54 lbmol/hr

Flujo ácido cianhídrico: 77.02 lbmol/hr

Flujo agua: 77.96 lbmol/hr

Extracción lateral: P= 22.16 psia T= 171.6°F

Entalpía: -14,467,210 BTU/hr

Flujo acrilonitrilo: 1.324.81 lbmol/hr
 Flujo ácido cianhídrico: 42.46 lbmol/hr
 Flujo agua: 479.79 lbmol/hr

Extracción de fondo: $P=24.42$ psia $T=204.0^{\circ}F$

Entalpía: -2,467,398 BTU/hr

Flujo acrilonitrilo: 359.82 lbmol/hr
 Flujo ácido cianhídrico: 3.01×10^{-9} lbmol/hr
 Flujo agua: 7.16×10^{-8} lbmol/hr

Extracción domo: $P=18.82$ psia $T=86.6^{\circ}F$

Entalpía: -576,322 BTU/hr

Flujo acrilonitrilo: 8.46×10^{-12} lbmol/hr
 Flujo ácido cianhídrico: 64.18 lbmol/hr
 Flujo agua: 1.19×10^{-11} lbmol/hr

4. Columna de recuperación

La columna de recuperación, la más compleja en cuanto a dimensiones, corrientes y número de componentes, presentó problemas de convergencia atribuibles, probablemente, al método de cálculo de propiedades. Este problema no fue analizado con profundidad, pero, a manera de antecedente para estudios posteriores, se incluye el archivo de datos, DATCAV4, empleado en la simulación:

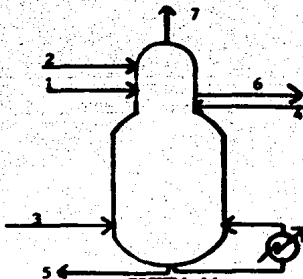


FIGURA 14
 Columna de recuperación

1. ACRILO 1986
2. SUSTDI
3. 1,0.001,5,1
4. EC.EDO
5. 1,1

6. 7,4
 7. 1,0,1,0,1
 8. 170.06,45,0,298.27,13.96,82.00,13793.40
 9. 2,0,1,0,1
 10. 120.2,45,11,0,0,0,6893.46
 11. 3,0,1,0,1
 12. 244.40,45,20,0,0,0,4455.90
 13. 4,0,1,0,1
 14. 224.6,43,6724,0,1,18,0,12,274.78
 15. 5,1,0,0,0
 16. 6,1,0,0,0
 17. 7,1,0,0,0
 18. 1
 19. 1 DESTI2
 20. COLUMNA DE RECUPERACION
 21. 97,4,1,2,0
 22. 33,1
 23. 2,2
 24. 96,3
 25. 61,4
 26. 96,5,0,24946.06
 27. 60,6,0,310.29
 28. 1,7,0,550.27
 29. 18,1,30,20,0,0
 30. 50,1,0,5,0,5,1,1
 31. 2,2,167,0,96,244.40
 32. 29,30,31,32
 33. 0.24275, 0.13930,0.32714,0.12867
 34. SECUEN
 35. 1
 36. 0

c. Comentarios

En forma resumida, los cambios y adiciones que se practicaron al programa simulador fueron los siguientes:

- a) Se introdujo la modificación de Mathias a la ecuación de Soave, para lo cual fue necesario modificar algunas líneas de programa, incluyendo las de lectura, con tal de permitir la alimentación de los parámetros polares, como datos.
- b) El apéndice de compuestos con que cuenta el programa simulador, fue enriquecido con los componentes de la mezcla a separar en el caso que aquí se estudia. Para ello, entre otras cosas, hubo que hacer operaciones que permitieran calcular entalpías ideales con el modelo con que cuenta el programa, distinto del modelo cúbico simple empleado en el capítulo dos de este trabajo.
- c) Se crearon, también, los archivos de datos correspondientes a los pará-

metros de interacción, k_{ij} , propios para cada torre.

d) Se consideró una eficiencia global de 1 en todas las torres.

Para la columna de producto, se presenta, en seguida, una comparación de las composiciones de las corrientes, entre las dadas por el programa de simulación, y las correspondientes a los datos aproximados del proceso de Tula:

Tabla 19
Comparación de resultados
Columna de producto

Corriente	Composición de acrilonitrilo (x_1)	
	Simulador	Datos Tula
domo	0.9416	0.9351
extracción lateral	0.9995	1.0000
fondos	1.0000	1.0000

Hay que hacer notar el hecho de que el acrilonitrilo producto se extrae de una corriente lateral y no de la corriente de fondos. Esto se debe, entre otras cosas, a que la corriente de fondos lleva una pequesísima cantidad de compuestos pesados, e.g., cianuros, -mismos que no se consideraron en los cálculos de simulación- los cuales no aparecen en la corriente de extracción lateral.

Para el fraccionador de acetónitrilo, se presenta una comparación similar:

Tabla 20
Comparación de resultados
Fraccionador de acetónitrilo

Corriente	Composiciones de acetónitrilo (x_1) y ácido cianhídrico (x_2)	
	Simulador	Datos Tula
domo	$x_1 = 0.3394$	$x_1 = 0.3087$
	$x_2 = 0.0259$	$x_2 = 0.0234$
fondo	$x_1 = 0.0012$	$x_1 = 0.0043$
	$x_2 = 0.00005$	$x_2 = 0.0003$

La comparación correspondiente a la columna de cabezas, se presenta en la tabla 21:

Tabla 21
Comparación de resultados
Columna de cabezas

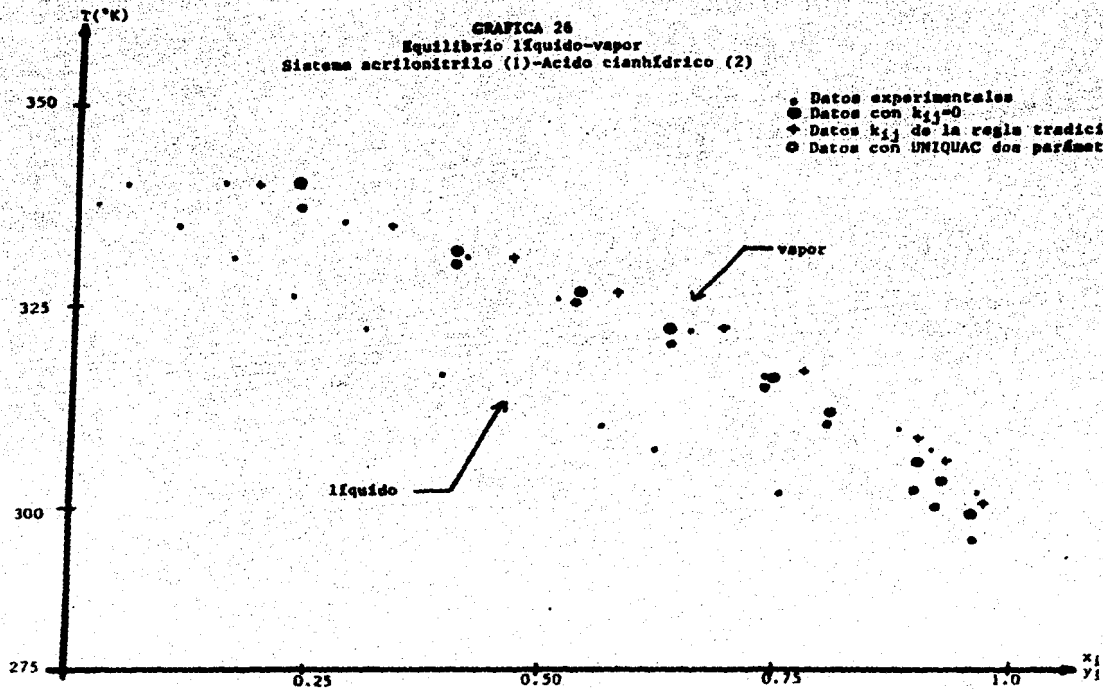
Composiciones de acrilonitrilo (1), ácido cianhídrico (2) y agua (3)

Corriente	Simulador	Datos Tulsa
domo	$x_1 < 1 \times 10^{-5}$	$x_1 = 0$
	$x_2 \approx 1$	$x_2 = 0.9934$
	$x_3 < 1 \times 10^{-5}$	$x_3 = 0.0066$
Extracción lateral	$x_1 = 0.7173$	$x_1 = 0.7329$
	$x_2 = 0.0230$	$x_2 = 0.0158$
	$x_3 = 0.2598$	$x_3 = 0.2513$
fondo	$x_1 \approx 1$	$x_1 = 0.9971$
	$x_2 < 1 \times 10^{-5}$	$x_2 = 0$
	$x_3 < 1 \times 10^{-5}$	$x_3 = 0.0029$

Para la columna de recuperación, no se obtuvieron resultados, debido a los problemas de convergencia. En un estudio posterior, podría determinarse si para esta columna, el método de cálculo de equilibrio resulta útil o no.

En general, los datos mostrados en las tabla 19, 20 y 21, revelan una buena congruencia entre los resultados del programa simulador, y los correspondientes al proceso. Es posible considerar, pues, que, como primera aproximación, la ecuación de estado proporciona resultados satisfactorios.

GRAFICA 26
Equilibrio liquido-vapor
Sistema acrilonitrilo (1)-Acido cianhidrico (2)



Capítulo IV Integración energética

A. Generalidades

La integración energética de un proceso o de varios de ellos, implica el estudio del empleo de la energía en el conjunto, con el objeto de optimizar su consumo. Como es de esperarse, ésta no es una labor sencilla. Así pues, en este capítulo, solamente se dará un primer paso a lo largo del camino que conduce hacia el objetivo final de obtener ahorros sustanciales, mediante un uso racional de la energía. Con tal fin, el presente análisis termodinámico, se concentrará en el estudio preliminar de la red de intercambio de calor del proceso para la obtención de acrilonitrilo, desde el punto de vista de la revolucionaria técnica del punto de pliegue o "pinch".

B. El punto de pliegue

B1. Redes de intercambio de calor

La tecnología del punto de pliegue, o "pinch", desarrollada por el Doctor Bodo Linnhoff de la Universidad de Manchester, Inglaterra, halla su aplicación en el diseño y optimización de redes de intercambio de calor. Desde que fue ideada, hace no muchos años, vino a sustituir a los métodos existentes en materia de diseño de redes de intercambiadores. La sencillez con que puede manejarse, y los resultados que hasta ahora ha producido, hacen de este procedimiento un conocimiento indispensable para todo ingeniero de procesos.

