



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

IMPLEMENTACION DE POLITICAS OPTIMAS
PARA UN REACTOR INTERMITENTE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A
CARITINO MORENO PADILLA

AÑO 1973



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Jurado asignado originalmente :

Presidente : Prof. Enrique García López

Vocal; Prof. Pablo Barroeta González

Secretario : Prof. Alejandro Lozada Cañibe

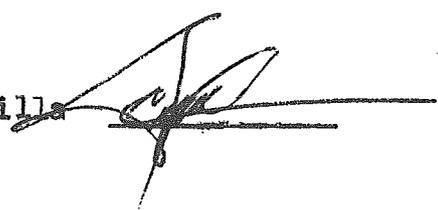
1er. Suplente; Prof. Enrique Jiménez Ruiz

2o. Suplente : Prof. Juan Mateo Fritz Corona

Sitio donde se desarrolló el tema: Fac. de Química, UNAM

Nombre completo y firma del sustentante:

Caritino Moreno Padilla



Nombre completo y firma del asesor del tema:

Prof. Alejandro Lozada Cañibe



Con inmenso cariño a mis padres;

Sr. José Moreno Penagos

Sra. Roselina Padilla de Moreno

Seres a los que debe el
alcance de esta meta.

Carifiosamente a mis hermanitas y hermanos
con quienes he pasado momentos felices.

Siempre con cariño

a la Srita.

Ledy Nangularí Hernández

Con mucho afecto y gran reconocimiento
a su valiosa dirección para la reali-
zación de este trabajo al ingeniero
Alejandro Lozada Cañibe .

Con gratitud al Dr.
Martín Hernández Luna

Al honorable Jurado

Contenido

Prólogo

Capítulo I (7-10)

Introducción

1.1 Reactores Intermitentes

1.2 Operación del reactor intermitente

1.3 Comparación con un reactor continuo de tanque agitado .

Capítulo II (11-15)

Análisis del funcionamiento del reactor intermitente

2.1 Modelado matemático del reactor

Capítulo III (16-25)

Optimización de sistemas continuos

3.1 Generalidades

3.2 Cálculo de Variaciones

3.3 Principio del máximo

Capítulo IV (26-52)

Estudio de las políticas de operación del reactor intermitente .

4.1 Secuencia de operación

4.1.1a Carga de reactivos

4.1.1b Descarga de productos

4.2.a Calentamiento de reactivos

4.2.b Enfriamiento de productos

4.3 Tiempo de reacción

4.3.1 Política óptima de operación

(tiempo mínimo para alcanzar una conversión dada).

4.3.2 Reacción Exotérmica Reversible

4.4 Política óptima de operación (Máxima conversión para un tiempo de reacción dado).

4.5 Políticas de operación para varios tipos de reacciones .

Capítulo V (53-86)

Transferencia de calor en el reactor Intermitente

5.1 Balance de calor

5.2 Diseño del sistema de transferencia de calor para ajustarse a la política óptima .

1).- Reactor enchaquetado

2).- Serpentin

3).- Cambiador de calor

5.4.1- 5.4.3 Evaluación del coeficiente de transferencia de calor.

5.4.4 .- Ejemplo

VI ., Conclusiones y recomendaciones ... 87-88

Referencias 89-90

Prólogo

El papel de la optimización en el diseño de equipo, es sumamente importante, pues en todo proceso habrá condiciones de operación que impliquen el mejor diseño para tal proceso.

Las técnicas matemáticas de optimización tienen como meta el desarrollo de procedimientos para la obtención de esas condiciones, en sistemas caracterizados matemáticamente.

La caracterización matemática puede ser; completa o parcial, aproximada o exacta, empírica o teórica.

El resultado óptimo puede ser directamente implementable a un diseño final, o bien puede ser un criterio mediante el cual el diseño puede ser analizado.

Necesidad de un diseño óptimo :

El diseño y el control óptimos de sistemas y procesos industriales son tareas del ingeniero. Significan un mejor aprovechamiento de los recursos, lo cual deriva en un mayor beneficio para la empresa.

Optimización aplicada a los reactores químicos :

Los reactores químicos son unidades primordiales en la industria química, ya que fijan la producción de la planta. El diseño de los equipos restantes está delimitado al reactor.

Se han hecho estudios de los reactores químicos basados en sus políticas de operación, para que estos operen en las mejores condiciones posibles.

Políticas óptimas para reactores

Mediante la aplicación de técnicas en optimización es posible determinar las políticas óptimas para la operación de los reactores químicos, las cuales fijan las limitaciones para su diseño (estudios realizados por : Aris, Levenspiel, Evangelista, referencias 10-14)

Implementación de las políticas óptimas

De los estudios realizados sobre las políticas de operación han surgido dificultades, ya que algunas políticas óptimas no son implementables en su totalidad. Por ello es necesario obtener criterios sobre cómo una política óptima puede ser implementable y hasta dónde debe llevarse a cabo en un diseño práctico. Sobre esto versará nuestro estudio.

Capítulo I

Introducción:

Reactores Intermitentes

Los procesos químicos, por lo general, cuentan entre sus instalaciones con reactores químicos. Considerando que la industria mexicana tiene grandes limitaciones económicas y cuenta con un pequeño mercado para sus productos, es adecuado el uso de reactores intermitentes. Debido a esas limitaciones económicas, resulta muy conveniente la versatilidad de los equipos, especialmente donde se requiere efectuar varios procesos. El reactor intermitente tiene esta característica.

Usos de los reactores intermitentes:

Tienen muy generalizado su empleo para reacciones en fase líquida y raras veces se emplean para reacciones en fase gaseosa.

1.2 Operación del reactor intermitente

La operación de este reactor es representativa de un proceso de régimen no permanente. Las propiedades de la mezcla reaccionante, así como el calor generado, son funciones del tiempo.

Forma de operar:

Se carga el reactor al comienzo del proceso y se dejan reaccionar los reactivos, hasta alcanzar una conversión dada. Se descarga el reactor antes de repetir la operación.

Existen variantes en la forma de operación, como la denominada OPERACIÓN SEMI-INTERMITENTE, en la cual se carga el reactor a un volumen determinado. Luego, como

una medida de control, se van añadiendo los reactivos conforme procede la reacción. O bien, se carga el reactor con un reactivo y a continuación se van añadiendo los otros reactivos. Este procedimiento es aplicable a reacciones muy exotérmicas, en que resulta difícil de controlar el calor generado.

Comparación entre un reactor intermitente y un reactor continuo de tanque agitado;

Para una producción elevada, es más conveniente usar una operación continua que intermitente. Pero esta decisión más bien debe tomarse con base en un estudio comparativo.

Aun cuando toda operación intermitente es más rápida que la operación continua, existe el efecto de intermitencia, que da lugar a que en el ciclo de operación se presenten tiempos muertos en que no se opera; esto incrementa el tiempo total del ciclo de operación. En cambio, la operación continua, aunque más lenta, tiene la característica de evitar los tiempos muertos y de preparación.

Si se define a la velocidad de reacción como:

$$r = dF/dt \quad \dots \quad 1.1$$

donde, r es la velocidad de reacción : $r = f(F, T)$

F = moles convertidos/unidad de volumen

t = tiempo de reacción

T = temperatura del reactor

puede hacerse una comparación entre ambos reactores para una conversión dada.

De la expresión 1.1 se puede obtener el tiempo de reacción para el reactor intermitente como:

$$t = \int_{F_0}^{F} \frac{dF}{r(F, T)} \quad \dots \text{ 1.2}$$

y para el reactor continuo de tanque agitado :

$$t = \frac{F - F_0}{r(F, T)}$$

Si se grafica: $1/r(F, T)$ contra F , (fig.1.1)

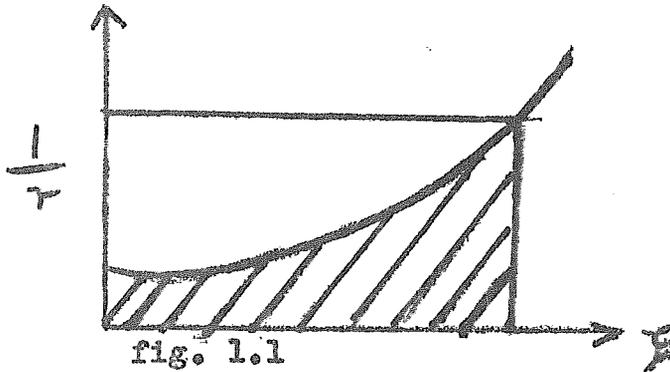


fig. 1.1

El área bajo la curva será el tiempo en un reactor intermitente. El área del rectángulo es el tiempo para el reactor continuo (nótese que contiene al tiempo del reactor intermitente) .

Para disminuir el tiempo en la operación continua, existe una alternativa frecuentemente empleada en la industria; usar una batería de reactores continuos de tanque agitado (compuesta por dos o más reactores) con la finalidad de aproximar el tiempo de reacción al tiempo correspondiente a la operación intermitente. (fig.1.2)

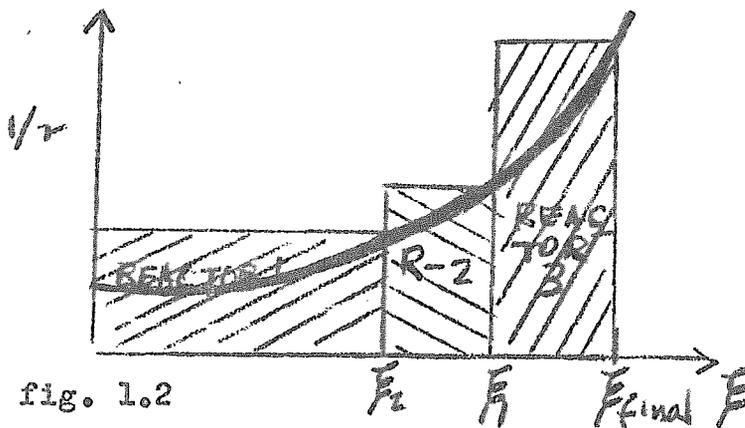


fig. 1.2

Esta alternativa incrementa los costos del equipo y de operación.

Si la función objetivo que se desea maximizar está definida como: $U = \text{utilidad/tiempo}$;

$$U = \frac{\text{valor de la producción} - \text{costo de producción (fijos y variables)}}{\text{tiempo de operación}}$$

Hay dos variables que están directamente relacionadas: el tiempo de operación y los costos de producción; para un valor determinado de la producción, podrá obtenerse la utilidad/tiempo.

De tal manera, este criterio puede servir para discriminar entre un reactor continuo de tanque agitado y un reactor intermitente.

Una comparación semejante puede hacerse entre un reactor intermitente y el reactor tubular. Hay mucha similitud entre ambos, ya que mientras uno depende del tiempo, el otro depende de la longitud recorrida por el reactivo. Una limitación muy importante en la selección del reactor es la calidad del producto. Las especificaciones del producto son un factor importante para la decisión de que sistema emplear, principalmente en reacciones de polimerización en las cuales el producto requerido debe presentar cierta resistencia mecánica, una determinada flexibilidad etc., que permiten la selección entre un reactor intermitente y el continuo.

Capítulo II

Análisis del funcionamiento del reactor intermitente:

2.1 Modelado matemático del reactor

En esta sección se plantearán los modelos matemáticos para describir el comportamiento dinámico del reactor sobre la base de las ecuaciones diferenciales de balance de materia y energía respectivos, con la suposición de mezclado perfecto (o sea que las propiedades de la mezcla reaccionante son constantes en todos los puntos del reactor).

La ecuación general será simplificada para el reactor intermitente. Se toma en consideración que para este caso no habrá flujo de reactivos o productos; se tiene únicamente intercambio de calor con el exterior. Planteamiento de las ecuaciones generales: (referidas a la fig. 2.1)

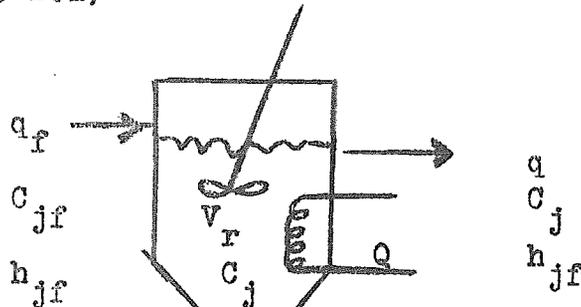


fig. 2.1

Balance de materia para el componente j :

Entrada - salida + reacción = Acumulación

Considerando mezclado perfecto:

$$q_f C_{jf} - q C_j + \alpha_j r V = \frac{d}{dt} (V C_j) \quad \dots\dots 2.1$$

$j = 1 \dots\dots s$ (componentes de la reacción); existen de "s" ecuaciones similares, una para cada componente.

α_j = coeficiente estequiométrico de la reacción ;

$$\sum_{j=1}^r \alpha_j A_j = 0$$

r = velocidad de reacción (moles/volumen tiempo)

V = volumen de la mezcla reaccionante

q_f, q = flujos volumétricos (volumen/tiempo, fig. 2.1)

C_j = concentración del componente j (moles/volumen)

La ecuación 2.1 es derivada para el caso en que únicamente se está efectuando una reacción en el sistema. Se hacen las simplificaciones relativas al reactor intermitente, teniéndose carga inicial total; q_f y q son iguales a cero. El volumen es constante e igual a V_r ; la expresión 2.1 se reduce a :

$$\alpha_j r V = \frac{d}{dt}(V C_j) = V dC_j/dt$$

$$dC_j/dt = \alpha_j r \quad \dots\dots 2.2$$

Si la conversión se define como:

$$F = (C_j - C_{j0})/\alpha_j$$

la ecuación 2.2 transforma en :

$$dF/dt = r(F, T) \quad \dots\dots 2.3$$

Cuando existen varias reacciones simultáneas, se incluirán en el balance para el componente j , obteniéndose:

$$dC_j/dt = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} r_i \quad \dots\dots 2.4$$

R = número de reacciones

α_{ij} = coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i .

r_i = velocidad de la reacción i .

Balace de energía;

entrada - salida = acumulación

el término de generación de calor por la reacción, queda incluido en la acumulación.

Con referencia a la misma fig. 2.1, se obtiene

$$q_f \sum_{j=1}^s C_{jF} h_{jF} - q \sum_{j=1}^s C_j h_j - Q = \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^s (V C_j h_j) \dots\dots 2.5$$

Nuevamente para el reactor intermitente, $q_f, q = 0$; $V =$ constante, se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \sum (V C_j h_j) = - Q \dots\dots 2.6$$

desarrollando el primer término;

$$V \sum C_j \frac{dh_j}{dt} + V \sum h_j \frac{dC_j}{dt} = - Q \dots\dots 2.7$$

$$dh_j/dt = \frac{\partial h_j}{\partial T} \frac{dT}{dt} = C_{p_j} \frac{dT}{dt} \dots\dots 2.8$$

$T =$ temperatura dentro y en la corriente de salida del reactor.

$C_{p_j} =$ calor molar del componente j .

Si se considera una sola reacción; sustituyendo la expresión 2.2 en 2.7 combinada con la exp. 2.8:

$$V \sum C_j C_{p_j} dT/dt + V \sum h_j \alpha_{jR} = - Q \dots\dots 2.9$$

$\sum C_j C_{p_j} =$ C_p volumétrica de la mezcla (suponiendo una mezcla ideal en la que el C_p es aditivo)

$\sum h_j \alpha_{jR} = \Delta H$ (calor de reacción)

finalmente se obtiene:

$$dT/dt = - \Delta H r / C_p - Q / V C_p \dots\dots 2.10$$

Si se denomina :

$$Q' = Q/VC_p$$

$$J = \Delta H/C_p$$

la expresión 2.10 se simplificará a :

$$dT/dt = Jr - Q' \quad \dots 2.11$$

Para varias reacciones simultáneas, se obtiene:

$$dT/dt = \sum_{i=1}^R J_i r_i - Q' \quad \dots 2.12$$

Estas dos últimas ecuaciones son las que se emplearán más frecuentemente en los capítulos posteriores.

La suposición de mezclado perfecto implica que las propiedades de la mezcla reaccionante serán uniformes dentro del tanque; éste es un caso idealizado, que en un caso real hará que se desvíe la operación del reactor de la trayectoria óptima. Se puede considerar la influencia del mezclado sobre la desviación de la política de operación, ya que se han realizado muchos estudios sobre la eficiencia de mezclado.

En nuestro análisis, nos limitaremos al caso ideal. De tal forma, las expresiones obtenidas se usarán sin modificación.

Nomenclatura empleada en el balance de energía :

Q = calor transferido desde o hacia el exterior (Btu/hr)

h_{jf} = entalpia molar parcial para el componente j en la alimentación (Btu/mol).

h_j = entalpia molar parcial de cada componente dentro del reactor o en la salida de éste.

La terminología restante es idéntica que la utilizada en el balance de materia.

Afin de simplificar los cálculos, se consideró el H y el

C_p constantes. Aunque un cálculo más estricto, debe considerar a ΔH y al C_p como funciones de la temperatura.

El C_p además se considera independiente de la conversión, pero puede darse el caso en que éste varíe mucho con la conversión, y entonces será necesario tomarla en consideración.

Las ecuaciones de balance de materia y energía integran un modelo generalizado del reactor intermitente, pero es necesario conocer la expresión cinética para cada caso en particular.

Esto limita seriamente el modelo, dado que frecuentemente no se cuenta con datos cinéticos. Sin embargo, es posible manipular este modelo generalizado a fin de determinar las políticas óptimas de operación. Las técnicas matemáticas que se emplean serán desarrolladas en el siguiente capítulo.

Capítulo III

Optimización de sistemas continuos

3.1 Generalidades:

Esta sección está dedicada a establecer los métodos de optimización para sistemas continuos, donde el valor óptimo de la función es dependiente del tiempo, por depender de éste las variables que definen a dicha función.

Mediante la aplicación del cálculo diferencial, es posible obtener los valores máximos y mínimos de una función, los cuales representan un punto característico de esta función. Para que un proceso sea óptimo, deben mantenerse las variables en un valor que corresponda al valor extremo de la función. Por lo mismo, este método tendrá aplicación únicamente en los procesos de régimen permanente, es decir, cuando las variables puedan mantenerse en ese punto característico. Lo anterior será aplicable, por ejemplo, en la optimización de un reactor continuo de tanque agitado, el cual opera en estado estacionario, teniendo un punto óptimo de operación con respecto a la temperatura.

Para un reactor intermitente, la concentración y la temperatura de la mezcla reaccionante varían continuamente con el tiempo. No se pueden mantener fijas las condiciones de operación, ya que si se calculara una temperatura óptima para un valor de la concentración, ésta dejaría de ser óptima al cambiar ese valor de la concentración. Esto indica que para cada valor de la concentración, se tendrá un valor óptimo de la temperatura, el cual dependerá del tiempo.

Es necesario definir en lugar de un punto óptimo de operación, una trayectoria óptima de operación, para que el reactor opere continuamente en las mejores condiciones.

3.2 Cálculo de variaciones:

Los problemas de optimización para sistemas en los cuales las variables son funciones continuas de una variable independiente (el tiempo), caen dentro del campo del cálculo variacional.

El objetivo principal del cálculo de variaciones es seleccionar el valor que debe tomar la variable para que la función objetivo adopte un valor extremo.

Sea la función:

$$y = \int_{\theta}^{\theta} Y [t, x(t), x_t(t)] dt \quad \dots 3.1$$

siendo $x_t = dx/dt$, donde t representa a la variable independiente.

y se le denomina función objetivo (función por optimizar); es una funcional; es decir, una función de funciones.

Habrá un valor de $x(t) = x^*(t)$ que hace a " y " máxima o mínima, según se desee. Para seleccionar ese valor de $x(t)$ se emplea el cálculo variacional, para lo cual se define a continuación el concepto de variaciones: Si $x^*(t)$ es el valor óptimo de $x(t)$; entonces:

$\delta x = x(t) - x^*(t)$, representa la variación de x ; el operador δ da un cambio a la variable para un tiempo fijo t . De modo que la variable independiente no participa en la variación siendo $\delta t = 0$; por lo tanto, la variación difiere del método de diferenciación en el cual la variable independiente participa en el

cambio. Obsérvese la fig. 3.2, en la cual se indica la variación de $x(t)$:

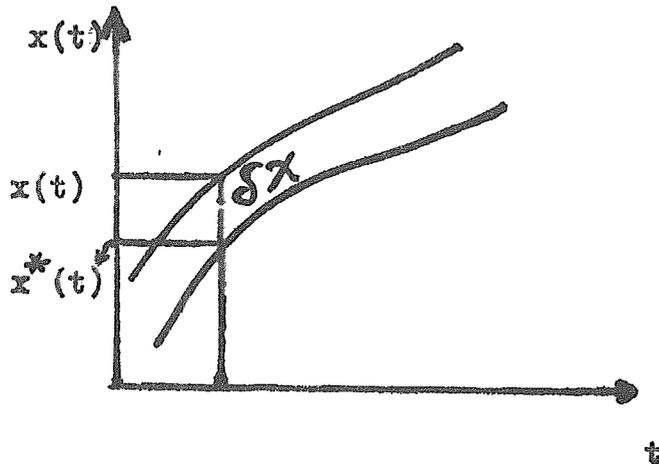


fig. 3.2

Un cambio en $x(t)$, produce un cambio en x_t y un cambio en la función objetivo $\delta y = y(x) - y(x^*)$.

Si el valor de $x(t)$ se aproxima al óptimo, entonces $x(t) - x^*(t)$ tiende a cero y la variación de la función objetivo también tiende a desvanecerse ($\delta y = 0$). Mediante estas consideraciones se ha obtenido la ecuación representativa del cálculo variacional. Esta es una condición derivada para un valor extremo de la función objetivo (ver referencias 6,7,0). Esta ecuación es la de **MULLER-LAGRANGE** :

$$\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial Y}{\partial x_t} \right) = 0 \quad \dots \quad 3.2.2$$

Y : es la función integrando de la ecuación 3.2.1.

Cuando operan más de una variable, la ecuación de Euler-Lagrange se modifica a ;

$$\frac{\partial Y}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial Y}{\partial \dot{x}_i} \right) = 0 \quad \dots\dots 3.2.3$$

$$i = 1, 2, 3 \dots\dots n$$

Una condición necesaria para que la función objetivo adopte un valor extremo es que la ecuación de Euler-Lagrange sea satisfecha.

La ecuación de Euler-Lagrange no permite discriminar si la función objetivo adopta un máximo o un mínimo. Para establecer a cuál corresponde, se hace uso de la segunda variación $\partial^2 y$. En forma similar a cómo sucede en máximos y mínimos del cálculo diferencial, si $\partial^2 y$ es positivo, la función objetivo adoptará un mínimo. Si es negativo, adoptará un máximo.

Problemas de optimización cuando las variables están sujetas a restricciones locales :

$$y = \int_0^T Y(x, T) dt \quad \dots 3.2.4$$

donde x y T deben cumplir restricciones de la forma siguiente :

$$dx/dt = f_1(x, T) \quad \dots\dots 3.2.5$$

$$dT/dt = f_2(x, T) \quad \dots\dots 3.2.6$$

El comportamiento de un reactor intermitente es un problema típico en el cual se tendrán restricciones locales, en donde x puede representar la conversión y T la temperatura del reactor. Particularizando en este caso se puede ver que además de estas variables propias del sistema, se producen variables de control, las cuales son accesibles, y físicamente pueden manipularse para que tomen un valor adecuado. Per ejemplo, el flujo de calor puede controlarse con la velocidad

del fluido, etcétera.

A continuación se analizará una situación más general, en la que se considerará el efecto de las variables de control.

si u_1 y u_2 son dos variables de control (en los casos en que se tengan más variables de control, las conclusiones que se obtengan aquí pueden generalizarse para todas).

La nueva función objetivo será ;

$$y = \int_0^t Y(x, T, u_1, u_2) dt \quad \dots\dots 3.2.7$$

$$dx/dt = f_1(x, T, u_1, u_2) \quad \dots\dots 3.2.8$$

$$dT/dt = f_2(x, T, u_1, u_2) \quad \dots\dots 3.2.9$$

Para este caso se define una función objetivo aumentada, por considerar las restricciones, mediante el método de multiplicadores de Lagrange :

$$y = \int_0^t [Y(x, T, u_1, u_2) - \lambda_1(dx/dt - f_1) - \lambda_2(dT/dt - f_2)] dt \quad \dots\dots\dots 3.2.10$$

siendo λ_1 y λ_2 funciones del tiempo las cuales son continuas y diferenciables, pero arbitrarias, conocidas como multiplicadores de Lagrange.

Si a todo el integrando se denomina F , aplicando la ecuación de Euler-Lagrange a la ecuación 3.2.10, se obtiene:

$$\partial F / \partial x - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{x}} \right) = 0 \quad \dots\dots 3.2.11$$

Aplicándola para x y para T :

$$d\lambda_1 / dt = -\partial Y / \partial x - \lambda_1 \partial f_1 / \partial x - \lambda_2 \partial f_2 / \partial x \quad \dots\dots 3.2.12$$

$$d\lambda_2/dt = -\partial Y/\partial T - \lambda_1 \partial f_1/\partial T - \lambda_2 \partial f_2/\partial T \quad \dots\dots 3.2.13$$

El objeto de este tratamiento es obtener la variación de la función objetivo dependiente únicamente de las variables de control.

Por combinación de las ecuaciones 3.2.10, a la 3.2.13 mediante la aplicación de expansiones en series de Taylor, se obtiene :

$$y = \left[(\partial Y/\partial u_1 + \lambda_1 \partial f_1/\partial u_1 + \lambda_2 \partial f_2/\partial u_1) \delta u_1 + (\partial Y/\partial u_2 + \lambda_1 \partial f_1/\partial u_2 + \lambda_2 \partial f_2/\partial u_2) \delta u_2 \right] dt \quad \dots\dots 3.2.14$$

La ecuación 3.2.14, representa la variación de la función objetivo mediante la variación de las variables de control. Habrá un valor de las variables de control que hace que la variación de la función objetivo sea cero. Para llegar a la ecuación 3.2.14 a continuación se escribirán las condiciones en la frontera, establecidas sobre la base de que λ_1 y λ_2 son funciones arbitrarias;

Condiciones finales;

tiempo θ especificado

$$x(\theta) \text{ libre} \quad \dots\dots \lambda_1(\theta) = 0$$

$$x(\theta) \text{ fija} \quad \dots\dots \lambda_1(\theta) = \text{libre}$$

$$T(\theta) \text{ libre} \quad \dots\dots \lambda_2(\theta) = 0$$

$$T(\theta) \text{ fija} \quad \dots\dots \lambda_2(\theta) = \text{libre}$$

tiempo θ no especificado

$$x(\theta) \text{ libre, } T(\theta) \text{ libre} \quad \dots\dots \lambda_1(\theta) = 0, \lambda_2(\theta) = 0$$

$$x(\theta) \text{ fija, } T(\theta) \text{ libre} \quad \dots\dots Y + \lambda_1 f_1 = 0, \lambda_2(\theta) = 0$$

$$x(\theta) \text{ libre, } T(\theta) \text{ fija} \quad \dots\dots Y + \lambda_2 f_2 = 0, \lambda_1(\theta) = 0$$

$$x(\theta) \text{ fija, } T(\theta) \text{ fija} \quad \dots\dots Y + \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 = 0$$

De igual manera para las condiciones iniciales :

$$x(0) \text{ libre} \quad \dots\dots \lambda_1(0) = 0$$

$x(0)$ fija $\lambda_1(0)$ libre
 $T(0)$ libre $\lambda_2(0) = 0$
 $T(0)$ fija $\lambda_2(0)$ libre .

Se ha establecido que para lograr un valor óptimo, δy debe tender a cero, con el fin de hacer evidente de una forma práctica cuando se logra ese óptimo, se hará uso de una serie de condiciones establecidas por Pontryagin.

3.3 Principio del máximo

Este principio, desarrollado por Pontryagin, es un conjunto de condiciones necesarias establecidas con base en el cálculo de variaciones, las cuales representan un importante resultado en la optimización de funciones sujetas a restricciones locales.

Se define a la función Hamiltoniano H como:

$$H = Y + \sum_{i=1}^n \lambda_i f_i \dots\dots\dots 3.3.1$$

donde n , es el número de restricciones locales.

Derivando parcialmente al Hamiltoniano con respecto a $u_1, u_2, \lambda_1, \lambda_2$, respectivamente, se obtiene:

$$\partial H / \partial u_2 = \partial Y / \partial u_2 + \lambda_1 \partial f_1 / \partial u_1 + \lambda_2 \partial f_2 / \partial u_1 \dots 3.3.2$$

$$\partial H / \partial u_1 = \partial Y / \partial u_1 + \lambda_1 \partial f_1 / \partial u_1 + \lambda_2 \partial f_2 / \partial u_1 \dots\dots 3.3.3$$

$$\partial H / \partial \lambda_1 = f_1 = dx/dt \dots\dots\dots 3.3.4$$

$$\partial H / \partial \lambda_2 = f_2 = dT/dt$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.3.2 a 3.3.4, en la ecuación 3.2.14, se reduce a :

$$\delta y = \int_0^t (\partial H / \partial u_1 \delta u_1 + \partial H / \partial u_2 \delta u_2) dt \quad \dots 3.3.5$$

Si se elige la variación de las variables de control

$$u_1 = -\epsilon' (\partial H / \partial u_1) \quad \dots 3.3.6$$

$$u_2 = -\epsilon' (\partial H / \partial u_2) \quad \dots 3.3.7$$

donde ϵ' es una constante positiva que tiende a cero. sustituyendo estas dos últimas expresiones en la ecuación 3.3.5, resulta:

$$y = -\epsilon' \int_0^t [(\partial H / \partial u_1)^2 + (\partial H / \partial u_2)^2] dt \quad \dots 3.3.8$$

para que la función objetivo adopte un valor extremo,

δy debe tender a cero.

por lo tanto:

$$\partial H / \partial u_1 = \partial H / \partial u_2 = 0 \quad \dots 3.3.9$$

Esta última conclusión es muy importante, ya que la función objetivo (y) será óptima si la derivada del Hamiltoniano con respecto a las variables de control, vale cero.

Otra propiedad:

$$\delta y = \int_0^t (\partial H / \partial u_1 \delta u_1 + \partial H / \partial u_2 \delta u_2) dt \quad \dots 3.3.5$$

como u_1 es totalmente independiente de u_2 , se pueden analizar por separado. Tomando $u_2 = 0$

$$\delta y = \int_0^t (\partial H / \partial u_1 \delta u_1) dt \quad \dots 3.3.10$$

Si y_* es el valor mínimo de la función objetivo, $y - y_* = \delta y$ será mayor o igual a cero. Además $dt \geq 0$ implica que:

$$\partial H / \partial u_1 \delta u_1 \geq 0 \quad \dots 3.3.11$$

Si se limita el valor de u_1 :

$$u_1^* \leq u_1 \leq u_1^*$$

si $u_1 = g^*$, $\delta u_1 = u_1 - g^* \leq 0$; como debe cumplirse con la desigualdad 3.3.11, entonces, $\partial H / \partial u_1 \leq 0$; o sea, en la manera en que u_1 disminuye, H aumenta. Esto significa que el mínimo valor para H corresponde a $u_1 = g^*$.

Ahora, si $u_1 = g_*$ $\Rightarrow \delta u_1 = u_1 - g_* \geq 0$. Para que la desigualdad 3.3.11 siga teniendo validez, $\partial H / \partial u_1$ debe ser mayor o igual a cero. Esto indica que al aumentar u_1 , aumenta H ; es decir H adopta un valor mínimo para $u_1 = g_*$.

La misma demostración puede hacerse para u_2 ; también cuando la función objetivo adopta un máximo puede hacerse un análisis similar, siendo $\delta y \leq 0$, las conclusiones que así se obtuvieren, serán contrarias de las ya obtenidas.