Cuando la técnica se aplica al diseño de redes nuevas, permite obtener, de entre las muchas posibilidades existentes, la óptima en materia de inversión en equipo y consumo de energéticos. El éxito de su aplicación a redes ya existentes, no obstante, depende de las particularidades de la red en cuestión, aunque, en general, es posible obtener ahorros significativos a partir de modificaciones basadas en el compromiso entre criterios económicos y los principios del punto de pliegue.

El caso que se trata en este trabajo, es, evidentemente, el de una red ya existente. Una optimización completa de la misma, requeriría de un estudio técnico-económico profundo. El objetivo, aquí, no es llevar al cabo tal trabajo, sino dar el primer paso en la dirección del mismo, mediante un breve análisis de la red instalada.

82. Técnica del punto de pliegue

Para tener una descripción detallada de la técnica del punto de pliegue, puede, el lector, consultar el trabajo de De Pablo y Bouilloud (7), así como las referencias -fuentes directas- que ahí se dan. Aquí, solamente se describirá la forma de construir las curvas compuestas de las corrientes calientes y frías en un diagrama temperatura-entalpía, dado que dicho diagrama es de fundamental importancia al aplicar la técnica del punto de pliegue.

Con el objeto de construir dichas curvas, resulta conveniente elaborar una tabla en la que, para cada corriente que de algún modo intercambia calor, se anoten temperaturas de entrada y salida a la red de intercambio.

Una corriente se considera la misma, siempre y cuando cede o absorba calor, como transformación exclusiva. Si la corriente se divide en dos o más partes que no se vuelven a unir, las corrientes formadas a partir de la separación se consideran nuevas corrientes, distintas de la original. Sobre decir que si una corriente cambia su composición al pasar por un equipo, no podrá seguirse considerando una sola corriente. Si una línea se divide, pero luego se vuelve a unir de modo que la composición y el flujo de la corriente original se restablezcan, esa corriente podrá considerarse una sola pese a la división, y el total de calor cedido o absorbido en un intervalo dado de temperaturas, será la suma algebraica de cambios de entalpía de la corriente unida, más la suma algebraica de cambios de entalpía de las ramas de la corriente dividida.

Una vez que se cuenta con la tabla anterior, puede construirse la curva compuesta de corrientes calientes conforme al procedimiento siguiente:

1. La curva irá de la temperatura más alta de las corrientes calientes (las que se van a enfriar) a la temperatura más baja de las corrientes calientes ya enfriadas. El valor de entalpía en el que comience la curva se asigna arbitrariamente, por sí solo o a través de una temperatura de referencia.
2. Hecho esto, se divide el intervalo total de temperaturas -de la mayor a la menor- en subintervalos, cuyos límites los darán las temperaturas de entrada y salida de todas las corrientes calientes a enfriar, de modo que cada temperatura de entrada y salida constituya el límite de algún subintervalo.
3. En seguida, y habiendo asignado un valor de entalpía de referencia, se

calcula, para cada subintervalo, la suma total de cambios de entalpía de todas las corrientes que intercambien calor en ese subintervalo de temperaturas. De este modo, se obtendrá un ΔH por subintervalo.

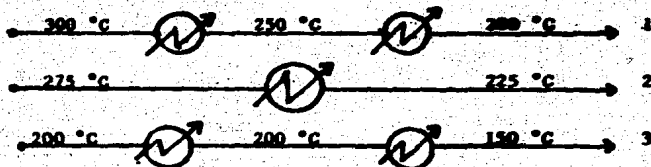
4. Para la construcción de la curva T vs. H, se parte de la temperatura más alta, y el valor de entalpía de referencia que se le ha asignado. El segundo punto de la curva se obtiene tomando, para la temperatura, el límite inferior del primer subintervalo, y para la entalpía, el valor de referencia menos el ΔH correspondiente al primer subintervalo.

5. Para el tercer punto se toma la temperatura correspondiente al límite inferior del segundo subintervalo, y para la entalpía, el valor de la diferencia entre la entalpía del segundo punto y el ΔH del segundo subintervalo. Siguiendo este procedimiento, se obtienen los puntos de la curva T vs. H, hasta llegar a la temperatura más baja.

6. Teniendo los puntos, la curva queda construida al unir éstos mediante líneas rectas.

A continuación, se ilustrará el procedimiento anterior con un ejemplo:

Se tiene el siguiente sistema:



El intervalo total de temperaturas va de 300 °C (temperatura más alta de las corrientes calientes a enfriar) a 150 °C (temperatura más baja de las corrientes calientes ya enfriadas). La tabla de corrientes con sus temperaturas de entrada y salida, queda como sigue:

Corriente	TE (°C)	TS (°C)
1	300	200
2	275	225
3	200	150

Así, los subintervalos quedarán distribuidos de este modo:

Subintervalo	Límites	
1	300-275 °C	
2	275-225 °C	
3	225-200 °C	
4	200-200 °C	(cambio de fase a temperatura constante)
5	200-150 °C	

Se toma como punto de referencia $H=0$ a 300 °C, donde H es entalpía. Así, el primer punto estará dado como:

Primer punto: (0,300)

La ordenada del segundo punto será $T_2=275$ °C (límite inferior del primer subintervalo). La abscisa se obtiene como $H_2=H_1-\Delta H_1$, donde ΔH_1 es:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{corriente 1 de 300 a 275 °C}} + \Delta H_{\text{corriente 2 de 300 a 275 °C}} + \Delta H_{\text{corriente 3 de 300 a 275 °C}}$$

Para fines de cálculo, supóngase que la corriente uno, que sólo pierde calor sensible, tiene un producto wC_p (flujo por capacidad calorífica) constante igual a 100,000 cal/(hr °C); la corriente dos, que sólo intercambia calor sensible, tiene un producto wC_p constante de 50,000 cal/(hr °C); y la corriente tres, que intercambia calor sensible y latente, tiene un flujo, w , de 300,000 g/hr, un calor latente, λ , a 200 °C de 350 cal/g y una capacidad calorífica, C_p , como líquido de 0.8 cal/(g °C).

Así,

$$\Delta H_1 = (100,000) (300-275) + 0 + 0 = 2,500,000 \text{ cal/hr}$$

De este modo, se tiene que el segundo punto es:

Segundo punto: (-2500000,275)

Para el tercer punto, $T_3=225$ °C, y

$$\Delta H_2 = [(100,000) (275-250) + (100,000) (250-225)] + [(50,000) (275-225)] + 0 = 7,500,00 \text{ cal/hr}$$

$$H_3 = H_2 - \Delta H_2 = -2,500,000 - 7,500,000 = -10,000,000 \text{ cal/hr}$$

El punto tres será, pues:

Tercer punto: (-10000000,225)

Para el cuarto punto, $T_4=200$ °C y

$$\Delta H_3 = [(100,000) (225-200) + 0 + 0] = 2,500,000 \text{ cal/hr}$$

$$H_4 = H_3 - \Delta H_3 = -10,000,000 - 2,500,000 = -12,500,000 \text{ cal/hr}$$

El cuarto punto queda, entonces, como:

Cuarto punto: (-12500000,200)

Para el quinto punto, $T_5 = 200$ °C y

$$\Delta H_4 = 0 + 0 + [(300,000) (350)] = 105,000,000 \text{ cal/hr}$$

$$H_5 = H_4 - \Delta H_4 = -12,500,000 - 105,000,000 = -117,500,000 \text{ cal/hr}$$

Así, el quinto punto es:

Quinto punto: (-117500000,200)

Para el sexto y último punto, $T_6 = 150$ °C y

$$\Delta H_5 = 0 + 0 + [(300,000) (0.6) (200-150)] = 12,000,000 \text{ cal/hr}$$

$$H_6 = H_5 - \Delta H_5 + -117,500,000 - 12,000,000 = -129,500,000 \text{ cal/hr}$$

De modo que el sexto punto es:

Sexto punto: (-129500000,150)

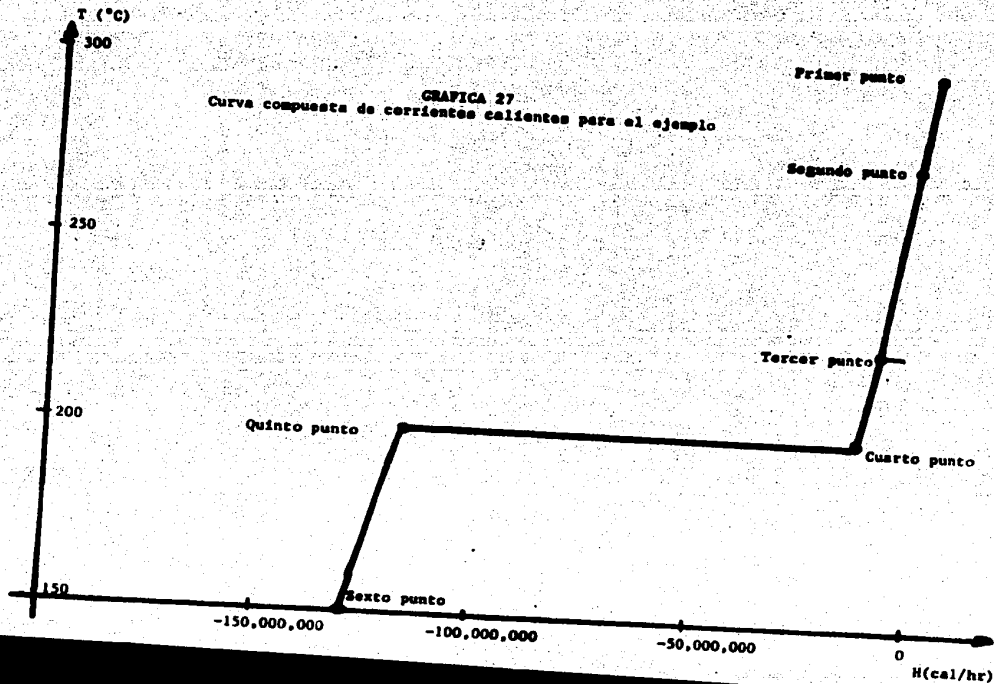
En resumen, los puntos a graficar son:

H(cal/hr)	T(°C)
0	300
-2,500,000	275
-10,000,000	225
-12,500,000	200
-117,500,000	200
-129,500,000	150

La gráfica 27 ilustra la curva de corrientes calientes para el ejemplo anterior.

Construida la curva compuesta de corrientes calientes, resulta sencillo seguir el mismo procedimiento para la construcción de una curva compuesta de corrientes frías. Como punto de referencia para la entalpía puede tomarse el mismo que para las corrientes calientes. Este punto de referencia puede, en realidad, ser cualquier otro, puesto que esta curva será desplazada a lo largo del eje de entalpías hasta hallar al punto de pliegue.

Una vez que se han construido ambas curvas, y que se han colocado sobre el mismo diagrama, el punto de pliegue se halla desplazando la curva compuesta de corrientes frías, horizontalmente, -esto es, sobre el eje de entalpías- hasta que la distancia vertical mínima entre la curva compuesta de corrientes calientes y la curva compuesta de corrientes frías, sea igual a una cierta ΔT mínima. La ΔT mínima es el valor mínimo recomendado de diferencia de temperaturas entre corrientes caliente y fría de los intercambiadores, de modo que el intercambio sea bueno y se aproveche eficiente-



mente el área de transferencia. Esta ΔT mínima se determina económicamente para cada proceso, pero, en general, varía entre los 5 y 20 °F. El valor de 20 °F es el valor más conservador en este intervalo.

A continuación, se presenta un diagrama T vs. H, en el que se ilustran el punto de pliegue y los requerimientos mínimos en servicios de calentamiento y enfriamiento externos.

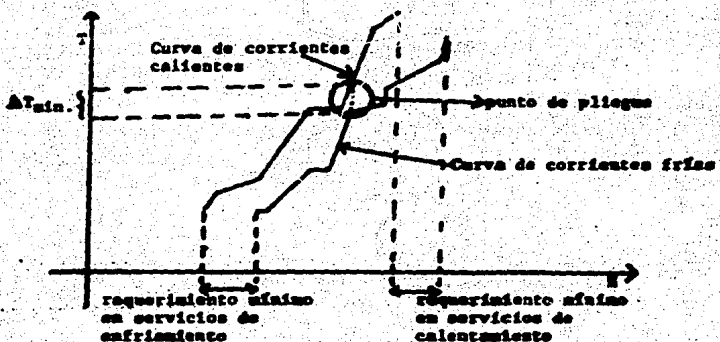


FIGURA 13
Significado del punto de pliegue

En el esquema anterior, el punto de pliegue o "pinch", se localiza en el punto en el cual la diferencia mínima de temperaturas entre las curvas compuestas es igual a la ΔT mínima especificada. La diferencia en la abscisa entre los dos puntos terminales superiores de las curvas caliente y fría, corresponde al mínimo calor que será necesario suministrar a la red mediante servicios externos de calentamiento (e.g., vapor). La diferencia en la abscisa entre los dos puntos terminales inferiores de las curvas caliente y fría, corresponde al mínimo de calor que será necesario retirar de la red, mediante servicios de enfriamiento (e.g., agua de torre). Entre más cerca se hallen las curvas compuestas, una de otra, menores serán las diferencias de abscisas en los extremos, y menores, por tanto, los requerimientos mínimos en servicios de enfriamiento y calentamiento. El diseño y optimización de redes, mediante esta técnica, implica el encontrar el arreglo de intercambio cuyas curvas compuestas presenten la menor diferencia de entalpías en

sus extremos.

El punto de pliegue marca una separación de la red en dos partes, a saber, la parte por encima del punto de pliegue, y aquella por debajo de éste. Para diseñar una red óptima de aprovechamiento de energía, a través de la técnica del punto de pliegue, hay que respetar las siguientes reglas:

- No transferir calor a través del punto de pliegue, *i.e.*, no conectar una corriente fría con una caliente en un intercambiador en el que la ΔT de la corriente fría se halle por debajo del punto de pliegue, y el de la corriente caliente por arriba de éste.
- No utilizar servicios auxiliares de enfriamiento por arriba del punto de pliegue.
- No utilizar servicios auxiliares de calentamiento por debajo del punto de pliegue.

El problema de diseño, si se cuenta con el debido respaldo en facilidades para cálculos, se simplifica mucho con el uso de esta técnica. El problema de modificación de procesos ya existentes, presenta el inconveniente de que se tiene un arreglo físico menos flexible ante los cambios. De cualquier forma, si se parte del hecho de que la mayoría de las redes diseñadas antes del surgimiento de la técnica del punto de pliegue, no son óptimas, es claro que hay mucho trabajo de optimización por hacer, y en esto, debidamente combinada con principios económicos, la técnica del punto de pliegue es una herramienta de gran utilidad.

B3. El punto de pliegue del proceso para la obtención de acrílonitrilo

Con la información de Pagaza y Picazo (24), y la proporcionada por Petróleos Mexicanos, fue posible construir un diagrama T vs. N simplificado para el proceso instalado en Tula, Hidalgo. En esta sección, se incluyen, un diagrama de corrientes frías y calientes, con sus temperaturas de entrada y salida al, y del proceso (figura 16), una tabla de cargas térmicas y valores del producto flujo-capacidad calorífica, wC_p , (tabla 22), un diagrama del proceso con corrientes numeradas (figura 17), y, finalmente, el diagrama de las corrientes compuestas fría y caliente, (gráfica 28). Siguiendo el procedimiento detallado en el subinciso B2, es posible, a partir de este último diagrama, hallar el punto de pliegue del arreglo existente. Es necesario señalar que se tomó como valor de ΔT mínima, el de 20 °F, conforme al criterio conservador.

FIGURA 16
Diagrama de corrientes frías y calientes

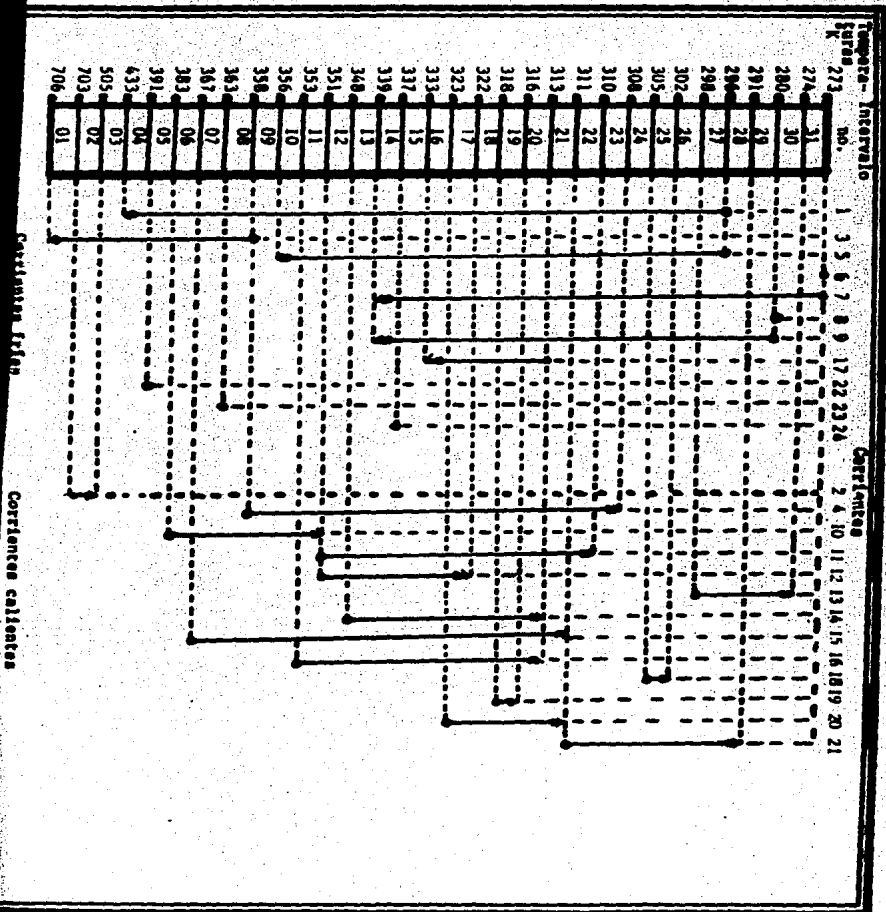
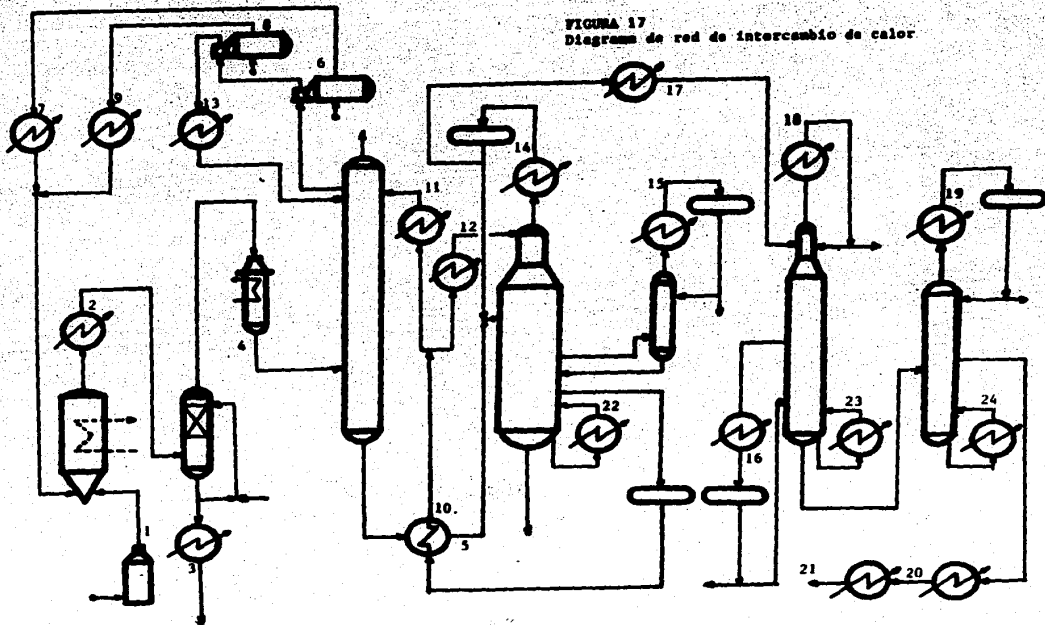
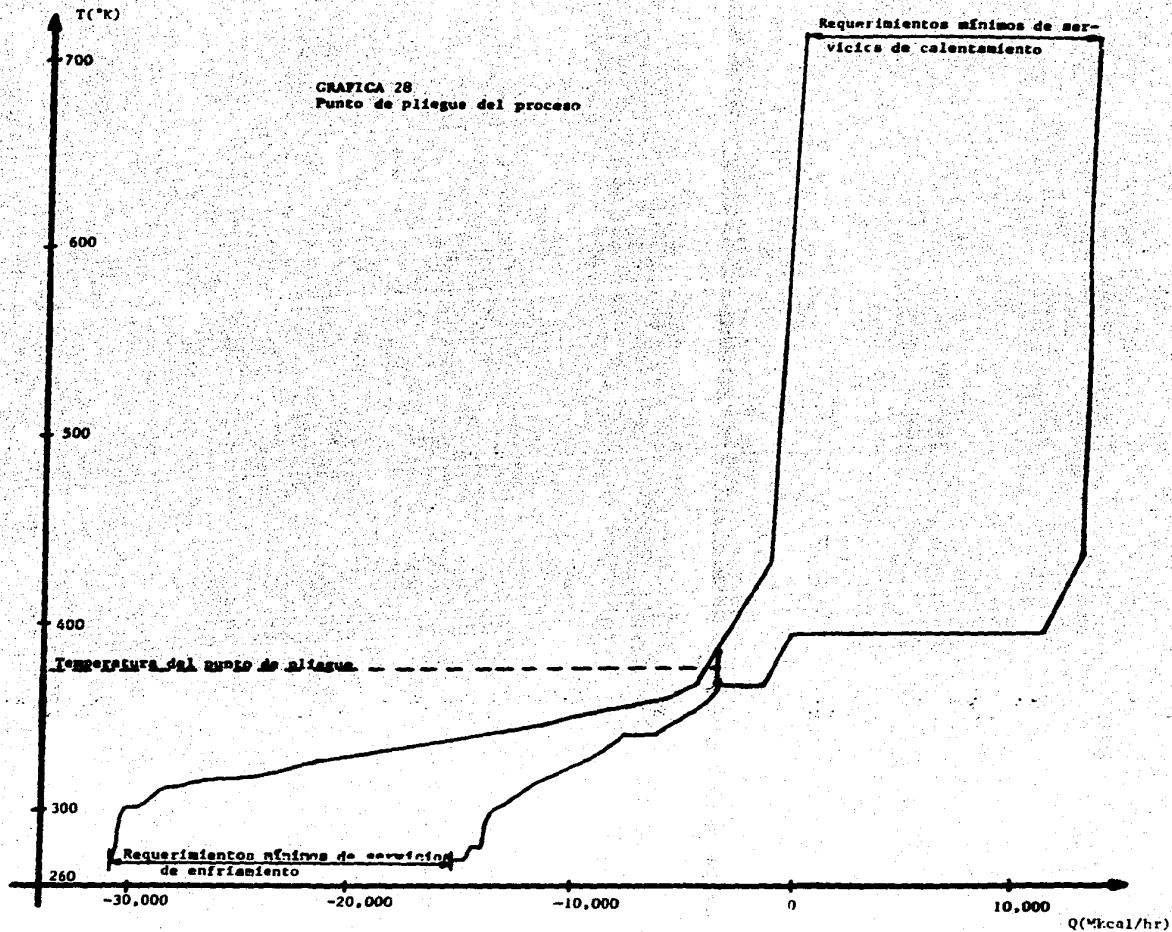