Análisis de otra propiedad; H es constante en toda la trayectoria, es decir $dH/dt = 0$. Demostración

$$dH/dt = \frac{\partial H dx}{\partial x dt} + \frac{\partial H dT}{\partial T dt} + \frac{\partial H d\lambda_1}{\partial \lambda_1 dt} + \frac{\partial H d\lambda_2}{\partial \lambda_2 dt} + \frac{\partial H du_1}{\partial u_1 dt} + \frac{\partial H du_2}{\partial u_2 dt} \dots\dots 3.3.12$$

$$\text{Además } \partial H / \partial x = \partial Y / \partial x + \lambda_1 \partial f_1 / \partial x + \lambda_2 \partial f_2 / \partial x \dots 3.3.13$$

$$\partial H / \partial T = \partial Y / \partial T + \lambda_1 \partial f_1 / \partial T + \lambda_2 \partial f_2 / \partial T \dots 3.3.14$$

Combinando estas ecuaciones con las ec. 3.2.12 y 3.2.13, resulta:

$$\partial H / \partial x = - d\lambda_1 / dt \dots 3.3.15$$

$$\partial H / \partial T = - d\lambda_2 / dt \dots 3.3.16$$

sustituyendo finalmente las ecuaciones 3.3.2, 3.3.4, 3.3.15 y 3.3.16 en la ecuación 3.3.12, se demuestra que $dH/dt = 0$

lo que implica que H es constante.

Si el tiempo (θ) no está especificado, se puede obtener el tiempo mínimo por hacer $\partial y / \partial \theta = 0$ y a partir de la ecuación 3.2.4 se obtiene; $Y(x, T, u_1, u_2) = 0$. Si x y T no están especificados, $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ según las condiciones en la frontera escritas anteriormente. Esto implica que $H = Y = 0$ cuando el tiempo no está especificado.

Las conclusiones así derivadas son los fundamentos del principio del máximo de Pontryagin. :

- 1).- El Hamiltoniano es constante en toda la trayectoria
- 2).- H será mínimo si la función objetivo es mínima; es máximo si la función objetivo adopta el valor máximo.
- 3).- La primera derivada de H con respecto a las variables de control se desvanece si la función es óptima.
- 4).- Si el tiempo no está especificado, el Hamiltoniano tiene un valor nulo ($H = 0$).

Este principio del máximo de Pontryagin será la base del estudio y optimización de la operación del reactor intermitente.

Habiéndose asentado las bases cinéticas y matemáticas para el estudio que se va a realizar, el siguiente capítulo estará enfocado al estudio de las políticas óptimas de operación para diversos sistemas reaccionantes, se analizarán las etapas que componen al ciclo total de operación del reactor intermitente.

Capítulo IV

Estudio de las políticas de operación del reactor intermitente

4.1 Secuencia de operación

Como el reactor intermitente trabaja en condiciones de régimen no permanente, es importante estudiar la secuencia de operación y la forma en que debe ser programado.

La programación de la operación del reactor no es únicamente función del período de reacción; también depende de lo que se haga entre cada período para cargar y descargar al reactor.

Los pasos que generalmente se siguen en la operación de un reactor intermitente son;

- 1).- Carga del reactor
- 2).- Calentamiento o enfriamiento de los reactivos.
- 3).- Período de reacción
- 4).- Enfriamiento o calentamiento de los productos
- 5).- Descarga de productos

Asociado a cada uno de estos pasos habrá un tiempo, y el tiempo total será la suma de ellos.

Esta es una secuencia generalizada, ya que puede haber algunos casos en que uno o más pasos no sean necesarios.

Los pasos 1,2,4,5, corresponde esencialmente a operaciones unitarias, es decir, son pasos en los que las propiedades fundamentales y que controlan, son las propiedades físicas. Es necesario estudiarlas por separadas del paso 3, que corresponde a la reacción química.

4.1.1a.- Carga de reactivos

Es un paso que depende únicamente de el equipo disponible (bombas y accesorios). Será un tiempo constante en el ciclo de operación, ya que es independiente de la reacción.

Este paso puede ser tratado considerando que a mayor tiempo de carga se tendrá un equipo de menor costo, por lo contrario, a menor tiempo de carga de reactivos habrá mayor costo.

De tal manera, este tiempo puede ser analizado mediante la función objetivo definida como $U = \text{utilidad/tiempo}$, la cual tendrá un óptimo para un tiempo determinado de llenado.

4.1.1b .- Descarga de productos

Es una etapa que también depende exclusivamente del equipo de descarga, y debe establecerse al igual que el anterior.

4.2.a. Tiempo de calentamiento o enfriamiento de reactivos:

En este paso deben ser consideradas tres temperaturas características:

1º.- La temperatura mínima permisible será la necesaria para que la reacción se encienda.

Esta temperatura puede ser establecida experimentalmente o bien por un estudio de las curvas de calor generado. En estas curvas se puede visualizar para cada sistema el punto correspondiente al encendido de la reacción, donde la generación de calor empieza a incrementarse rápidamente.

Al inicio de la reacción, pasará por una etapa de poca generación de calor, causada por una velocidad de reac-

ción muy pequeña, a una etapa de generación rápida de calor, que se incrementará al irse aumentando la velocidad de reacción. Tal como se observa en la fig. 4.2.1

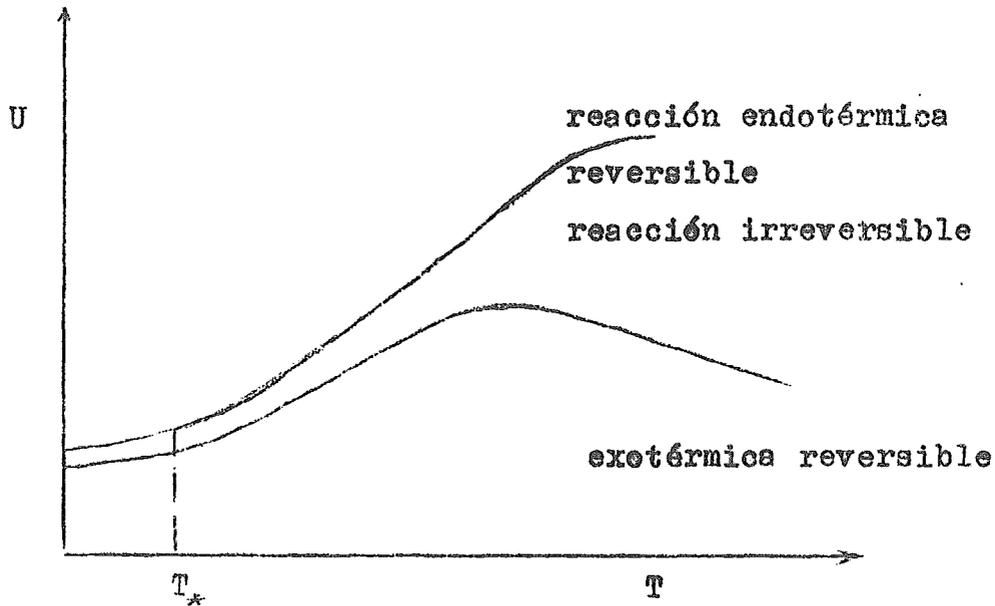


fig. 4.2.1 U representa el calor generado o absorbido en la reacción .

Según la fig. , el calor generado empieza a incrementarse rápidamente al llegar a una temperatura T_x denominada temperatura de ignición.

Esta temperatura no es realmente una restricción, ya que para una política óptima de operación, se calienta la mezcla reaccionante hasta una temperatura mayor a la de ignición, temperatura que se determinará posteriormente.

La importancia que tiene el estudio de la temperatura de ignición es particularmente para el caso de reacciones endotérmicas, en las cuales la reacción se puede detener a causa de un flujo de calor deficiente.

2º.- Temperatura máxima permisible; es la temperatura arriba de la cual la reacción se degrada (por descomposición del producto, o se favorece la formación de otro producto) .

3º.- Temperatura de calentamiento es aquélla a la que tienen que calentarse los reactivos. Se determinará sobre la base de la política óptima de operación. Puede ser igual a la temperatura máxima permisible según el tipo de reacción.

Cálculo del tiempo de calentamiento

El tiempo de calentamiento se puede calcular de los siguientes modos;

a).- Despreciando la conversión;

El calentamiento puede ser tan rápido que la conversión de reactivos que se realiza en este tiempo sea despreciable.

La velocidad de reacción será próxima a cero. por tanto, la ecuación 2.10 se reduce a ;

$$VC_p/dt = - Q \quad \dots 4.2.1$$

de donde

$$t = - VC_p \int_{T_c}^T dT/Q(T, T_c, S) \quad \dots 4.2.2$$

T = temperatura de la mezcla reaccionante

T_c = temperatura del fluido de calentamiento

S = flujo " " "

T₀ = temperatura de alimentación.

Q será transferido mediante un sistema de serpentín , una chaqueta o un cambiador de calor. Éstos se diseñan basados en la política óptima de operación.

b).- Tomando en cuenta la conversión :

La velocidad de reacción, tiene influencia sobre el tiempo.

$$VC_p dT/dt = -Q - V\Delta H r \quad \dots 4.2.3$$

como $r = dF/dt$:

$$t = \int_{T_0}^T VC_p dT/(-Q) + \int_{F_0}^F \Delta H dF/(-Q) \quad \dots 4.2.4$$

Puede integrarse numéricamente, ya que se conoce la temperatura de alimentación y la conversión inicial.

Puede hacerse una simplificación, por considerar un flujo de calor promedio.

$$t = \frac{VC_p(T - T_0) + \Delta H (F - F_0)}{-Q} \quad \dots 4.2.5$$

Si el fluido de calentamiento es vapor, el cual transfiriere sólo su calor latente al condensarse, entonces el flujo de calor es onstante ($Q = W\lambda$, W = flujo de vapor, λ calor latente) y la ecuación representativa del tiempo es similar a la ec. 4.2.5

Cuanto mayor flujo de calor haya, menor será el tiempo de calentamiento, el área para el flujo térmico se calcula sobre la base del tiempo de reacción.

4.2.b Enfriamiento de productos:

Este tiempo dependerá de las condiciones del proceso en que esté englobado el reactor, por lo que la temperatura a que deben descargarse los productos estará especificada.

(Hay una alternativa que se emplea frecuentemente: descargar los productos sin enfriar para desocupar el reactor y poder iniciar otro ciclo de operación)

Al enfriar el reactor, la reacción se apagará, las ecuaciones que representen el proceso serán las ec.

4.2.1 a 4.2.5 .

Para este tiempo se debe tener presente que la influencia de la velocidad de reacción será menor, comparada con la del tiempo anterior, debido a que la concentración de reactivos será menor.

Al ir enfriando el reactor, la reacción se apaga; esta temperatura a la cual la velocidad de reacción se considere despreciable será mayor a la de ignición (basadas en una concentración inicial dada).

El tiempo será:

$$t = - \int_{T_f}^{T_d} \frac{dT}{VC_p} - \frac{\Delta H}{Q} \int_{F_f}^{F_d} dF \quad \dots \quad 4.2.6$$

T_d = temperatura de descarga

T_f = temperatura final del tiempo de reacción.

F_f = conversión final del tiempo de reacción

F_d = conversión en la descarga de productos.

Una buena aproximación es tomar $dF = 0$.

Analizados los tiempos 2,4,5,1, en la siguiente sección se estudiará la etapa de reacción en la cual se presentarán políticas de operación. Este es un paso importante y el controlante de todo el proceso, porque los tiempos anteriores son muy pequeños comparados con el de reacción. Independientemente, los pasos 2 y 4 tienen cierta relación con el paso 3, ya que el diseño del sistema de transferencia térmica está restringido por el tercer paso.

4.3 Tiempo de reacción

Se determinará el tiempo de reacción considerando que en la etapas previas no hubo conversión. Pero esta consideración no será una restricción, ya que si hay conversión en el paso anterior, se tendrá un punto definido (T, ξ) , de donde empezará el tiempo de reacción, y a partir de este punto se tratará de encontrar la trayectoria óptima.

Por lo general, este tiempo será el controlante, tal como ya ha sido mencionado.

Al efectuarse una reacción en un reactor intermitente, habrá una temperatura que origine una mayor velocidad de reacción para la composición de ese momento.

Del control de la temperatura para mantener una política óptima, pueden derivarse dos problemas equivalentes:

- 1).- Dado un tiempo de reacción, obtener para éste la máxima conversión.
- 2).- Dada una conversión, tratar de alcanzarla en el mínimo tiempo.

De la expresión de velocidad $d\xi/dt = r(\xi, T)$, la variable que es físicamente controlable es la temperatura. Esta variable será la que determine la máxima velocidad de reacción para una conversión determinada; para ello debe cumplirse que $\partial r / \partial T = 0$. La temperatura estará limitada por la temperatura de iniciación de la reacción y por la temperatura máxima permisible:

$$T_* \leq T \leq T^*$$

El control de la temperatura se hará mediante una fuente de calor externa, permitiéndose un flujo de calor con sus propias limitaciones:

$$- Q_* \leq Q \leq Q^*$$

Se puede adicionar una variable que represente el cambio de Q con respecto al tiempo :

$$dQ/dt = q \text{ con sus limitaciones}$$

$$- q_* \leq q \leq q^*$$

Esto indica que Q no puede variar instantáneamente de un valor a otro, sino que el cambio estará determinado por el equipo.

4.3.1 .- Política óptima de operación

Del análisis de las variables precedentes es posible obtener dos tipos de políticas (ref. 10 a 14)

a).- Políticas de extremos (Bang Bang); donde la variable toma sus valores máximos e mínimos ($T = T^+$; $T = T_*$).

b).- Política de cambio; es una política intermedia. Las variables toman valores dentro de sus intervalos:

$$T \in [T_*, T^+]$$

Determinación del tiempo mínimo para una conversión

dada:

Como se estableció en los capítulos 2 y 3, y siguiendo la misma nomenclatura;

$$f_1 = d\xi/dt = r(\xi, T), \quad \xi(0) \text{ conocida}$$

$$f_2 = dT/dt = Jr(\xi, T) - Q' \quad \dots \text{ ec. 2.11}$$

$$f_3 = dQ/dt = q \quad \dots \text{ 4.3.1a}$$

Cuando se especifica q , es posible resolver estas ecuaciones para $\xi(t)$, $T(t)$, $Q(t)$.

El tiempo de reacción está dado por la expresión

$$t = \int_{F_0}^F df/r(f, T) \dots\dots 4.3.2$$

Para seguir considerando al tiempo como variable independiente, se definirá la función objetivo como:

$$t = \int_0^t dt, \text{ la cual debe ser minimizada.}$$

$$t_{\min} = \min \int_0^t dt \dots\dots\dots 4.3.2$$

Aplicando la definición del Hamiltoniano para este caso, se obtiene:

$$H = 1 + \lambda_1 r(f, T) + \lambda_2 [Jr(f, T) - Q'] + \lambda_3 q \dots\dots 4.3.3$$

(cap.III)

Observando el Hamiltoniano, se ve que hay términos lineales en r, Q, q .

Como se está minimizando a la función objetivo, H debe de ser mínimo (cap.III).

si $\lambda_3 > 0$, q debe ser tan pequeño como sea posible:

$$q = -q_x \text{ para que } t \text{ sea mínimo.}$$

si $\lambda_3 < 0$ q debe adoptar su valor máximo $q = q^*$.

Esto dará una política de extremo (Bang Bang), lo cual indica que si el tiempo mínimo es incrementado por incrementar el valor de Q , entonces q debe decrecer tan rápidamente como sea posible, y viceversa.

La política de cambio se tendrá cuando q pueda tomar valores intermedios a sus extremos. Esto se logra para $\lambda_3 = 0$.

El valor óptimo con respecto a q puede obtenerse haciendo $\partial H / \partial q = 0$. Aplicándola a la ecuación 4.3.3, se obtiene:

$$\partial H / \partial q = \lambda_3 = 0 \dots\dots 4.3.4$$

será óptimo para $\lambda_3 = 0$, esto simplifica la ecuación 4.3.3 a :

$$\text{Mín } H = 1 + \lambda_1 r(\xi, T) + \lambda_2 [Jr(\xi, T) - Q] \dots 4.3.5$$

Analizando el término $\lambda_2 Q$, se concluye que:

$$\text{si } \lambda_2 > 0 = Q_{\text{máxima}}$$

$$\lambda_2 < 0 = Q_{\text{mínima}}$$

Debe ser una política de extremos para que t sea mínimo. Esto implica que si el tiempo mínimo es incrementado por incrementar la temperatura, entonces se debe enfriar tan rápidamente como sea posible.

Si $\lambda_2 = 0$, Q puede tomar valores intermedios.

Para un valor óptimo, nuevamente se obtiene:

$$\partial H / \partial Q = \lambda_2 = 0 \dots 4.3.6$$

La función será estacionaria respecto a Q , la cual puede ser mínima si se cumple la expresión 4.3.6. Siguiendo con la expresión 4.3.5, tomando $\lambda_2 = 0$, se obtiene finalmente:

$$\text{Mín } H = \text{Mín} [1 + \lambda_1 r(\xi, T)] \dots 4.3.7$$

Como la velocidad de reacción $r(\xi, T)$ siempre es positiva, para que H sea mínima, hay tres alternativas:

$$1). - \lambda_1 > 0 \Rightarrow r_{\text{mínima}} \quad \text{Mín } H \geq 1$$

$$2). - \lambda_1 < 0 \Rightarrow r_{\text{máxima}} \quad \text{Mín } H \leq 1$$

$$3). - \lambda_1 = 0 \Rightarrow r_{\text{intermedia}} \quad \text{Mín } H = 1$$

Cuando el tiempo no está especificado H es igual a cero (cap. III). Por lo tanto, $H = 1 + \lambda_1 r(\xi, T) = 0$

de donde la única alternativa que puede cumplir con esta condición, es la segunda; por lo tanto $\lambda_1 < 0$.

Por el principio del máximo, se concluye que para que t sea mínimo, H debe ser mínimo. Observando a la ex-

presión 4.3.7, en donde $\lambda_1 < 0$, la velocidad de reacción debe ser máxima para que H sea mínimo.

Una velocidad de reacción máxima, dará un tiempo mínimo para alcanzar una conversión dada, por incrementar la conversión inicial. Esto es lógico ya que:

$$t = \int_{F_0}^{F} \frac{dF}{r(F, T)}.$$

Este análisis nos indica que la política óptima, es una política de extremos para la velocidad de reacción, combinada con una política de cambio para Q y q.

Debido a la aplicación del cálculo variacional, el requisito fundamental en los parámetros es el de continuidad. Con estos resultados podría hacerse un análisis para casos particulares (tipos específicos de reacción).

4.3.2 Reacción exotérmica reversible

$A \rightleftharpoons B$, SIENDO SU VELOCIDAD DE REACCIÓN

$$r = A' e^{-E_1/RT} (C_{A_0} - F) - A'' e^{-E_2/RT} (C_{B_0} + F) \quad \dots 4.3.8$$

siendo E_1 y E_2 las correspondientes energías de activación (fig. 4.3.1)

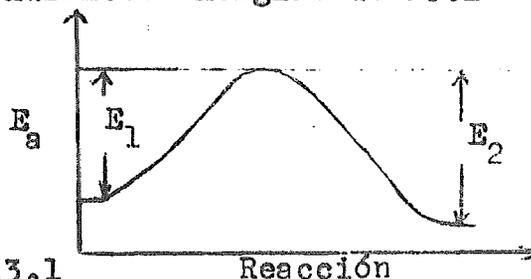


fig. 4.3.1

La política óptima será para la máxima velocidad de reacción. Al ser la temperatura la variable físicamente controlable, entonces: $(\partial r / \partial T)_F = 0$

determinará la máxima velocidad de reacción para cada valor de la conversión.

Si se toma $E_1/R = b$, $E_2/R = a$, y se deriva la expresión 4.3.8 con respecto a T :

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right) = (C_{A_0} - \xi) A' e^{-b/T} (b/T^2) - A'' (C_{B_0} + \xi) e^{-a/T} (a/T^2)$$

.....4.3.9

Tomando $T = T_m$

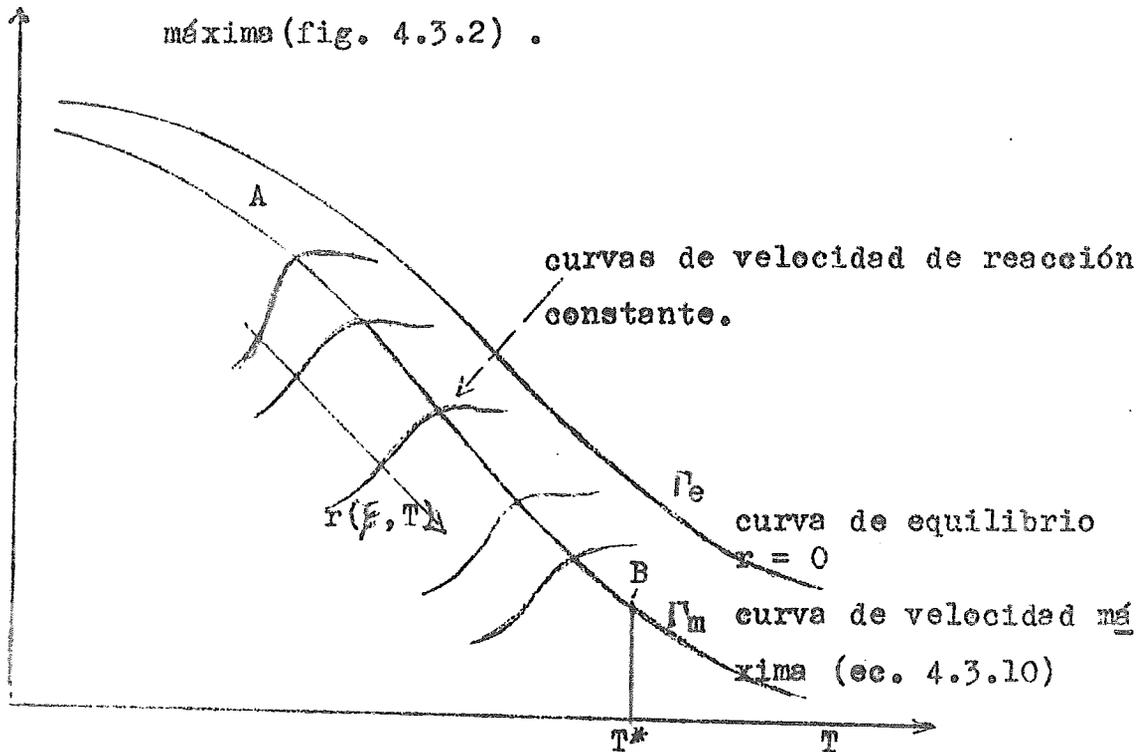
$$A''/A' = k^*$$

e igualando a cero, se obtiene:

$$T_m = \frac{a - b}{\ln \frac{a(C_{B_0} + \xi) k^*}{b(C_{A_0} - \xi)}}$$

$$T_m = (E_1 - E_2)/R \ln \frac{E_2(C_{B_0} + \xi) k^*}{E_1(C_{A_0} - \xi)}$$

Para cada valor de ξ habrá un valor óptimo de temperatura. Con esto podrá trazarse la curva de velocidad máxima (fig. 4.3.2) .



Limitaciones para T : $T_* \leq T \leq T^*$

Si se estudia la curva con sus limitaciones respectivas, $T_* \leq T \leq T^*$, para un rango donde no hay limitaciones para Q , Se verá que sobre la curva Γ_m , para pequeños valores de la conversión, se tendrán altas temperaturas; podrán excederse los límites de seguridad determinados por T^* y no será posible usar la política óptima para valores de $T_m(\xi) > T^*$. Entonces, se alcanzarán las mayores velocidades de reacción, manteniendo a $T_m(\xi) = T^*$ hasta llegar a Γ_m donde ya podrá continuarse sobre ella. La política óptima de operación quedará determinada por la trayectoria ABT^* fig. 4.3.2 .

Esta es una combinación de políticas de extremos (BT^*) y política de cambio (AB) con respecto a la temperatura.

Limitaciones de Q : $-Q_* \leq Q \leq Q^*$

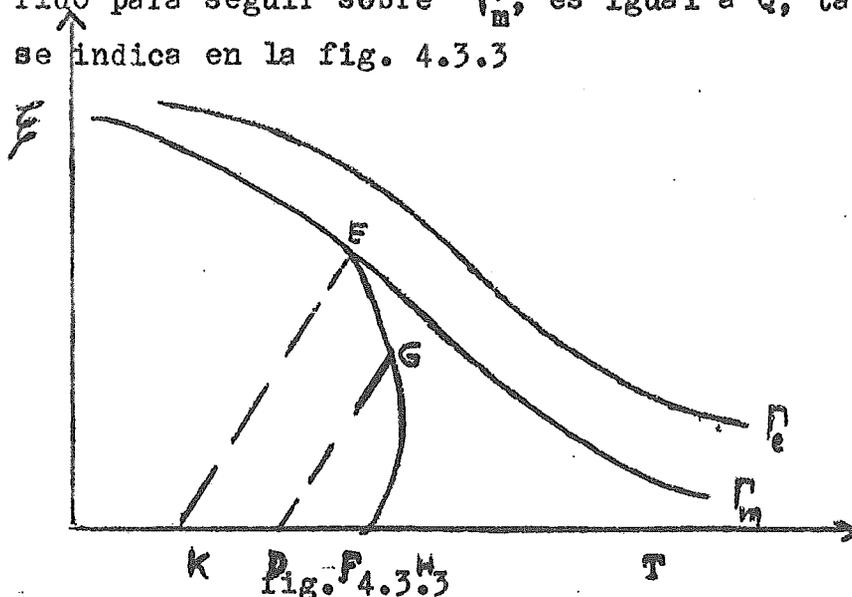
Las limitaciones sobre Q pueden ser comprendidas como limitaciones de aspecto económico, ya que cuanto mayor sea el flujo de calor, mayor será el costo que implique la remoción de calor.

Teniendo limitado Q , el principal problema que se presenta es el control de la temperatura, pues por ser una reacción exotérmica, puede aumentar demasiado la temperatura y alcanzarse un punto correspondiente al equilibrio.

Las limitaciones sobre Q serán : $0 \leq Q \leq Q^*$

Nuevamente en la porción inferior de la curva 4.3.2 para la porción de conversiones pequeñas y altas temperaturas, se tendrán velocidades altas de reacción y el calor generado puede exceder a Q^* .

Hay un punto E en el cual el flujo de calor requerido para seguir sobre Γ_m , es igual a Q, tal como se indica en la fig. 4.3.3



Hay un segmento inicial EF, el cual queda representado por la ecuación:

$$dT/dt = Jr(E, T) - Q^* \dots 4.3.11$$

donde Q^* es el flujo máximo de calor que se puede remover con el equipo disponible.

Este segmento EF es una posible trayectoria para llegar al punto E, para después seguir sobre la curva Γ_m por ser los valores de Q menores que Q^* .

Otra trayectoria puede ser; partiendo del punto K y seguir adiabáticamente hasta E.

Estas dos trayectorias son las dos políticas extremas ya que una será para $Q = Q^*$ y la otra, para $Q = 0$.

Corresponderá la trayectoria EF a la de menor tiempo, ya que será una trayectoria de velocidades de reacción más altas.

4.3.3 Análisis de las políticas extremas

De la ecuación 4.3.5, y aplicando las expresiones 3.2.12 y 3.2.13, resulta:

$$H = 1 + \lambda_1 r(\xi, T) + \lambda_2 J r(\xi, T) \dots 4.3.5$$

$$d\lambda_1/dt = -\partial H/\partial \xi = -\frac{\partial r}{\partial \xi} (\lambda_1 + \lambda_2 J) \dots 4.3.12$$

$$d\lambda_2/dt = -\partial H/\partial T = -\frac{\partial r}{\partial T} (\lambda_1 + \lambda_2 J) \dots 4.3.13$$

De la fig. 4.3.3 se puede inferir que para la región izquierda a la curva Γ_m $\partial r/\partial T$ será mayor a cero. Habiéndose establecido que $\lambda_1 < 0$ y además el valor de λ_2 sobre Γ_m es $\lambda_2 = 0$, la expresión 4.3.13 se simplifica a :

$$(d\lambda_2/dt)_\theta = -(\partial r/\partial T)\lambda_1 > 0 \dots 4.3.14$$

El subíndice θ indica que se están calculando las derivadas en un punto sobre la curva Γ_m .

La ecuación 4.3.14 implica que λ_2 aumenta hasta llegar a la curva Γ_m en que su valor es $\lambda_2 = 0$ para $t = \theta$. Lo anterior señala que λ_2 será negativa para la región izquierda a Γ_m , siendo la política óptima para $Q = 0$ (según se estableció en el capítulo III), el proceso será adiabático hasta llegar a $\lambda_2 = 0$, donde Q ya será controlado para mantener la trayectoria óptima.

Para la región derecha a Γ_m se obtiene :

$$\partial r/\partial T < 0$$

al ser $\lambda_1 < 0$, y $\lambda_2(\theta) = 0$, se obtiene:

$$\left(\frac{d\lambda_2}{dt} \right)_0 = -\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_0 \lambda_1 \leq 0 \quad \dots\dots 4.3.15$$

λ_2 debe disminuir para que se cumpla la ecuación 4.3.15, al llegar a $\Gamma_m \Rightarrow \lambda_2 = 0$, por lo que λ_2 será mayor que cero sobre la región derecha a Γ_m . La política óptima será para $Q = Q_{\text{máxima}}$; es de enfriamiento máximo hasta llegar a Γ_m .

En conclusión; si se empieza la operación en un punto a la derecha de F (fig. 4.3.3), no se podrá controlar el flujo de calor (por requerirse más que el máximo flujo disponible) para llegar a E y la trayectoria seguida será sobre la región derecha a Γ_m , requiriéndose enfriamiento total para hacerla óptima.

Si se inicia la operación en un punto situado a la izquierda de K, la trayectoria óptima será en forma adiabática hasta alcanzar la curva Γ_m .

El cambio de una política de enfriamiento máximo con respecto a la adiabática estará limitado por la trayectoria EF (fig. 4.3.3).

Habrán puntos intermedios en que se combinan las dos políticas; éstos son para los puntos de iniciación situados entre K y F . Así el punto D.

Comparación de las trayectorias EK y EF

Trayectoria EK :

$Q = 0$ adiabática

$$dT/dt = Jr(\xi, T) \quad \dots\dots 4.3.16$$

$$d\xi/dt = r(\xi, T), \text{ de donde:}$$

$$d\xi/dT = 1/J$$

La trayectoria es recta desde T_0 en $\xi = \xi_0$, hasta T_E en ξ_E para el punto E.

De la ecuación 4.3.16, se puede obtener el tiempo sobre esa trayectoria(EK).

$$t_{EK} = \int_{T_0}^{T_E} \frac{dT}{Jr(\xi, T)} \quad \dots 4.3.17$$

$r(\xi, T)$ irá aumentando hasta su valor máximo en E. $J = -\Delta H/C_p > 0$, cuanto mayor sea (propiedad termodinámica), menor será el tiempo t_{EK} .

Trayectoria EF

$$Q = Q_{\text{máxima}} = Q^*$$

$$dT/dt = Jr - Q^* \quad \dots 4.3.18$$

$$d\xi/dT = \frac{r}{Jr - Q^*} \quad \dots 4.3.19$$

La trayectoria no es lineal. El tiempo será:

$$t_{EF} = \int_{T_0}^{T_e} \frac{dT}{Jr - Q^*} \quad \dots 4.3.20$$

Por comparación de velocidades, se obtiene:

$$\bar{r}(\xi, T)_{EK} < \bar{r}(\xi, T)_{EF} = \text{velocidades medias de reacción.}$$

Por quedar la trayectoria EF en la región de velocidades más altas con respecto a EK, es válida la última desigualdad.