Tabla 22
Cargas térmicas y producto wC_p

Corriente	TE (°K)	TS (°K)	Q (Mkcal/hr)	wC_p [Mkcal/(hr °K)]
1	296	433	5,180	37.8102
2	703	505	3,640	19.3939
3	358	706	400	1.1694
4	358	308	9,942	198.8500
5	296	356	6,046	100.7667
6	273	273	707	-
7	273	339	233	3.5303
8	280	280	878	-
9	280	339	115	1.9492
10	363	351	6,046	168.9375
11	351	310	3,946	96.7885
12	351	322	1,667	57.4828
13	298	274	708	29.5000
14	348	313	2,222	63.4857
15	367	311	1,457	26.0179
16	353	313	880	22.0000
17	313	333	98	4.9000
18	305	302	820	273.3333
19	318	316	1,630	825.0000
20	323	311	39	3.2500
21	311	291	63	3.1500
22	391	291	11,938	-
23	363	363	1,997	-
24	337	337	1,449	-





Del esquema construido, puede obtenerse la temperatura del punto de pliegue, así como los requerimientos mínimos de servicios auxiliares de calentamiento y enfriamiento. En forma resumida estos datos son:

Temperatura del punto de pliegue: 374 °K
101 °C

Requerimientos mínimos de servicios de calentamiento:

13,200 Mkal/hr

Requerimientos mínimos de servicios de enfriamiento:

14,600 Mkal/hr

Un primer análisis del esquema para el proceso instalado, muestra que hay violaciones a las reglas dadas en el subinciso B2 para hallar el arreglo óptimo, cuando se emplea la técnica del punto de pliegue. Como ejemplo, puede verse que existe calentamiento con servicios auxiliares a temperaturas por debajo del punto de pliegue. Las violaciones de este tipo implican el que se tenga una red de intercambio no optimizada.

Si se consideran los requerimientos de calentamiento y enfriamiento del proceso instalado, conforme al diagrama aquí planteado para construir las curvas compuestas, puede calcularse su valor numérico, a partir de los datos de Fagasa y Picazo y Petróleos Mexicanos. Los resultados son:

Requerimientos de calentamiento del proceso instalado:

15,164.92 Mkal/hr

Requerimientos de enfriamiento del proceso instalado:

37,970.10 Mkal/hr

Como puede verse de la comparación de estos requerimientos con los mínimos dados por la técnica del punto de pliegue, se cuenta con una red de intercambio no optimizada. El procedimiento a seguir para lograr la optimización implica realizar un estudio profundo, y contar con datos de planta suficientes. Baste aquí con decir que es posible lograr un ahorro sustancial de energéticos si se sigue adelante en el análisis planteado en este trabajo.

CONCLUSIONES

A continuación, se presentan algunos resultados generales en forma resumida. La discusión detallada de los mismos, puede hallarse al final de los capítulos II, III y IV.

1. Se construyó un simulador de la sección de reacción del proceso SONIO para la producción de acrilonitrilo. Este simulador reproduce con bastante aproximación la composición de la corriente que sale del reactor, así como los flujos de las corrientes que forman el ciclo de enfriamiento. En el capítulo II se describe en detalle, tanto el simulador, como la forma de emplearlo. Cabe aclarar que los datos reproducidos son cifras aproximadas de diseño preliminar. No se tuvo acceso a los datos reales de operación por ser, éstos, de carácter confidencial.

En síntesis, y tal y como se menciona en el texto del capítulo dos, el simulador requiere como datos los flujos molares de las corrientes de reactivos, temperatura y presión del reactor, constantes que permitan calcular los parámetros del modelo hidrodinámico y constantes cinéticas. Al respecto cabe hacer la aclaración que no fue posible encontrar un juego de constantes función de la temperatura que reprodujeran los resultados de diseño. Es por ello que el juego de constantes propuesto en el capítulo dos es útil solamente a una temperatura. En caso de tener expresiones tipo Arrhenius confiables, no obstante, los cambios que hay que hacer al programa son mínimos, para permitir simular el reactor a otras temperaturas. Sobre todo esto se habla en el capítulo dos.

Las corridas de prueba permitieron definir como variables fundamentales la velocidad de los gases en el lecho fluidizado, el diámetro de las burbujas de gas formadas, y la altura de lecho fijo de catalizador. Queda pendiente para posibles trabajos posteriores, hacer una optimización rigurosa de los valores de estas tres variables (método Simplex, por ejemplo) con ayuda del simulador aquí construido.

Es importante, también, recalcar el hecho de que el programa simulador del reactor no es exclusivo del proceso aquí discutido, y que con los cambios adecuados -de los cuales se habla en el capítulo dos- puede utilizarse para estudiar un gran número de sistemas reaccionantes.

2. Por lo que respecta al análisis de la sección de separación, se puede concluir lo siguiente: Se hicieron las modificaciones necesarias al modelo termodinámico, con el fin de poder utilizarlo en cálculos de equilibrio para los compuestos de interés en el esquema de separación. Con el fin de determinar si la ecuación de estado empleada -ecuación de Soave-Hedlich-Ewong-Nathiso- reproducía con suficiente aproximación los datos preliminares de diseño, se hizo uso de un simulador de procesos; con éste se simuló el comportamiento de cada una de las cuatro torres de destilación de la sección de separación. Se obtuvo convergencia en dos de las torres y resultados bastante similares a los de diseño. En otra de las torres, no se llegó a la convergencia, pero los resultados intermedios pueden considerarse adecuados. Solamente una de las torres no arrojó resultados. Todo lo anterior se discute en detalle en el capítulo III.

Puede concluirse que el modelo empleado da una buena primera aproximación. Queda pendiente el estudio de los problemas de convergencia, con el fin de esclarecer si se deben a un modelo inapropiado, o a la mecánica de la simulación. El objetivo a largo plazo, en cuya dirección se pretende haber dado un primer paso, es la obtención de un modelo confiable que permita llevar a cabo una simulación completa, integral, de la sección de separación. 3. En cuanto a la integración energética, puede decirse que el análisis hecho, aunque no rigurosamente profundo, deja ver el hecho de que la red de intercambio instalada no se halla optimizada. Los resultados numéricos del final del capítulo IV demuestran que es posible obtener importantes ahorros de energéticos, mediante un estudio técnico-económico de factibilidad de modificaciones en el arreglo instalado físicamente. Aquí, nuevamente, se trabajó con datos preliminares de diseño, pero los resultados obtenidos pueden considerarse representativos de una pre-factibilidad que justifique estudios posteriores.

4. Este trabajo pretende ser un ensayo en el campo de la asimilación tecnológica. En él se han tratado varios aspectos en forma general, pero, los resultados obtenidos en cada uno de los capítulos sobre reacción, separación e integración energética, no dejan de ser interesantes, y de despertar en los autores la inquietud de no apartarse de este renglón. En opinión de los autores de este trabajo, la asimilación tecnológica es de fundamental importancia para el desarrollo industrial de México, puesto que cada vez

resulta más evidente el hecho de que no basta con contratar tecnología, sino que, además, se hace necesario el adaptarla y generar nuevas técnicas, conformes con las necesidades del país.