La ecuación 4.3.17 puede aproximarse a :

$$t_{EK} = \frac{T_E - T_0}{J\bar{r}_{EK}} \quad \dots 4.3.21$$

y la ecuación 4.3.20 a :

$$t_{EF} = \frac{T_E - T_0}{J\bar{r}_{EF} - Q^*}$$

Per comparación de las ecuaciones 4.3.21 y 4.3.22 y resolviéndolas para un problema específico, puede encontrarse la diferencia entre t_{EF} y t_{EK} .

Hay casos en que esta diferencia no es muy grande y económicamente puede resultar más conveniente la trayectoria EK .

Si se opera a la derecha de la trayectoria EF (fig. 4.3.3), la curva Γ_m debe ser alcanzada en un punto más alto del punto E , disminuyendo su recorrido sobre Γ_m lo cual puede resultar en un incremento del tiempo total de reacción.

De igual forma, a la izquierda de el punto K , seguir adiabáticamente resultará en un aumento del tiempo, ya que la curva Γ_m se alcanzará arriba del punto E , tal como se observa en la fig. 4.3.4

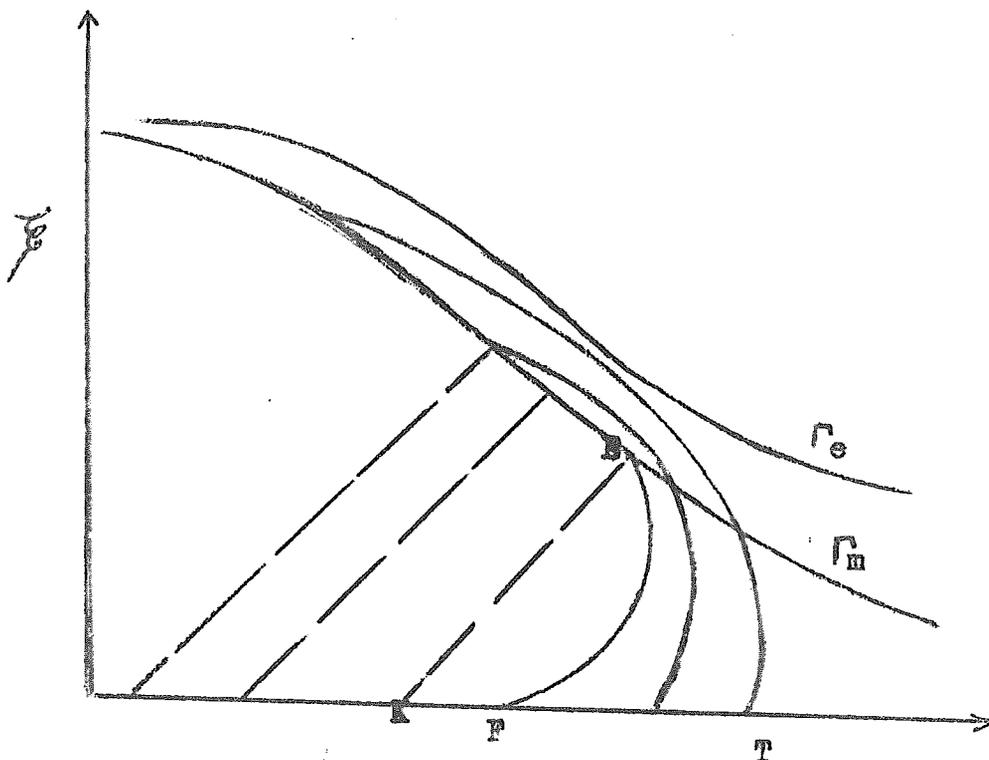


fig. 4.3.4

4.3.4 Análisis de dQ/dt

Si q restringe el proceso por $-q_* \leq q \leq q^*$, su efecto será una desviación de la trayectoria óptima. Así, por ejemplo, si adiabáticamente se llega al punto E donde se requiere aplicar Q máxima, el cambio de Q debe de ser instantáneo (dQ/dt); $q = \infty$, para seguir sobre Γ_m y físicamente no es posible efectuar dicho cambio, debido a que el cambio de Q estará limitado por $q_{\text{máximo}}$; de tal manera, que el flujo máximo no se alcanzará tan rápidamente como se desea. Por lo tanto, la mezcla reaccionante seguirá calentándose, lo que originará un cambio en la trayectoria, hasta que se pueda regresar a la trayectoria óptima (Γ_m), tal como se indica en la fig. 4.

3.5

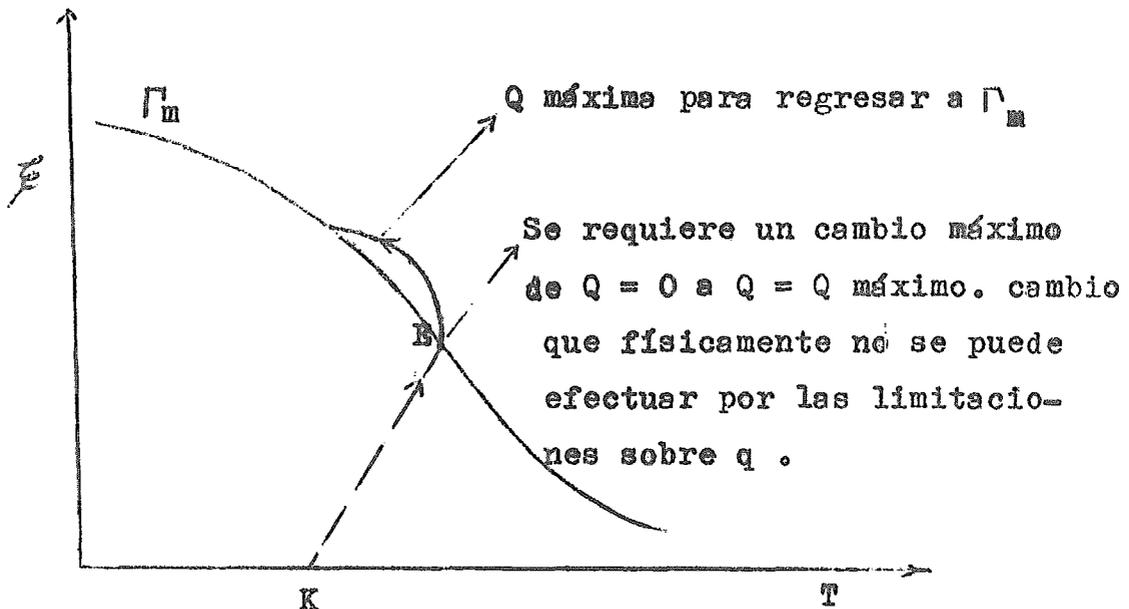
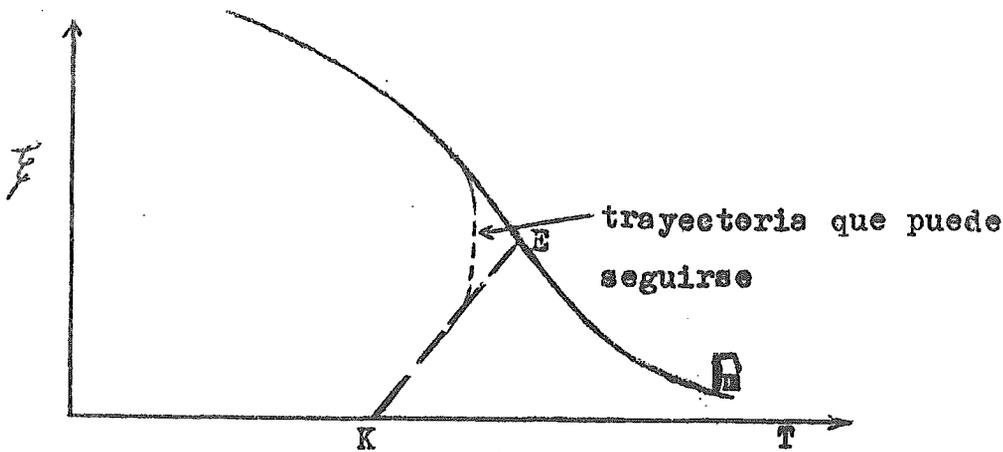


fig. 4.3.5

Se podría hacer esto; antes de llegar a E empezar a enfriar para llegar antes a Γ_m con un flujo de calor controlable. Tal operación evitaría la desviación de la trayectoria; obsérvese la fig. 4.3.6



tig. 4.3.6

Esta será una desviación posible para lograr un control óptimo, ya que incluso el flujo de calor requerido en el punto en que llega a T_m , va a ser menor que el flujo de calor máximo. ($Q < Q^*$).

Entonces, con respecto a $dQ/dt = q$, la política debe ser prevista, adelantándose a un enfriamiento según el sistema reaccionante en particular. Tratar de efectuar el cambio en el punto crítico (E), será alejarse más de la trayectoria óptima.

Solución de Q para los puntos críticos

$Q = q^* t + C$ 4.3.23; ecuación obtenida por integración de $dQ/dt = q^*$

$Q = -q_* t + C'$ 4.3.24 ; por integración de; $dQ/dt = -q_*$

Estas ecuaciones, determinarán el tiempo que se debe adelantar la aplicación de la transferencia de calor, por solución de ellas, simultáneamente con las ecuaciones que definen a la trayectoria adiabática y a la

curva Γ_m , con las cuales intersepará la nueva trayectoria originada por las limitaciones de q . Esta trayectoria, será una política de extremos con respecto a q hasta llegar a la curva Γ_m .

La ecuación que define a esta trayectoria es :

$$d\xi/dT = r/(Jr - Q) \quad \dots\dots 4.3.25$$

donde Q está definido por las ecuaciones 4.3.23 y 4.3.24.

La ecuación 4.3.25, podrá usarse con las ecuaciones de balance de materia y energía para trazar la trayectoria respectiva.

4.3.5 Relación de Políticas:

Si $\lambda_3 = 0$, también $\lambda_2 = 0$, tal como se demuestra a continuación.

De la definición del Hamiltoniano:

$$H = 1 + \lambda_1 r + \lambda_2 (Jr - Q) + \lambda_3 q \quad \dots\dots 4.3.3$$

Si se deriva con respecto a Q y por aplicación de la ecuación de Euler-Lagrange, se obtiene;

$$d\lambda_3/dt = -\partial H/\partial Q = \lambda_2$$

Para una política de cambio se tiene que λ_3 es cero, y $d\lambda_3/dt = 0$, lo que implica que $\lambda_2 = 0$ (de la ecuación anterior). Por lo cual, se concluye que si $\lambda_3 = 0$ entonces $\lambda_2 = 0$; esto significa que si q debe tomar valores intermedios, también Q tomará valores intermedios a su intervalo correspondiente.

4.4 Máxima conversión para un tiempo dado

La función objetivo será:

$$F = \int_0^{\theta} \frac{d\xi}{dt} dt = rdt \quad \dots\dots 4.4.1$$

$$F_{\text{máx}} = \text{máx} \int_0^{\theta} rdt \quad \dots\dots 4.4.2$$

Las restricciones locales serán;

$$d\xi/dt = r(\xi, T) = f_1$$

$$dT/dt = Jr - Q' = f_2$$

La función Hamiltoniano es :

$$H = r + \lambda_1 r + \lambda_2 (Jr - Q') \dots\dots 4.4.3$$

Es nuevamente una relación lineal, y se tratará de maximizar a la función objetivo, por lo que, H debe de ser máximo.

$$\text{Si } \lambda_2 > 0 \quad \Rightarrow \quad Q' \text{ mínima}$$

$$\text{Si } \lambda_2 < 0 \quad \Rightarrow \quad Q' \text{ máxima}$$

estas serán las políticas de extremos.

La política de cambio corresponderá a $\lambda_2 = 0$, en la cual Q' adoptará valores de $Q^* \leq Q' \leq Q^*$. Esto simplifica a la expresión 4.4.3 en:

$$\text{Max } H = \text{Máx}(r + \lambda_1 r) \dots\dots 4.4.4$$

Por lo que será máximo para valores máximos de la velocidad de reacción.

Son similares estas políticas con las analizadas en el primer caso (tiempo mínimo).

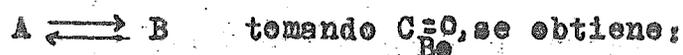
La variable de control será la temperatura y

$$\partial r / \partial T = 0 \quad \Rightarrow \quad r \text{ máxima}$$

Todas las conclusiones obtenidas para el primer caso son aplicables en éste, por ser problemas equivalentes.

4.5 Políticas de operación para otras reacciones

Reacción endotérmica reversible:



$$r = A' e^{-b/T} (C_{A0} - F) - A'' e^{-a/T} F \quad \dots 4.5.1$$

$$r = \left[\frac{A' e^{-(b-a)/T}}{A'' F} (C_{A0} - F) - 1 \right] A'' e^{-a/T} F \quad \dots 4.5.2$$

$$b > a$$

$$b - a > 0 \quad \dots 4.5.3$$

Analizando el primer término, se ve que al aumentar la temperatura, se incrementa el valor de $e^{-(b-a)/T}$ y es también mayor el segundo término $A'' e^{-a/T}$.

Por lo tanto; si se aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de reacción. La política óptima será; mantener la temperatura en el valor más alto posible.

Si se hace este mismo análisis para una reacción exotérmica reversible, $b-a$ será un término negativo por ser $b < a$. Para que el primer término sea grande $\left(\frac{A' e^{-(b-a)/T}}{A''} - 1 \right)$, se requiere que T sea mínima; pero al disminuir la temperatura disminuye también $A'' e^{-a/T}$ (ec. 4.5.2). Esto indica que se tendrá una política de operación tal como ya ha sido establecida (sección 4.3.2).

Reacción irreversible :



$$r = A e^{-b/T} (C_{A0} - F) \quad \dots 4.5.4$$

Es evidente de la expresión indicada en 4.5.4, que la velocidad será mayor cuanto mayor sea la temperatura. La política óptima será a temperatura máxima.

Control de la temperatura para la política óptima de operación (reacciones endotérmicas reversible y reacciones irreversibles)

$$d\xi/dt = r(\xi, T) \quad \dots 4.5.5, T^* = T \text{ máxima}$$

$$dT/dt = Jr - Q' \quad \dots 4.5.6$$

$$dT/dt = 0 \text{ (isotérmico) } \quad \dots 4.5.7$$

por lo cual:

$$Q' = Jr(\xi, T^*) \quad \dots 4.5.8$$

El flujo de calor requerido, es una cantidad máxima al comienzo para $\xi = 0$.

Reacción consecutiva:



Suponiendo que todas las reacciones son de primer orden:

$$-dC_a/dt = k_1 C_a = r_a \quad \dots 4.5.9$$

$$dC_B/dt = k_1 C_a - k_2 C_b \quad \dots 4.5.10$$

$$dC_c/dt = k_2 C_b = r_c \quad \dots 4.5.11$$

Si el producto de interés es B, su expresión de velocidad es semejante a la de una reacción reversible, y sus políticas tendrán mucha similitud.

Si es endotérmica, $E_1 > E_2$ se requiere que T sea máxima; si es exotérmica, $E_1 < E_2$ habrá una política óptima de operación similar a la analizada en la sección

4.3.2.

Reacciones paralelas

$$-dCa/dt = k_1 Ca + k_2 Ca \quad \dots\dots 4.5.12$$

$$r_b = k_1 Ca \quad \dots\dots 4.5.13$$

$$r_c = k_2 Ca \quad \dots\dots 4.5.14$$

Si se desea producir B, r_b debe ser máxima.

Al maximizar B también se maximiza a C .

Lo que debe intentarse es maximizar B con respecto a C; la expresión de velocidad a maximizar será :

$$r = r_b - r_c = (k_1 - k_2) Ca \quad \dots 4.5.15$$

$$r = [A' e^{-E_1/RT} - A'' e^{-E_2/RT}] Ca \quad \dots 4.5.16$$

$$r = \left[\frac{A'}{A''} e^{-(E_1 - E_2)/RT} - 1 \right] A'' e^{-E_2/RT} Ca \quad \dots 4.5.17$$

Si $E_1 > E_2$, lo óptimo será trabajar a una máxima temperatura.