BIBLIOGRAFIA

1. Barúa Rueda, Enrique. Apuntes de termodinámica. México: Facultad de Química, 1983.
2. Blackbird, Donald S. y Robert York. "System Acrylonitrile-Acetonitrile-Water." en Journal of Chemical Engineering Data, 10, No. 4 (1965), pp. 313 y siguientes.
3. Carberry, James J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. E.U.A.: Mc Graw-Hill, 1976.
4. Dalin, et al. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 145 (1962), 1058-1060.
5. Dalin, et al. Azerb. Khim. Zhur. No. 4 (1963), pp. 99-102.
6. Davidson, J. F. y D. Harrison. Fluidised Solids. Londres: Cambridge University Press, 1963.
7. De Pablo, L. J. J. y Bouilloud, J. P. M. Síntesis de sistemas de intercambiadores de calor. Tesis U.N.A.M. 1985. México: Facultad de Química, 1985.
8. García Negrete, Fernando. Estudio de reglas de mezcla en ecuaciones de estado cúbicas. Predicción de equilibrio líquido-vapor y entalpías de mezcla. Tesis U.N.A.M. 1984. México: E.N.E.P. Zaragoza, 1984.
9. Gates y Katzer. Chemistry of Catalytic Processes. E.U.A.: Mc Graw-Hill, 1972.
10. Guadarrama Acosta, J. C. y Morones Lara, A. "Desarrollo de un simulador modular simultáneo, a partir de un simulador modular secuencial." Tesis U.N.A.M., Facultad de Química, 1987.
11. Gel'bahtsain, et al. Kinetika Kataliz, 6 (1965), 1025-1032.
12. Gel'bahtsain, et al. Neftkimiya, 4 (1964), 906-915.
13. Germain, J. E. y Michel Cathala. "Amoxydation catalytique des hydrocarbures et réactions apparentées. 1. Cinétique de l'amoxydation du propene avec ou sans vapeur d'eau sur oxydes de bismuth-niolybdene." Bull. Soc. Chim. 11 (1970) pp. 4114 y sig.
14. Hadley, D. J. y E. G. Hancock, ed. Propylene and its Industrial Derivatives. Londres: Ernest Benn Ltd., 1973.
15. Hucknall, D. J. Selective Oxidation of Hydrocarbons. Londres: Academic Press, 1974.
16. Kunii, D. y O. Levenspiel. Fluidization Engineering. Nueva York: Wiley and Sons, 1968.
17. Mathias, Paul M. "A Versatile Phase Equilibrium Equation of State." Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22 (1983), 385-391.
18. Matsuura, I. y G. C. A. Schuit. J. Catal., 20, 19 (1971).
19. Matsuura, I. y G. C. A. Schuit. J. Catal., 25, 314 (1972).
20. Matsuura, I. J. Catal., 33, 420 (1974).

21. Matsuura, I. J. Catal., 35, 452 (1974).
22. Matsuura, I. 6th Int. Cong. Catal., Londres, 1976, prepr. B-21.
23. Opykhtina, M. A. y O. T. Trost. Zh. Obshch. Khim., 6, 1778 (1936).
24. Pagasa, M. G. y G. S. E. Ficaso. Acrilonitrilo, aplicación de la tecnología actual para su obtención en la industria petroquímica. Tesis U.W.A.M. 1977. México: Facultad de Química 1977.
25. Prausnitz, J. M. et al. Computer calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. Nueva Jersey: Prentice-Hall, c. 1980.
26. Smith, J. M. y H. C. Van Ness. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Tokyo: McGraw-Hill, c. 1975.
27. Soave, G. Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972).
28. Sokolov, N. M., Sevryugova, N. N. y N. M. Zhavoronkov. Teor. Osn. Khim. Tekhnol., 3, 128 (1969).
29. Sokolov, N. M., Sevryugova, N. N. y N. M. Zhavoronkov. Russ. J. of Phys. Chem., 46, 5 (1969).
30. Reid, R. C., Sherwood, T. K. y J. M. Prausnitz. The Properties of Gases and Liquids. E.U.A.: McGraw-Hill, 1977.
31. Romero, A. A. y F. Molina. "Cálculos de equilibrio líquido-líquido-vapor para sistemas multicomponentes, utilizando ecuaciones de estado cúbicas." Tesis U.W.A.M., Facultad de Química, 1987.
32. Rowe, P. N. y B. A. Partridge. Trans. Inst. Chem. Eng., 43T: 157 (1965).
33. Wenzel, Leonard A., Foust, Alan S., et al. Principles of Unit Operations. 2ª ed. E.U.A.: John Wiley & Sons, c. 1980.

Apéndice I
Cálculo de propiedades

El cálculo de propiedades en este trabajo incluye la determinación de valores de entalpías y fugacidades de mezclas. El método de cálculo empleado fue, para algunos casos, el basado en el modelo ideal (entalpía) y en otros, el dado por la ecuación de estado de Soave-Redlich Kwong-Mathias (entalpías y fugacidades). Las ecuaciones correspondientes se hallan explícitas en los capítulos II y III. Una propiedad más, de importancia en cálculos de ingeniería, es la entropía, para cuya determinación se presentan aquí las ecuaciones correspondientes al modelo ideal y a la ecuación de SRK-M.

Entropía ideal:

$$S^d(T,P) = \sum_1 n_1 \left[s_{fi}^d + \int_{T^0}^T \frac{C_{pi}^d}{T} dT - R \ln \frac{P y_1}{1 \text{ atm}} \right] \dots (96)$$

donde:

n_1 es el número de moles de i

s_{fi}^d es la entropía de formación de i puro a 25°C y 1 atm.

C_{pi} es el C_p de i como gas ideal

R es la constante de los gases

y_1 es la fracción mol de i

Con la ecuación SRK-M:

$$S(T,P) = \sum_1 x_1 (S_{f1}^d - R \ln x_1) - R \ln P + R [\ln(z-B) - A \left(\frac{T}{m} \frac{da}{dT} \right) z] \dots (97)$$

donde:

x_1 es la fracción mol del componente i

z es el factor de compresibilidad dado por:

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2) z - AB = 0 \dots (91)$$

donde:

A y B son los parámetros adimensionales de la mezcla (ver Capítulo III, ec. 86).

$$A = \frac{hP}{(RT)^2} \quad B = \frac{hP}{RT} \quad \dots (86)$$

$$y = \frac{z}{z+B}$$

Nótese que $T \frac{da}{dT}$ es la correspondiente a la modificación de Mathias (Cap. III, ec. 93).

La forma de resolver las ecuaciones requiere de cálculos iterativos en los que se emplea, por ejemplo, el método de Newton-Raphson tratado en el Apéndice II.

Los procedimientos a seguir para llevar al cabo cálculos de equilibrio, como puntos de rocío y burbuja y "flash" isotérmico, se tratan en el trabajo de Molina y Romero (31). Allí también, pueden hallarse interesantes discusiones sobre los problemas que pueden presentarse.

Apéndice II

Métodos numéricos

Este apéndice tiene por objeto la descripción en forma sencilla y clara de algunos de los métodos numéricos que, de algún modo, se emplearon en los cálculos relativos a la tesis. El apéndice está dirigido a los estudiantes de la carrera con la intención de hacer de él una fuente de consulta fácilmente comprensible. La presentación incluye la descripción de los fundamentos de cada método tratado, de modo que sea posible, comprendidas las bases, aplicarlas en diversos problemas y no solamente a los planteados en este trabajo.

A. Método de Newton-Raphson para ecuaciones no lineales:

El método de Newton-Raphson es, quizás, el más socorrido de los métodos numéricos para la solución de ecuaciones no lineales. Una ecuación no lineal en una variable independiente es aquella cuya gráfica no corresponde a una línea recta. Como ejemplos de ecuaciones no lineales, se tienen:

$$x^2 - 1 = 0, \quad 25 \operatorname{sen} x + \cos^2 3x = 1, \quad x - \log 3x - e^{-x} = 4$$

Algunas ecuaciones no lineales pueden resolverse analíticamente por despeje o bien, como en el caso de algunos polinomios, por fórmula, división sintética, etc. Así, en:

$$x^2 - 1 = 0 \quad \text{se tiene que, despejando:}$$

$$x^2 = 1; \quad x = \pm 1$$

Las ecuaciones como $x - \log 3x - e^{-x} = 4$ no pueden resolverse por despeje, ni por aplicación de fórmula, ni por ningún otro método analítico establecido. Una forma de resolver la ecuación consiste en suponer un valor para x y sustituirlo en la expresión para ver si se cumple la igualdad. Si no es así, habrá que suponerse un nuevo valor, y así sucesivamente hasta que se halle aquél para el que se cumpla la igualdad. Una vez que se tengan dos valores suficientemente cercanos entre sí, tales que uno sea superior a la solución y otro inferior a ella, es posible interpolar linealmente entre ambos para hallar la solución aproximada.

El método anterior se conoce como el método de "tanteos", o prueba y error, y su eficacia depende del azar, o por decirlo así, de la "suerte" de quien busca la solución. Los métodos numéricos para resolver ecuacio-

nes no lineales, por otro lado, fueron ideados de modo que al intentar resolver una ecuación por prueba y error, cada nueva suposición estuviera más cerca de la solución, hasta encontrarla.

El método de Newton-Raphson es de los más rápidos y eficientes; a continuación, se describe:

Sea $f(x) = 0$ una ecuación no lineal

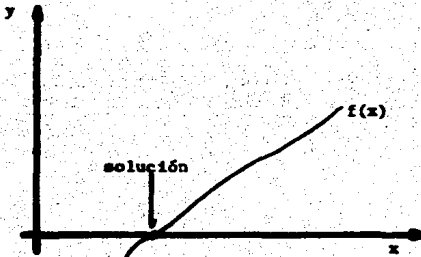
La solución de una ecuación algebraica en una variable, no es sino un caso particular de la solución de un sistema de ecuaciones, a saber, el sistema:

$$y = 0$$

$$f(x) = y$$

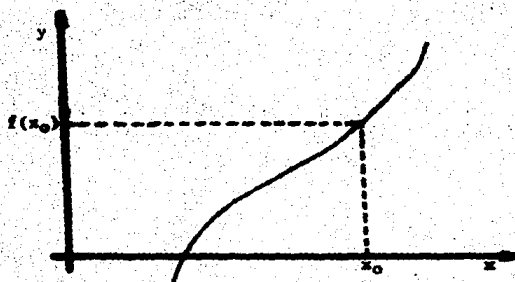
Combinando, se tiene que $f(x) = 0$

Esto es, la solución es el punto de intersección entre la curva $f(x)$ y el eje x del plano coordenado:

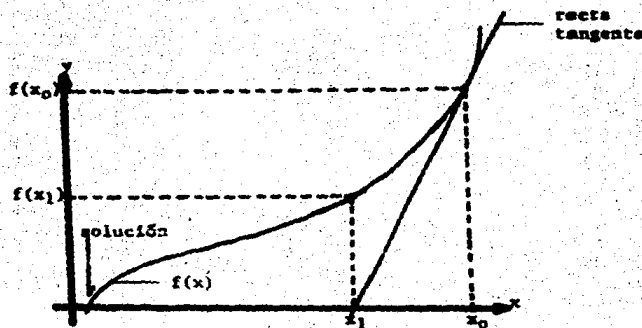


Así, el problema consiste en hallar ese punto.