Si $E_1 < E_2$, la política de operación será determinada por $\partial r / \partial T = 0$

De esta forma podría continuarse el análisis para cualquier tipo de reacción, independientemente de su orden, aunque en esta sección se haya simplificado por tomar un orden igual a uno.

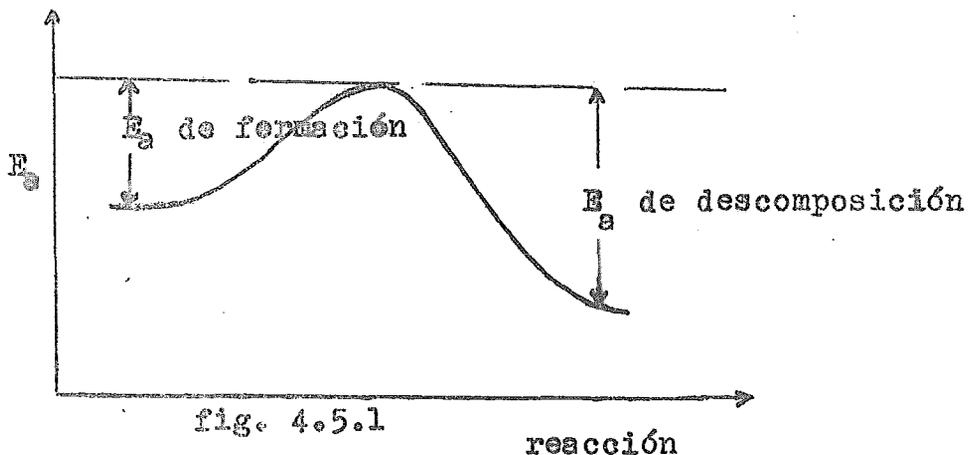
Lo fundamental para el estudio de las políticas de

operación es el conocimiento de los datos cinéticos del sistema.

De lo tratado anteriormente se puede concluir que la política óptima de operación de un sistema reaccionante estará definida por una de las dos siguientes trayectorias;

1ª).- Si la energía de activación para la formación de los productos es mayor que la energía de activación para su descomposición, la trayectoria óptima estará dada por $T = \text{constante} = T \text{ máxima permisible}$.

2ª).- Si la energía de activación para la formación de los productos es menor que la de descomposición, la trayectoria óptima estará representada por una función $T = f(\xi)$, obtenida de $\partial r / \partial T = 0$.



El caso especial en que las dos energías sean iguales, tiene una trayectoria óptima definida por el primer caso ($T = T_{\text{máxima}}$).

Las reacciones irreversibles de igual modo quedan incluidas dentro del primer caso, por ser la constante para la velocidad de descomposición igual a cero.

4.6 Tiempo total de operación

El tiempo total queda definido como:

$$\theta_t = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \theta_5 \dots \quad 4.6.1$$

Los subíndices 1,2,...5 son los tiempos correspondientes a las etapas 1,2,.. ya descritas.

El minimizar el tiempo puede llevar implícito un aumento en los costos de operación, pero podrá tomarse una decisión hasta donde minimizarle por medio de la función utilidad/tiempo.

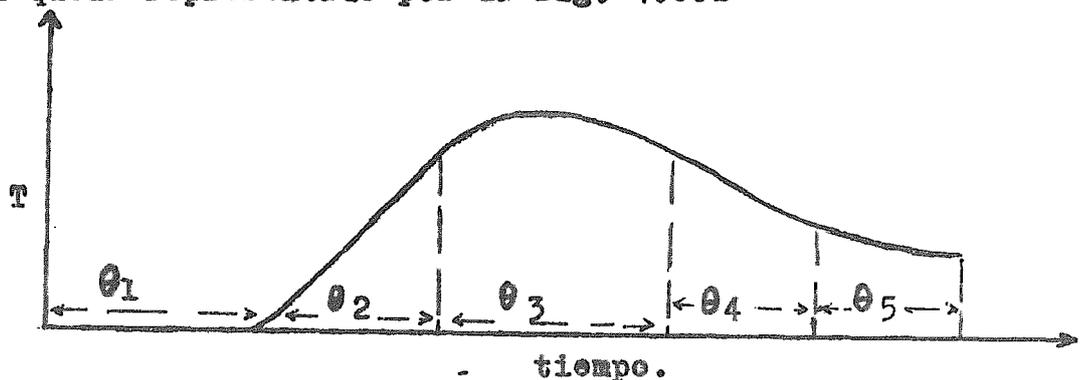
Puede ser una medida de aumentar la utilidad/tiempo cuando se está obteniendo un producto de precio elevado; esto es, para problemas típicos donde el tiempo sea la variable limitante, y por tal motivo se requiera minimizarle.

En un reactor construido, su aplicación es obvia, para las instalaciones existentes se debe minimizar dicho tiempo.

4.6.1 Perfil Óptimo de temperatura

Este perfil será una consecuencia de la política de operación y puede ser de gran ayuda para los problemas de control (para mantener una trayectoria óptima de operación).

Para una reacción exotérmica reversible, este perfil queda representado por la fig. 4.6.1



Capítulo V

Transferencia de calor en el reactor intermitente

Siendo el flujo de calor el medio por el cual debe controlarse la temperatura para implementar una política de operación, es necesario el estudio del equipo de transferencia térmica que haga posible este flujo de calor requerido.

5.1 Balance de calor

El flujo de calor será una función de la temperatura, de la conversión de reactivos y de la velocidad de flujo del fluido de enfriamiento (o de calentamiento).

La dependencia con la conversión no es muy importante; pero la velocidad de flujo es una variable que si afecta mucho.

En una política óptima, Q' será la cantidad de calor necesaria para mantener la temperatura de la masa reaccionante en su valor óptimo.

Sobre la trayectoria óptima deben cumplirse los balances de materia y energía. Por consiguiente;

$$dT/dt = Jr - Q' \quad ; \quad d\xi/dt = r(\xi, T) \quad \dots \text{cap. II}$$

$$Q_{\text{óptimo}} = Jr_m - dT/dt \quad \dots \text{5.1.1}$$

$$Q_{\text{óptimo}} = (J - dT/d\xi) r_m \quad \dots \text{5.1.2}$$

r_m es la velocidad de reacción correspondiente a la trayectoria óptima.

$Q_{\text{óptimo}}$ es el calor requerido en dicha trayectoria. Cuando el flujo de calor es limitante, hay un punto

sobre la trayectoria óptima que corresponde al flujo máximo de calor. Este punto puede ser determinado por resolución de la ecuación 5.1.2, sustituyendo $Q_{\text{ópt}}$ por el valor de Q máximo.

Si la temperatura está limitada ($T = T^*$), la trayectoria para alcanzar la curva Γ_m tendrá un flujo de calor determinado por;

$$d\xi/dt = r(T^*, \xi) = r'(\xi) \dots 5.1.3$$

$$Q = (J - dT/d\xi) r'(\xi) \dots 5.1.4$$

Siendo $dT/dt = 0$, se obtiene;

$$Q = Jr'(\xi) \dots 5.1.5$$

En la práctica, el control de Q , se hará mediante el flujo del medio de enfriamiento, lo que implica que al tener una política para Q , existirá una política para el flujo del medio de enfriamiento;

$s = S(T, \xi, Q)$ = flujo del fluido de enfriamiento.
Sobre la política óptima se obtiene;

$$s = S_m(\xi) = S[T_m(\xi), \xi, (J - T_m) r_m(\xi)] \dots 5.1.6$$

$$T'_m = dT/d\xi$$

Si Q está limitada, el flujo s estará limitado;

$$0 \leq s \leq s^*$$

Se cumple además que;

$$dQ/dt = q \alpha ds/dt \dots 5.1.7$$

siendo s una variable directamente controlable por manipulación del equipo.

El control del flujo s para la trayectoria óptima puede ser establecido analíticamente, pero es algo laborioso, pues se tratará de obtener una función de Q contra s , tal como se indica en la fig. 5.1.1

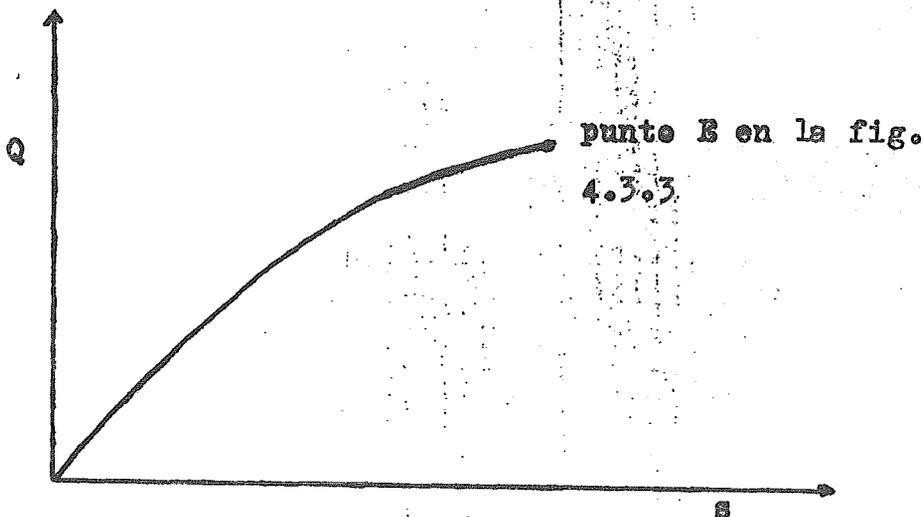


fig. 5.1.1

Otra forma de lograr la relación de Q contra s es experimentalmente; una vez establecida $Q_{\text{máxima}}$ y tener construido el sistema bajo esas condiciones, hacer corridas experimentales variando s y calculando el valor de Q .

Nótese que Q dependerá de la temperatura de la mezcla reaccionante, pero ésta estará determinada por la política óptima de operación. Por lo tanto, un cambio de s representará un cambio de T .

$$dT/dt = f(ds/dt)$$

Considerando que la temperatura de entrada del fluido de enfriamiento estará determinada por la temperatura s que se tiene disponible dicho fluido (generalmente agua de enfriamiento a 20°C).

El diseño del sistema de transferencia de calor es-

tará determinado por el flujo máximo de calor, o si la temperatura es la que limita el proceso, entonces debe evaluarse el calor requerido en el punto correspondiente a la temperatura máxima sobre la trayectoria óptima.

5.2 Diseño del sistema de transferencia de calor para ajustarse a la política óptima.

El diseño del sistema de transferencia de calor, presenta complicaciones debido a la falta de correlaciones precisas para el coeficiente de transferencia de calor.

5.2.1 .- Sistemas de transferencia de calor: son tres los principales.

1).- Reactor enchaquetado: Transferencia de calor mediante una chaqueta adaptada al reactor.

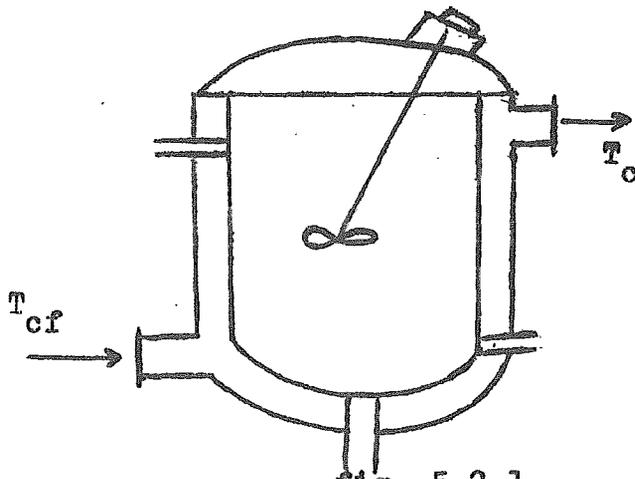


fig. 5.2.1

En este caso, el área de transferencia está determinada por el tamaño y la forma del reactor.

Generalmente, a fin de simplificar el problema, se considera a la chaqueta como un tanque agitado de manera que la temperatura es uniforme en todo el espacio anular; esto se cumple con mayor exactitud si la velocidad del fluido de enfriamiento es grande.

El flujo de calor está dado por:

$$Q = UA(T - T_c) \dots 5.2.1$$

Haciendo un balance de calor en la chaqueta

$$Q = q_e C_{p_c} (T_c - T_{cf}) \dots 5.2.2$$

donde q_e es el flujo del fluido de enfriamiento

C_{p_c} capacidad calorífica del fluido de enfriamiento

T_{cf} temperatura de entrada del mismo fluido.

T_c temp. del fluido en la chaqueta.

De la ecuación 5.2.1 combinada con la ec. 5.2.2, se obtiene:

$$Q = UAC_{p_c} \frac{T - T_{cf}}{UA + q_e C_{p_c}} \dots 5.2.3$$

Si la suposición de que la temperatura es uniforme en la chaqueta no se cumple, entonces se tratará a este sistema como, un cambiador de doble tubo (aproximación) y se usará la diferencia logarítmica de temperatura.

$$Q = UA \Delta T_{lm} \dots 5.2.4$$

$$Q = q_e C_{p_c} (T_c - T_{cf}) \dots 5.2.2$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{T_{cf} - T_c}{\ln \frac{T_{cf} - T}{T_c - T}} \dots 5.2.5$$

Combinando estas ecuaciones se obtendrá Q en función de q_e (ver ec. 5.2.8).

2).- Transferencia de calor por medio de serpentín

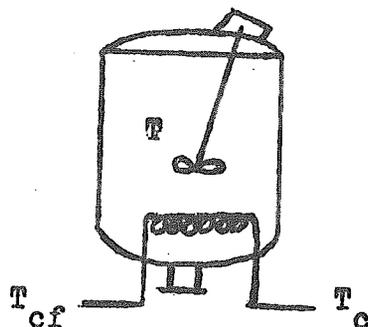


fig. 5.2.2

La temperatura variará a lo largo del serpentín; se usa la diferencia de temperatura media logarítmica:

$$Q = q_c C_{p_c} (T_c - T_{cf}) \quad \dots 5.2.6$$

$$Q = UA \Delta T_{lm} \quad \dots\dots 5.2.7$$

De ellas se obtiene:

$$Q = q_c C_{p_c} \left\{ 1 - \text{Exp} \left[- (UA/q_c C_{p_c}) \right] \right\} (T - T_{cf}) \quad \dots 5.2.8$$

El área es la variable por determinar y debe considerarse que un aumento en el área de transferencia aumenta el volumen del reactor, ya que el volumen efectivo para la reacción es la diferencia entre el volumen del reactor y el del serpentín.

$$V_e = V_r - V_s \quad \dots\dots 5.2.9$$

Se ha visto que el serpentín proporciona energía en forma más uniforme (Aris) y es adecuado cuando se requiere un control estricto de temperatura.

En algunos casos, para aumentar la transferencia de calor se emplea una combinación de chaqueta y serpentín.

El cálculo del área requerida en base al flujo de calor máximo, dará una longitud de tube necesaria;

$A = aL$, $a = \text{pies}^2/\text{pie}$, $L = \text{pies}$

El diámetro del serpentín está determinado con base en el diseño mecánico y considerando la caída de presión, ya que a menor diámetro de curvatura mayor será la caída de presión, aunque por otro lado se aumenta el coeficiente de transferencia de calor.

3).- Transferencia térmica mediante cambiadores de calor .

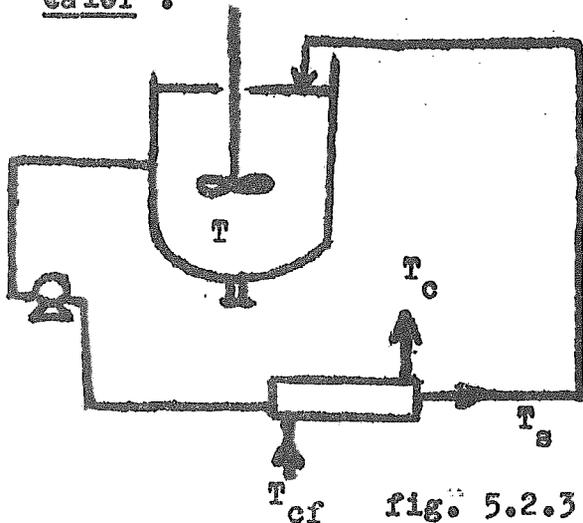


fig. 5.2.3

En este caso, se bombean los reactivos hacia un cambiador de calor externo, donde se enfrían (ó calientan).