Si, utilizando el método de tanteo, se supone un primer valor de x como solución, x_0 , es posible comprobar si éste lo es, sustituyendo en $f(x)$. Si $f(x_0) = 0$, x_0 es la solución. Supóngase que x_0 no fue la solución, entonces $f(x_0) \neq 0$, y esto, gráficamente se vería, por ejemplo, así:

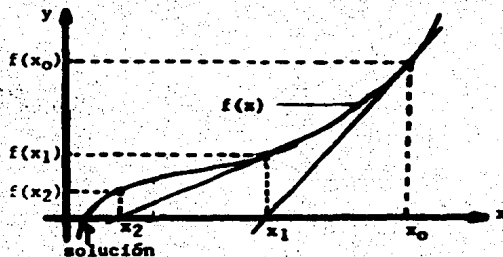


Se puede ahora trazar una recta tangente a la curva $f(x)$, en el punto $[x_0, f(x_0)]$. Si se prolonga esta recta hasta que cruce al eje x , esto dará un nuevo valor para la suposición de x , que esté más cerca de la solución. Este nuevo valor es x_1 , y también le corresponde un valor $f(x_1)$. Si $f(x_1) = 0$, x_1 es la solución; si $f(x_1) \neq 0$, x_1 no es la solución, pero si $||f(x_1)|| < ||f(x_0)||$, se está más cerca de ella. Gráficamente, lo anterior se ve así:



Si ahora se traza una nueva recta tangente a la curva $f(x)$ en el punto $[x_1, f(x_1)]$, y se prolonga hasta que cruce el eje x , en ese punto, se tendrá un nuevo valor de x , más cercano a la solución. Este punto, x_2 , genera su correspondiente valor $f(x_2)$, tal que $||f(x_2)|| < ||f(x_1)||$.

Gráficamente puede representarse así:



Si este proceso se repite suficientes veces, se logrará, cada vez, una mayor aproximación hasta que la suposición y la solución sean el mismo valor dentro de una cierta tolerancia, ϵ .

Esto es, podrá decirse que se ha encontrado la solución cuando:

$$|x_n - \text{solución}| < \epsilon. \text{ Esto equivale a decir que } f(x_n) \approx 0$$

En forma práctica, lo anterior se cumple cuando los valores de la función correspondientes a dos suposiciones sucesivas son prácticamente el mismo valor, es decir:

$$|f(x_n) - f(x_{n+1})| < \epsilon$$

ϵ , la tolerancia, se conoce como criterio de convergencia y puede ser tan pequeño como convenga.

El método descrito es el método de Newton-Raphson. Para emplearlo habrá de generarse la fórmula de recursión de Newton-Raphson.

Considérese una de las tangentes a la curva, trazada en el punto $[x_n, f(x_n)]$. Al cruzar el eje x , la tangente da lugar al valor x_{n+1} , al cual le corresponde el valor de la función $f(x_{n+1})$. De cualquiera de las dos gráficas anteriores se puede observar que la pendiente de la recta tangente a la curva en el punto $[x_n, f(x_n)]$ es:

$$m_t = \frac{f(x_n)}{x_n - x_{n+1}}$$

Se sabe que la pendiente de la recta tangente a la curva en $[x_n, f(x_n)]$ no es sino la derivada de $f(x)$, evaluada en ese punto, $f'(x_n)$. Así,

$$f'(x_n) = \frac{f(x_n)}{x_n - x_{n+1}}$$

Si se despeja x_{n+1} se tiene:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad \dots (96)$$

La anterior es la fórmula de recursión de Newton-Raphson, y permite calcular un nuevo valor de x , más cercano a la solución, a partir de un valor anterior, y los valores de la función y su derivada evaluadas en dicho valor anterior.

Como ejemplo se resolverá la ecuación $x - \log 3x - e^{-x} = 4$ con un criterio de convergencia, \mathcal{E} , de 0.001. Así,

$$f(x) = x - \log 3x - e^{-x} - 4 = 0$$

$$f'(x) = 1 - \frac{0.4343}{x} + e^{-x} = 0$$

x_n	$f(x_n)$	$f'(x_n)$	x_{n+1}	$ x_n - x_{n+1} $
valor inicial $\rightarrow 1$	-3.8450	0.9336	5.1186	4.1186
5.1186	-0.0737	0.9211	5.1986	0.0800
5.1986	3.3939×10^{-5}	0.9220	5.1985	0.0001

Dado que $|x_n - x_{n+1}| < 0.001$, se considera que se ha encontrado la solución. Así, $x = 5.1985$

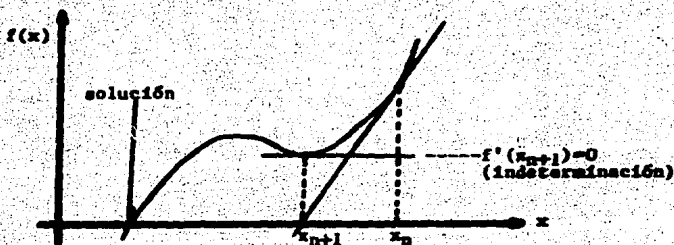
En este ejemplo se requirió de un total de 3 iteraciones para encontrar la solución dentro de la exigencia de $\mathcal{E} = 0.001$. Obsérvese que el resultado que se obtuvo podría expresarse del siguiente modo:

$$\text{Para } x = 5.1985, \quad f(x) = 0.000039$$

En el ejemplo anterior se muestra la rapidez y eficacia del método de Newton-Raphson. Desafortunadamente, no todas las funciones se pueden manejar con tanta facilidad. Se enumeran en seguida, algunos de los problemas que pueden presentarse.

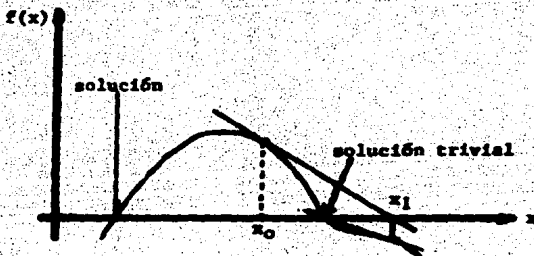
1. No convergencia: Hay funciones para las que, en un intervalo dado, el método de Newton-Raphson puede no converger. Es el caso, por ejemplo, de funciones que presentan puntos de inflexión, máximos o mínimos entre

el valor inicial de la variable independiente, y la solución:



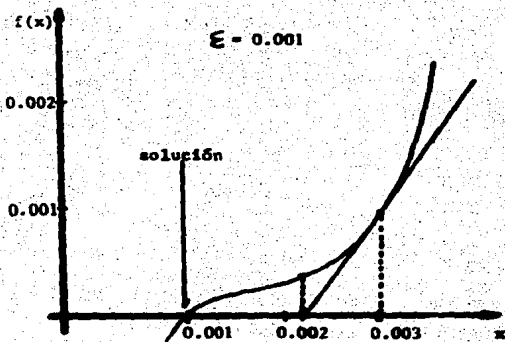
De aquí se desprende que, en algunos casos, sea posible hacer que el método alcance la solución, con una selección adecuada del valor inicial.

2. Solución trivial. Para funciones con varias soluciones en el intervalo analizado, p.e. polinomios, es posible que el método encuentre una solución diferente de la que interesa encontrar:



Este problema puede, a menudo, resolverse con una adecuada selección del valor inicial.

3. Criterio de convergencia. En algunas ocasiones, el criterio de convergencia puede conducir a equivocaciones. Como ejemplo, se considerará el caso en el que se cumple un criterio de convergencia dado, cuando aún se está lejos de la solución:



En este caso, la diferencia en valor absoluto entre el valor inicial y el que resulta de la primera iteración es:

$$0.0020 - 0.0016 = 0.0004$$

0.0004 es menor que $\epsilon = 0.001$

Así, como puede verse de la gráfica, se cumple el criterio de convergencia antes de que se llegue a la solución.

Este problema puede evitarse con la adecuada selección del valor de ϵ , o bien, utilizando como base de comparación con ϵ , no el valor

$|x_n - x_{n+1}|$, sino:

$$\left| \frac{x_n - x_{n+1}}{x_n} \right| = \left| 1 - \frac{x_{n+1}}{x_n} \right| \quad \dots (99)$$

Así, si $\left| 1 - \frac{x_{n+1}}{x_n} \right| < \epsilon$ se puede considerar, con mayor seguridad, que se ha llegado a la solución. La expresión

$\left| 1 - \frac{x_{n+1}}{x_n} \right|$ se conoce como el error relativo.

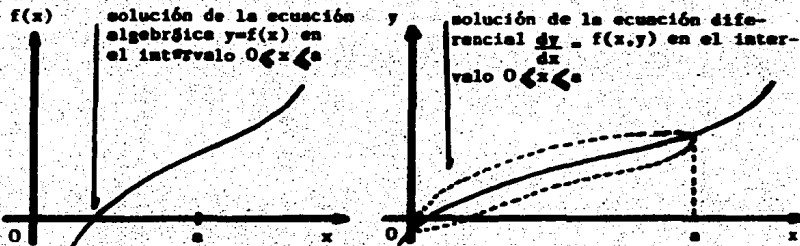
En todos los casos, el conocimiento de la forma de la función, es de mucha utilidad para el diagnóstico de problemas. Es por ello, que el trazo de una gráfica, cosa que en ocasiones se toma como irrelevante, puede ser de gran utilidad.

B. Método de Runge-Kutta para sistemas de ecuaciones diferenciales de primer orden

Considérese la ecuación diferencial,

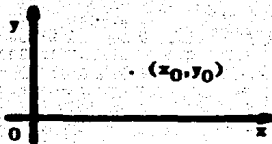
$$\frac{dy}{dx} = f(x,y)$$

Resolver esta ecuación implica hallar el lugar geométrico $f(x,y)$ en un intervalo dado de valores para la variable independiente x . A diferencia de una ecuación algebraica, cuya solución -como se vio en la sección anterior- es un punto (intersección de $f(x)$ con eje x), la solución de una ecuación diferencial es un conjunto de puntos, esto es, una curva:

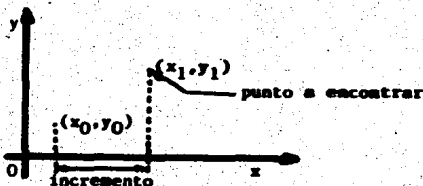


El método de Runge-Kutta de tres constantes permite encontrar una serie de puntos (x,y) que forman parte de la función que se busca, a partir de un punto inicial (x_0, y_0) :

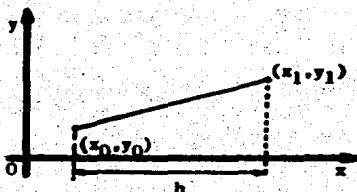
Punto inicial: (x_0, y_0)



El método requiere de la selección de un tamaño de incremento en la variable independiente, de modo que, el objetivo sea encontrar el valor de la función correspondiente al límite superior del intervalo:



En el extremo inferior del intervalo ($x=x_0$), se conoce el valor de la función ($y=y_0$). Se verá ahora, la forma de encontrar el punto (x_1, y_1) . Si el incremento, al que se le llamará h , es lo suficientemente pequeño, es posible considerar que el segmento de curva que une a los puntos (x_0, y_0) y (x_1, y_1) , es una línea recta:



Ahora bien, no se conoce (x_1, y_1) , pero, de $\frac{dy}{dx} = f(x, y)$, se conoce la pendiente de la curva en (x_0, y_0) :

$$\frac{dy}{dx} = m_0 = f(x_0, y_0)$$

Así pues, se tiene la pendiente de la recta que une -puesto que así se consideró- a los puntos (x_0, y_0) y (x_1, y_1) . Esto permite hallar el valor de la función en x_1 como:

$$y_1 = y_0 + m_0 h \quad \text{ya que } h = (x_1 - x_0)$$

El considerar que la unión entre dos puntos de la curva es una recta para el incremento h en la variable independiente, da lugar al método de Euler simple. Este método en sí, cuya fórmula general para hallar valores de la función es:

$$y_{n+1} = y_n + m_n h \quad \dots (100).$$

permite resolver ecuaciones diferenciales y sistemas de ecuaciones dife-

renciales de primer orden. El error depende de qué tan cierta sea la suposición de que para el intervalo h , la función es una línea recta. En muchos casos, si el intervalo es suficientemente pequeño, la aproximación resulta lo bastante exacta.