Pueden hacerse dos consideraciones;

- a).- Se considera al cambiador como un reactor tubular y como tal se trata. Esto complica el análisis del sistema.
- b).- Se considera al cambiador como un tanque de enfriamiento, suponiendo que la conversión en el cambiador es despreciable comparada con la del reactor. Esto se logra usando velocidades muy altas de bombeo hacia el cambiador.

Si se comparan los volúmenes del reactor y del cambiador,

éste resulta muy pequeño comparado con aquél. Por lo tanto, lo que reacciona en el cambiador puede ser despreciable con respecto a la conversión total.

Sobre la segunda suposición, el diseño del sistema de flujo de calor consistirá en: 1).- seleccionar el tipo adecuado de cambiador; 2).- proceder en su diseño, con lo cual se simplifican los cálculos para determinar el área de dicho cambiador y establecer si cumple con las especificaciones térmicas. Sobre esto hay mucha información en libros sobre transferencia de calor).

5.3 Determinación del flujo del fluido de enfriamiento

Quando no se tienen restricciones sobre este flujo, puede elegirse mediante un estudio económico; considerando que a mayor área de transferencia se requiere menor flujo, y viceversa (para un flujo de calor definido, el cual se mantiene constante en este proceso de selección de flujo) .

Del estudio económico puede obtenerse la relación óptima A/q_c , ya que aumentar el área implica aumentar los costos del equipo de transferencia térmica, y aumentar el flujo origina un incremento en los costos de bombeo (y accesorios) .

De tal forma, puede construirse una gráfica de costos contra q_c (fig. 5.2.4.)

Para el caso de un cambiador, se pueden optimizar los flujos del reactivo y del medio de enfriamiento (ref.

McAdams, W.H Heat, Transmission 2ª ed. pp 363-367), obteniéndose el flujo óptimo para cada corriente, con respecto al mínimo costo.

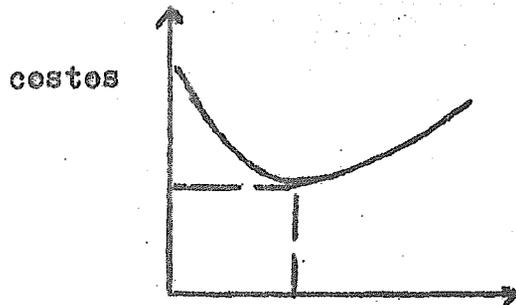


fig. 5.2.4

5.4 Evaluación del coeficiente total de transferencia de calor .

$$U = \frac{1}{1/h_j + \frac{EA_i}{KA_m} + \frac{A_i}{h_o A_o} + r_s} \quad \dots 5.4.1$$

donde

U es el coeficiente global basado sobre el área del lado de los reactivos .

h_j es el coeficiente de película per el lado de la mezcla reaccionante .

h_o : coeficiente de película del lado de la chaqueta o del interior del serpentín .

r_s es la resistencia per incrustación (basado en la superficie interna del reactor).

K = conductividad térmica de la superficie metálica

E = espesor de pared

A_i área de transferencia del lado de los reactivos.

A_o área del lado de la chaqueta o del interior del serpentín .

A_m = área media logarítmica.

5.4.1 Evaluación de los coeficientes de película en el reactor

Para un tanque agitado, el coeficiente de transferencia de calor será una función de la velocidad del agitador; se ha definido para esto, un número de Reynolds modificado como:

$$N_{Re} = L^2 N \rho / \mu \quad \dots\dots 5.4.2$$

siendo

L = longitud de la paleta (si el agitador es de tipo turbina, L es el diámetro del agitador)

N = número de revoluciones por hora

μ = viscosidad del líquido

ρ = densidad del líquido.

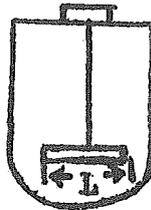


fig. 5.4.1

Para el cálculo de coeficiente de transferencia de calor, se han realizado estudios empleando agitadores de paleta plana y agitadores tipo turbina .

5.4.1.1 Agitador de paleta

Las correlaciones que más se emplean son las obtenidas por Chilton, Drew y Jebens, quienes obtuvieron las siguientes expresiones:

a).- Reactor enchaquetado :

$$\frac{h_j D_k}{k} \left(\frac{\mu_j}{\mu} \right)^{0.14} = 0.36 \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^{2/3} \left(\frac{C \mu}{k} \right)^{1/3} \dots\dots 5.4.3$$

b).- Reactor con serpentín

$$\frac{h_c D_j}{k} \left(\frac{\mu_c}{\mu} \right)^{0.14} = 0.87 \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^{0.62} \left(\frac{C \mu}{k} \right)^{1/3} \dots 5.4.4$$

En ambos casos, son ecuaciones representativas para el coeficiente de película del lado de la mezcla reaccionante (interior del reactor) .

5.4.1.2 Agitador de tipo turbina

Cummings y West, hicieron los estudios correspondientes. Con esta agitación más intensa obtuvieron ecuaciones similares a las de Chilton.

a).- Reactor Enchaquetado

$$\frac{h_j D_j}{k} \left(\frac{\mu_j}{\mu} \right)^{0.14} = 0.40 \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^{2/3} \left(\frac{C \mu}{k} \right)^{1/2} \dots 5.4.5$$

b).- Serpentín

$$\frac{h_c D_k}{k} \left(\frac{\mu_c}{\mu} \right)^{0.14} = 1.01 \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^{0.62} \left(\frac{C \mu}{k} \right)^{1/3} \dots 5.4.6$$

Tanto los resultados obtenidos para un agitador de paleta plana como para un agitador de tipo turbina, se ajustan a líneas rectas representadas por los datos experimentales, tal como se indica en la fig.5.4.2, que corresponde a los datos de Chilton y colaboradores, y en la fig. 5.4.3 para un agitador de turbina (Cummings y West)

Nomenclatura :

$D_j = D_k$ = diámetro del reactor (ft)

h_c, h_j = coeficiente de película en la mezcla reaccionante.

μ_w/μ_j = viscosidad a la temperatura de pared
 para el lado de la mezcla reaccionante
 k, ρ , conductividad y densidad respectivamente,
 a la temperatura de la masa reactiva

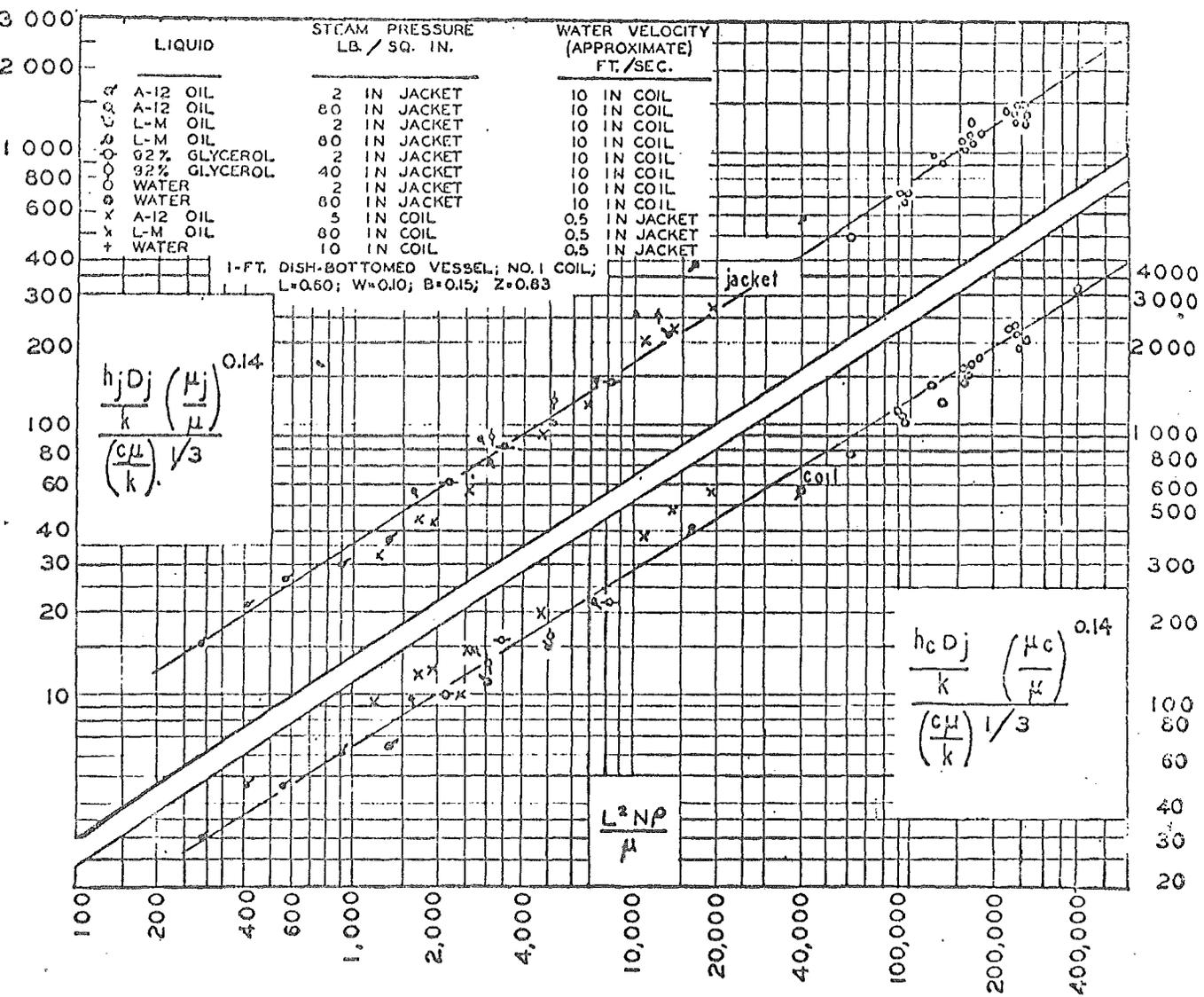


fig. 5.4.2 Datos de Chilton y colaboradores,
 ajustados a una línea recta.
 Agitador de Paleta.

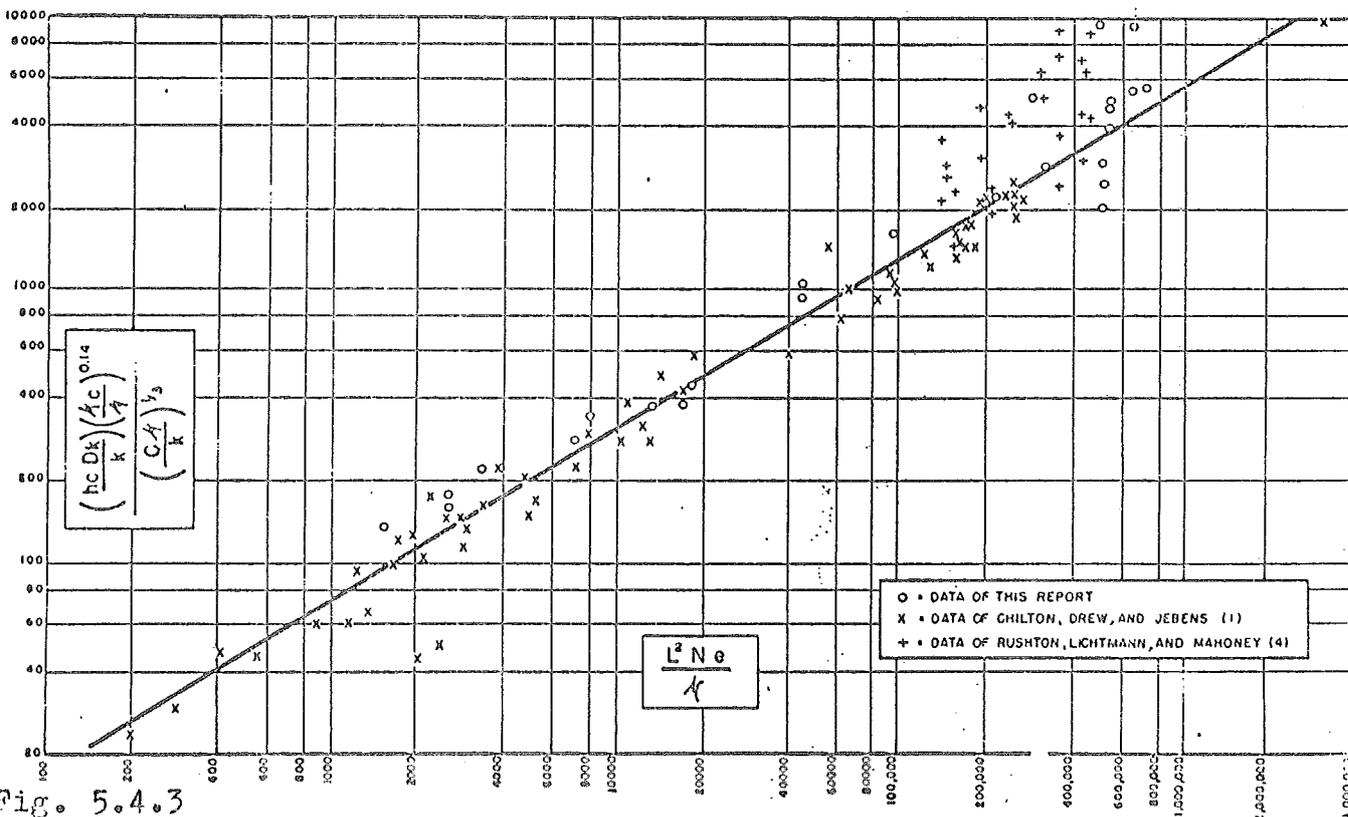
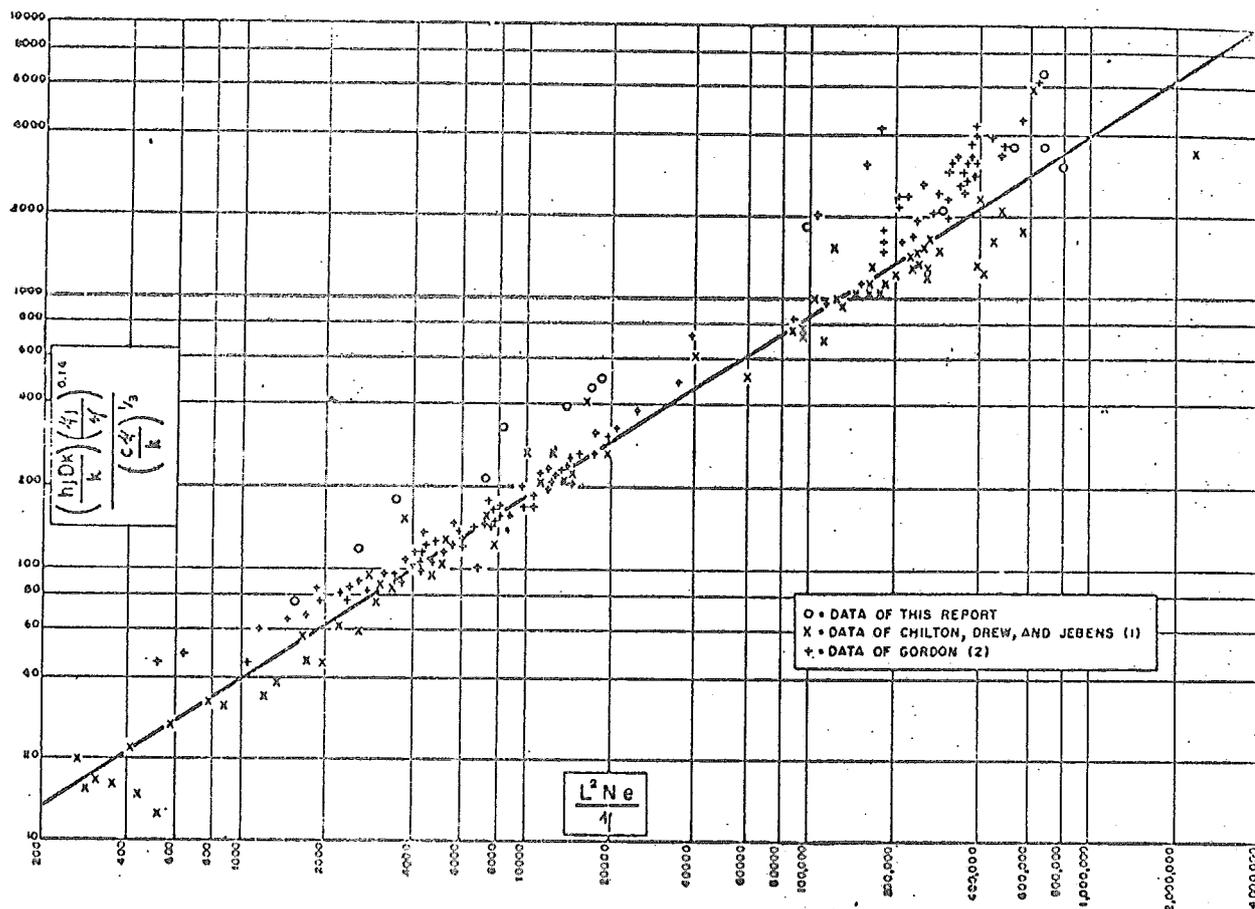


Fig. 5.4.3

Final Correlation of Data with Previously Reported Data for Heating and Cooling with Jackets (above) and Coils (below)

CUMMINGS y WEST

5.4.2 Coefficiente de transferencia del lado de la chaqueta

Para este caso no se tiene correlaciones para estimar h_i . Si esta resistencia es considerable comparada con la resistencia total, se calcula un valor lo más aproximado posible; para ello se utilizan correlaciones existentes de arreglos semejantes (por ejemplo, para flujos en espacios anulares se cuenta con los estudios hechos para cambiadores de doble tubo).