El método de Runge-Kutta de tres constantes es muy similar, sólo que supone que la forma de la función entre dos puntos (x_n, y_n) y (x_{n+1}, y_{n+1}) no es la de una línea recta. El considerar que la función se comporta linealmente entre los puntos (x_n, y_n) y (x_{n+1}, y_{n+1}) , equivale a considerar que la pendiente de su tangente, i.e., su derivada, es constante en el intervalo. El método de Runge-Kutta parte del supuesto de que esta derivada no es constante, y por ello, toma las pendientes de tres tangentes a la curva en el intervalo, y las promedia ponderadamente. El resultado es una pendiente promedio para el intervalo. Así, la fórmula de Runge-Kutta para obtener el valor de y_{n+1} a partir de y_n , x_n y h , queda:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{4} (k_1 + 2k_2 + k_3) \quad \dots (101)$$

promedio ponderado del producto
pendiente por tamaño de incre-
mento, en 3 puntos del intervalo.

donde, $k_1 = hf(x_n, y_n)$

$$k_2 = hf(x_n + h/2, y_n + k_1/2)$$

$$k_3 = hf(x_n + h, y_n + k_2)$$

y f es precisamente la $f(x, y)$ dada por la expresión $\frac{dy}{dx} = f(x, y)$

Por ser algo extensa, no se dará aquí la forma de obtener la fórmula de Runge-Kutta. El método puede aplicarse tanto a ecuaciones individuales, como a sistemas de ecuaciones. Se ilustrará su explicación con un ejemplo de este último caso.

Resuélvase, por ejemplo, el sistema

$$\frac{dy}{dx} = z$$

$$\frac{dz}{dx} = -25y - y^3$$

Las condiciones iniciales son:

Para $x_0 = 0$, $y_0 = 1$ y $z_0 = 0$

Para las funciones y y z , se tienen los puntos iniciales (x_0, y_0) y (x_0, z_0) . Estos puntos son $(0, 1)$ y $(0, 0)$, respectivamente.

Se calculan ahora, las constantes de Runge-Kutta correspondientes a cada función para un primer intervalo dado por el incremento $h=0.02$.

Así,

$$k_{11} = h f_1(x_0, y_0, z_0) = h z_0 = 0$$

$$k_{12} = h f_2(x_0, y_0, z_0) = (-25y_0 - y_0^3)h = [-25(1) - 1^3] (0.02) = -0.52$$

$$k_{21} = hf_1(x_0 + h/2, y_0 + k_{11}/2, z_0 + k_{12}/2) = (0.02)[f_1(0.01, 1, -0.26)] = -0.0052$$

$$k_{22} = hf_2(x_0 + h/2, y_0 + k_{11}/2, z_0 + k_{12}/2) = hf_2(0.01, 1, -0.26) = 0.02(-25(1) - 1^3) = -0.52$$

$$k_{31} = hf_1(x_0 + h, y_0 + k_{21}, z_0 + k_{22}) = -0.0104$$

$$k_{32} = hf_2(x_0 + h, y_0 + k_{21}, z_0 + k_{22}) = -0.5171$$

Así,

$$z_1 = z_0 + 1/4 (k_{12} + 2k_{22} + k_{32}) = 0 + 1/4[-0.52 + 2(-0.52) + (-0.5171)] = -0.5193$$

$$y_1 = y_0 + 1/4 (k_{11} + 2k_{21} + k_{31}) = 1 + 1/4[0 + 2(-0.0052) + (-0.0104)] = 0.9948$$

Nótese que el nuevo valor de la función z se calcula con las constantes obtenidas a partir de f_2 y el de y , con las constantes obtenidas a partir de f_1 . Esto se debe a que f_1 proporciona valores de derivadas de y , mientras que f_2 permite calcular valores de derivadas de z .

Se calculan a continuación, los siguientes valores de y y z :

$$k_{11} = hf_1(x_1, y_1, z_1) = h z_1 = (0.02)(-0.5193) = -0.0104$$

$$k_{12} = hf_2(x_1, y_1, z_1) = h(-25y_1 - y_1^3) = 0.02[-25(0.9948) - 0.9948^3] = -0.5171$$

$$k_{21} = hf_1(x_1 + h/2, y_1 + k_{11}/2, z_1 + k_{12}/2) = 0.02 f_1(0.03, 0.9896, -0.7779) = -0.0156$$

$$k_{22} = hf_2(x_1 + h/2, y_1 + k_{11}/2, z_1 + k_{12}/2) = 0.02 f_2(0.03, 0.9896, -0.7779) = -0.5142$$

$$k_{31} = hf_1(x_1 + h, y_1 + k_{21}, z_1 + k_{22}) = 0.02 f_1(0.04, 0.9792, -1.0335) = -0.0207$$

$$k_{32} = hf_2(x_1 + h, y_1 + k_{21}, z_1 + k_{22}) = 0.02 f_2(0.04, 0.9792, -1.0335) = -0.5084$$

$$z_2 = z_1 + 1/4 (k_{12} + 2k_{22} + k_{32}) =$$

$$= -0.5193 + 1/4 [-0.5171 + 2(-0.5142) + (-0.5084)] = -1.0328$$

$$y_2 = y_1 + 1/4 (k_{11} + 2k_{21} + k_{31}) =$$

$$= 0.9948 + 1/4 [-0.0104 + 2(-0.0156) + (-0.0207)] = 0.9793$$

Si se repite el procedimiento, se pueden obtener tantos puntos como se desee. Aquí, se resumirán los resultados obtenidos, en la siguiente tabla:

Tabla 23
Valores de las variables en los primeros dos intervalos
Método de Runge-Kutta

x	y	z
0	1	0
0.0200	0.9948	-0.5193
0.0400	0.9793	-1.0328

C. Método de Romberg-Euler para ecuaciones diferenciales

Habiendo explicado los métodos de Euler y Runge-Kutta en la sección anterior, se tratará aquí, brevemente, el método de Romberg-Euler. Este procedimiento es una modificación del método de Euler, en la que para cada intervalo se busca el mejor valor de la función, mediante cálculos iterativos. Este método tiene la ventaja de que su exactitud no depende tanto del tamaño del intervalo, h .

Se ilustrará el método con la función $dy/dx = f(x,y)$, para la cual se conoce el punto (x_0, y_0) :

Se calcula un primer valor de y_1 , aplicando la fórmula de Euler simple:

$$y_1 = y_0 + hf(x_0, y_0)$$

Se llamará a este resultado, Y_1 .

Ahora, se divide el intervalo en dos, y se aplica dos veces la fórmula de Euler:

$${}^0y_1 = y_0 + h/2 f(x_0, y_0)$$

$$y_1 = {}^0y_1 + h/2 f(x_0 + h/2, {}^0y_1)$$

A este resultado, se le llamará Y_2 .

Si $|Y_2 - Y_1| < \epsilon$, Y_2 es el valor de la función para el primer intervalo; ϵ es un criterio de convergencia.

Si $|Y_2 - Y_1| > \epsilon$, se obtiene una primera predicción a partir de Y_1 y Y_2 :

$$Y_1' = Y_2 - \Delta ; \Delta = Y_1 - Y_2$$

A continuación, se divide el intervalo en cuatro partes, y se aplica la fórmula de Euler cuatro veces.

$$\begin{aligned} 0y_1 &= y_0 + h/4 f(x_0, y_0) \\ 1y_1 &= 0y_1 + h/4 f(x_0+h/4, 0y_1) \\ 2y_1 &= 1y_1 + h/4 f(x_0+h/2, 1y_1) \\ y_1 &= 2y_1 + h/4 f(x_0+3/4h, 2y_1) \end{aligned}$$

A este resultado se le llama Y_3 . Si $|Y_3 - Y_2| < \epsilon$, Y_3 es el valor de la función para el primer intervalo, si no, se obtiene una segunda predicción a partir de Y_2 y Y_3 .

$$Y_2' = Y_3 - \Delta ; \Delta = Y_2 - Y_3$$

La expresión general de esta fórmula es:

$$Y_1' = Y_{i+1} - \Delta ; \Delta = Y_i - Y_{i+1} \dots (102)$$

Si $|Y_2' - Y_1'| < \epsilon$, Y_2' es el valor de la función para el intervalo. Si no, se obtiene la primera de una nueva generación (segunda) de valores predichos, a partir de la siguiente fórmula general:

$$Y_1'' = Y_{i+1}' - 1/3 \Delta' ; \Delta' = Y_i' - Y_{i+1}' \dots (103)$$

Así,

$$Y_1' = Y_2' - 1/3 \Delta' ; \Delta' = Y_1' - Y_2'$$

A continuación, se divide el intervalo en ocho partes, y se aplica la fórmula de Euler para obtener Y_4 . Si $|Y_4 - Y_3| < \epsilon$, Y_4 es el valor buscado, si no, se aplica la fórmula para la primera generación de valores predichos con Y_3 y Y_4 . Esto permite obtener Y_3' . Si $|Y_3' - Y_2'| < \epsilon$, Y_3' es la solución, si no, se aplica la fórmula para la segunda generación de valores predichos con Y_3' y Y_2' . Esto permite obtener Y_2'' . Si $|Y_2'' - Y_1''| < \epsilon$, Y_2'' es la solución. El procedimiento puede repetirse

un mayor número de veces. Las fórmulas para nuevas generaciones de valores predichos se obtienen con la expresión

$$1/(2^k-1)$$

para el coeficiente en la k-ésima generación.

En el programa presentado en capítulo sobre reacción, el método de Romberg-Euler calcula como máximo, valores de la segunda generación. Esto, y la limitación de un número máximo de veinticuatro intervalos, se deben a la falta de capacidad de memoria de la máquina empleada. A continuación, se ejemplificará el método de Romberg-Euler con el primer intervalo del problema resuelto con el método de Runge-Kutta de tres constantes. Las ecuaciones son:

$$dy/dx = z = f_1$$

$$dz/dx = -25y - y^3 = f_2$$

$$\text{Para } x_0=0, y_0=1 \text{ y } z_0=0$$

$$g = 1 \times 10^{-3}$$

$$h = 0.02$$

Se aplica la fórmula de Euler:

$$Y_1 = y_0 + hf_1(x_0, y_0, z_0) = 1 + (0.02)(0) = 1$$

$$Z_1 = z_0 + hf_2(x_0, y_0, z_0) = 0 + 0.02(-25(1) - 1^3) = -0.52$$

Se divide el intervalo:

$${}^0y_1 = y_0 + h/2 f_1(x_0, y_0, z_0) = 1 + 0.01(0) = 1$$

$${}^0z_1 = z_0 + h/2 f_2(x_0, y_0, z_0) = 0 + .01[-25(1) - 1^3] = -0.26$$

$$y_1 = {}^0y_1 + h/2 f_1(x_0 + h/2, {}^0y_1, {}^0z_1) = 1 + 0.01(-0.26) = .9974$$

$$z_1 = {}^0z_1 + h/2 f_2(x_0 + h/2, {}^0y_1, {}^0z_1) = -0.26 + 0.01[-25(1) - 1^3] = -0.52$$

Se llama a estos valores Y_2 y Z_2 :

$$Y_2 = 0.9974 ; Z_2 = -0.5200$$

Se prueba la convergencia:

$$|Y_2 - Y_1| = |0.9974 - 1| = 0.0026 > 0.001$$

Aun no se satisface el criterio de convergencia para y.

$$|Z_2 - Z_1| = |-0.5200 + 0.5200| = 0 < 0.001$$

Ya se satisfizo el criterio de convergencia para x .

Dado que todavia no se satisface el criterio de convergencia para y , se continúa con el proceso iterativo:

$$Y'_1 = Y_2 - (Y_1 - Y_2) = 0.9974 - (1 - 0.9974) = 0.9948$$

$$Z'_1 = Z_2 - (Z_1 - Z_2) = -0.5200 - (-0.5200 + 0.5200) = -0.5200$$

Se divide en cuatro, el intervalo:

$$o_{y_1} = y_0 + h/4 \quad f_1(x_0, y_0, z_0) = 1 + 0.005(0) = 1$$

$$o_{z_1} = z_0 + h/4 \quad f_2(x_0, y_0, z_0) = 0 + 0.005[-25(1) - 1^3] = -0.13$$

$$1_{y_1} = o_{y_1} + h/4 \quad f_1(x_0 + h/4, o_{y_1}, o_{z_1}) = 1 + 0.005(-0.13) = 0.9994$$

$$1_{z_1} = o_{z_1} + h/4 \quad f_2(x_0 + h/4, o_{y_1}, o_{z_1}) = -0.13 + 0.005[-25(1) - 1^3] = -0.26$$

$$2_{y_1} = 1_{y_1} + h/4 \quad f_1(x_0 + h/2, 1_{y_1}, 1_{z_1}) = 0.9994 + 0.005(-0.26) = 0.9981$$

$$2_{z_1} = 1_{z_1} + h/4 \quad f_2(x_0 + h/2, 1_{y_1}, 1_{z_1}) = -0.26 + 0.005[-25(0.9994) - 0.9994^3] = -0.3899$$

$$y_1 = 2_{y_1} + h/4 \quad f_1(x_0 + 3/4h, 2_{y_1}, 2_{z_1}) = 0.9981 + 0.005(-0.3899) = 0.9962$$

$$z_1 = 2_{z_1} + h/4 \quad f_2(x_0 + 3/4h, 2_{y_1}, 2_{z_1}) = -0.3899 + 0.005[-25(0.9981) - 0.9981^3] = -0.5196$$

Se llama a estos valores Y_3 y Z_3 , respectivamente.

$$|Y_3 - Y_2| = |0.9962 - 0.9974| = 0.0012 > \epsilon$$

$$|Z_3 - Z_2| = |-0.5196 + 0.5200| = 0.0004 < \epsilon$$

El criterio de convergencia sigue cumpliéndose para x , pero no para

y . Así pues, se sigue adelante:

$$Y'_2 = Y_3 - (Y_2 - Y_3) = 0.9962 - (0.9974 - 0.9962) = 0.9950$$

$$Z'_2 = Z_3 - (Z_2 - Z_3) = -0.5196 - (-0.5200 + 0.5196) = -0.5192$$

$$|Y'_2 - Y'_1| = 0.0002 < \epsilon$$

$$|Z'_2 - Z'_1| = 0.0008 < \epsilon$$

Al cumplirse el criterio de convergencia tanto para y como para x ,

se toman como valores definitivos para el intervalo, los siguientes:

$$y = Y'_2 = 0.9950$$

$$z = Z'_2 = -0.5192$$

Si se compara con los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta de tres constantes, se tiene la tabla 24:

Tabla 24

Comparación entre R-K y R-E para el primer intervalo del ejemplo

x_0	y_0	z_0	x_1	y_1	z_1	
0	1	0	0.02	0.9948	-0.5193	Runge-Kutta (3)
0	1	0	0.02	0.9950	-0.5192	Romberg-Euler

Nótese que la convergencia en el método de Romberg-Euler depende del valor de h seleccionado. En el programa incluido en el capítulo dos, el Romberg-Euler implementado utiliza $h = 1 \times 10^{-4}$.

Apéndice III

Resumen de ecuaciones del simulador del reactor

Línea	Descripción
78	Ecuación para calcular el flujo molar total a la entrada del reactor.
80	Ecuación para calcular la concentración de propileno a la entrada del reactor según el modelo ideal.
170 - 210	Ecuación de Gilliland para cálculo de difusividades (Cap. II, ec. 68)
270 - 290	Ecuaciones para cálculo de constantes cinéticas.
320	Ecuación para calcular el parámetro γ_c del modelo Kunii-Levenspiel (Cap. II, ec. 24)
330	Ecuación para calcular la velocidad de los gases (Cap. II, ec. 21)
340	Ecuación para calcular el parámetro γ_o del modelo Kunii-Levenspiel (Cap. II, ec. 22)
360	Ecuaciones para calcular K_{pc} de acrilonitrilo y propileno del modelo Kunii-Levenspiel (Cap. II, ec. 19)
370	Ecuaciones para calcular K_{pc} de acroleína y acetoni-trilo del modelo Kunii-Levenspiel (Cap. II, ec. 19)
380	Ecuaciones para calcular K_{pc} de ácido cianhídrico (Cap. II, ec. 19)
385	Ecuaciones para calcular K_{ca} de acrilonitrilo del modelo Kunii-Levenspiel (Cap. II, ec. 20)
390	Ecuaciones para calcular K_{ca} de propileno y acroleína del modelo Kunii-Levenspiel (Cap. II, ec. 20)
400	Ecuaciones para calcular K_{ca} de acetoni-trilo y ácido cianhídrico del modelo Kunii-Levenspiel (Cap. II, ec. 20)
420 - 480	Agrupación de constantes del modelo de fluidización para el balance de materia de acrilonitrilo, propileno y acroleína (Cap. II, secc. B3c)
490	Ecuaciones para calcular las constantes A1, B1, C1 (Cap. II, ec. 56)
500	Ecuaciones para calcular B2 y B3 de la ecuación final de balance para propileno y acroleína, respectivamente (Cap. II, secc. B3c)
510 - 550	Agrupaciones de constantes del modelo de fluidización para el balance de materia de acetoni-trilo y ácido cianhídrico (Cap. II, secc. B3c)

Línea	Descripción
510 - 550	Y las constantes D1, B4, B5, E1, de la ecuación final de balance para los mismos compuestos (Cap. II, ec. 59, 60)
570	Ecuación para el cálculo de la altura del lecho fluidizado, H_f y el tiempo de contacto de las burbujas, θ_b (Cap. II, ec. 27)
660	Ecuaciones para calcular las primeras constantes del método Runge-Kutta para los 5 compuestos de mayor interés (Apéndice 2)
690	Ecuaciones para calcular las segundas constantes del método Runge-Kutta para los 5 compuestos de mayor interés (Apéndice 2)
720	Ecuaciones para calcular las terceras constantes del método Runge-Kutta para los 5 compuestos de mayor interés (Apéndice 2)
730 - 740	Ecuaciones para calcular la concentración de las 5 especies reactivas en el intervalo considerado
770, 1090	Ecuación para cálculo de altura acumulada
860	Ecuaciones para calcular la primera evaluación en el intervalo para el método Romberg-Euler para los 5 compuestos de mayor interés (Apéndice 2).
1000 - 1040	Comparación de estimaciones sucesivas de valores de las funciones en el método Romberg-Euler (Apéndice 2).
1050 - 1054	Cálculo del error entre estimaciones sucesivas de segundo grado en el método Romberg-Euler (Apéndice 2).
1560 - 1564	Ecuaciones para calcular la composición final en moles de los 5 compuestos de mayor interés (Cap. II, secc. D2c).
1570 - 1625	Ecuaciones para calcular la composición final en moles del resto de los compuestos por balances de átomos de carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno (Cap. II, secc. D2c).
1650	Ecuación para calcular las entalpías de reactivos (Cap. II, ec. 61).
1685	Ecuación para calcular las entalpías de productos (Cap. II, ec. 62)
1700	Ecuación para calcular la diferencia de entalpías de productos y reactivos (Cap. II, ec. 65).
1725	Ecuación para calcular el calor empleado para llevar a la corriente de aire a la temperatura del reactor.

Línea	Descripción
1750	Ecuación para calcular el calor empleado para llevar a la corriente de propileno a la temperatura del reactor.
1775	Ecuación para calcular el calor empleado para llevar a la corriente de amoníaco a la temperatura del reactor.
1790	Ecuación para calcular el calor total a ser removido (Cap. II, ec. 66)
1795 - 1840	Banco de datos de constantes termodinámicas
1800 - 1930	Cálculo de la carga térmica del postenfriador
1970 - 1980	Balance en el tanque separador
2010 - 2020	Balance general en el ciclo de enfriamiento
2030 - 2060	Balance en la unión corrientes y postenfriador
2080 - 2090	Balance en el tanque refrigerante

*Para mayor identificación de subrutinas que usa el programa, referirse a la página 65 de este trabajo.