Por lo general, esta resistencia no es controlante, porque comúnmente se emplea agua como fluido de enfriamiento (además, su resistencia es fácil de calcular), o bien se emplea vapor (en caso de calentamiento) y se toma el valor de $h_i = 1500 \text{ Btu/h ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$ sobre la base del diámetro interno del reactor.

Por tanto, cuando no es controlante la película del lado de la chaqueta, no importará un valor exacto; bastará un valor aproximado.

Para considerarlo como un cambiador de doble tubo, es conveniente obtener un diámetro equivalente del ánulo.

$$De = 4 r_h = 4 \frac{\text{área de flujo}}{\text{perímetro húmedo}}$$

$$De = (D_2^2 - D_1^2)/D_1 \quad \dots \quad 5.4.2.1$$

D_1 = diámetro externo del reactor

D_2 = diámetro interno de la chaqueta.

Para el cálculo del coeficiente de película, pueden emplearse las ecuaciones para fluidos en tubos: por sustituir D por D_e .

Flujo laminar $DG/\mu < 2100$

$$\frac{h_i D}{k} = 1.86 \left[(DG/\mu) (C/\mu/k) (D/L) \right]^{1/3} (\mu/\mu_w)^{0.14} \dots 5.4.2.3$$

Flujo turbulento $DG/\mu \geq 10,000$

$$\frac{h_i D}{k} = 0.027 (DG/\mu)^{0.8} (C/\mu/k)^{1/3} (\mu/\mu_w)^{0.14} \dots 5.4.2.3$$

D = diámetro de tubo

G = masa velocidad masa/área tiempo

L = longitud total de transferencia de calor

μ = viscosidad del fluido a la temperatura de la fase

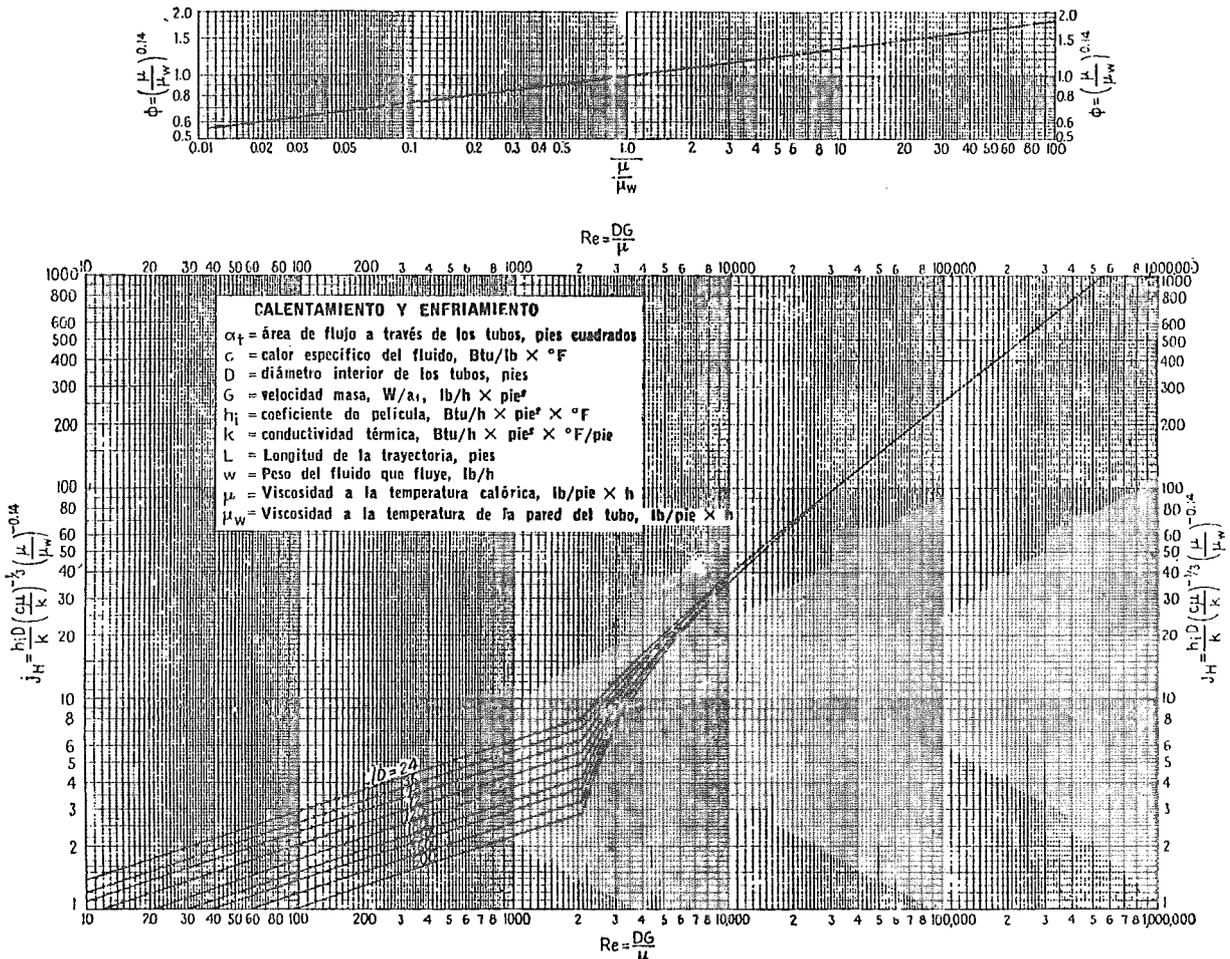
μ_w = viscosidad del fluido a la temperatura de pared del tubo.

C = calor específico

k = conductividad térmica.

Las ecuaciones 5.4.2.2 y 5.4.2.3 quedan representadas por la fig. 5.4.4.

Cuando el fluido de enfriamiento es agua, hay gráficas que dan el coeficiente de transferencia en tubos (fig. 5.4.5). La corrección que debe hacerse es la de introducir el diámetro equivalente del ánulo.



Curva de transferencia de calor lado de tubos. (Adaptada de Sieder y Tate)

fig. 5.4.4.

5.4.3 .- COEFICIENTE DE PELICULA PARA EL LADO INTERNO DEL SERPENTIN;

El coeficiente de transferencia para el caso de un serpentín es mayor comparado con el de un tubo recto, de-

bido al efecto de curvatura que incrementa la turbulencia del líquido.

Se han hecho estudios con tubos helicoidales, y se ha encontrado que el aumento del coeficiente de película debido a la curvatura es: $1 + 3.5D/D_{He}$ con respecto a un tubo recto (Jeschke).

donde D es el diámetro interno del tubo

D_{He} = diámetro de la hélice .

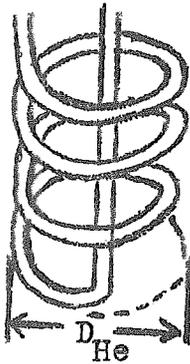


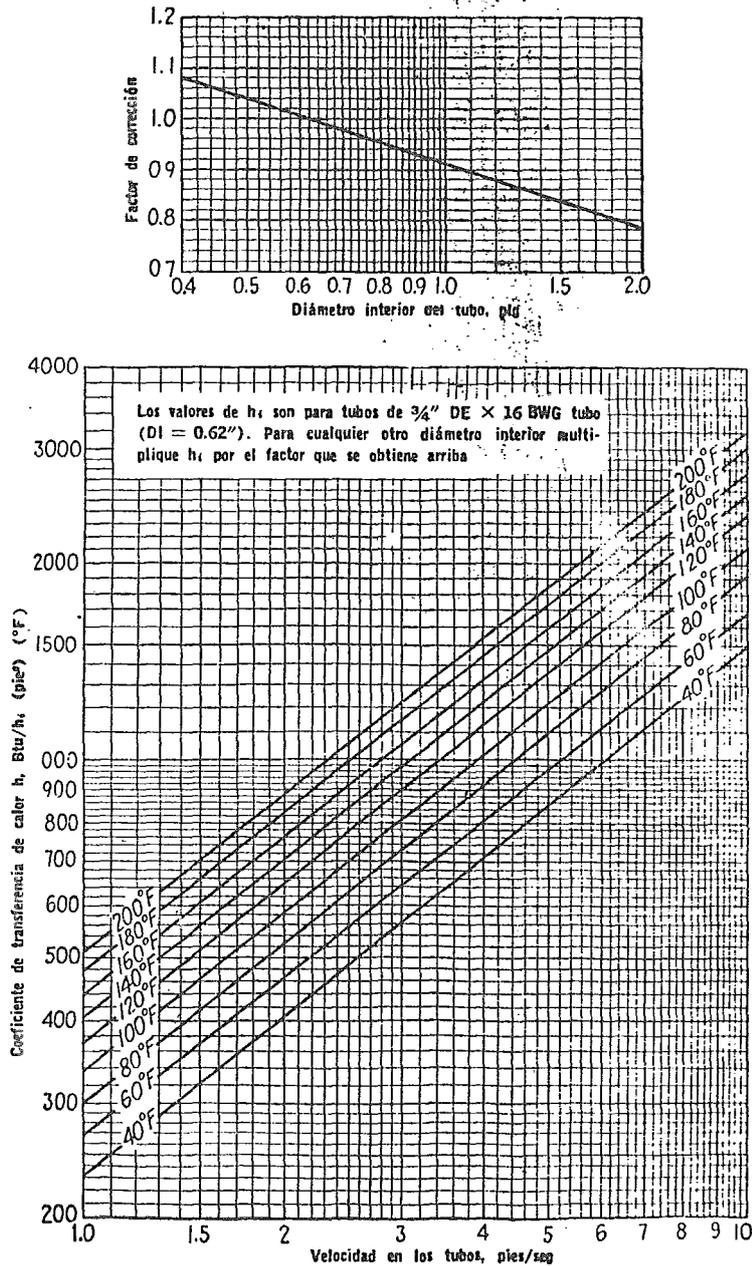
fig. 5.4.5

Para usos ordinarios, McAdams ha sugerido que se empleen las ecuaciones de los coeficientes de transferencia de calor para tubos rectos (ec. 5.4.2.2 y 5.4.2.3) y se corrijan multiplicando el coeficiente obtenido por el factor $1 + 3.5 D/D_{He}$.

Las correcciones precisas no son necesarias, porque como se expresó anteriormente en muchos casos es costumbre el uso de agua fría o vapor en los tubos, y ninguno de los dos es controlante.

Para el agua se sugiere que los coeficientes sin corregir se obtengan de la fig. 5.4.6 .

PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

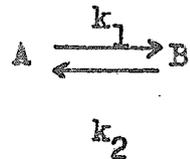


Curva de transferencia de calor, agua en los tubos. [Adaptada de Eagle y Ferguson, Proc Roy., Soc. A127, 540 (1930)]

fig. 5.4.6

5.4.4 Ejemplo :

Se desea diseñar el sistema de transferencia de calor para la reacción exotérmica reversible;



donde $k_1 = 5 \times 10^8 e^{-12000/RT}$

$$k_2 = 4 \times 10^{10} e^{-16000/RT}$$

para ajustarse a la trayectoria óptima.

El reactor puede llenarse hasta una altura de 4.065 ft, el diámetro interno del reactor es de 4.065 ft.

El diámetro externo es de 4.23 ft, y corresponde a un volumen de 1500lts.

Las propiedades de la mezcla reactiva son:

$$C_p = 0.7 \text{ Btu/Lb}^\circ\text{F}$$

$$\rho = 0.9 \text{ g/cm}^3$$

Temp °F	70	100	150	200
μ centipoises	3	2.7	2	1
k Btu/hr ft ² °F	0.3	0.34	0.4	0.5

Considérese el C_p constante para el rango de operación.

El sistema de agitación consiste de una paleta de 2 ft con una velocidad de 100rph .

Se dispone, como medio de enfriamiento, de agua a 25°C con un gasto máximo $q_c = 180 \times 10^3 \text{ lb/hr}$

La temperatura máxima permisible es de 93°C .

El calor de reacción es 4000 cal/gmol.

$$C_{a0} = 2 \text{ gmol/lt} ; C_{b0} = 0$$

se considera un factor de obstrucción de 0.003 y las resistencias metálicas despreciables .

5.4.4.1 Determinación de la curva de velocidad de reacción máxima.

Usando la ecuación

$$T = \frac{a - b}{\ln \left[\frac{A'' a}{(C_{ao} - f) A' b} \right]}$$

$$A'' = 4 \times 10^{10}$$

$$A' = 5 \times 10^8$$

$$b = 12000/R$$

$$a = 16000/R$$

sustituyendo estos datos se obtiene:

$$T = \frac{873}{2.0281 - \log \frac{C_{ao} - f}{f}}$$

Con la cual resulta la siguiente tabulación:

f	$C_{ao} - f$	$\log(C_{ao} - f) / f$	$T \text{ } ^\circ\text{K}$
0.1	1.9	1.2788	1030
0.2	1.8	0.9542	745
0.3	1.7	0.7528	630
0.8	1.2	0.1761	472
0.9	1.1	0.087	450
1	1	0.0	431
1.2	0.8	-0.1765	396
1.7	0.3	-0.7532	309
1.9	0.1	-0.1.279	265
1.95	0.05	-1.5918	242
1.98	0.02	-1.9957	217

Como puede verse en esta tabulación, para valores pequeños de la conversión aumenta demasiado la temperatura, pasando el límite de la temperatura máxima permisible.

5.4.4.2

Determinación de la curva de equilibrio

$$r = k_1(\text{CaO} - \frac{x}{F}) - k_2 \frac{x}{F} = 0$$

sustituyendo datos, se obtiene:

$$T = \frac{873}{1.9031 - \log \frac{\text{CaO} - \frac{x}{F}}{F}}$$

ecuación representada por la curva T_e en la fig.

5.4.4.1

El trazo de esta curva en el estudio de una política óptima tiene como objetivo evitar que una posible trayectoria se acerque demasiado a ella.

Graficando los valores tabulados y limitando la curva para la temperatura máxima ($T = 366^\circ\text{K}$), se obtiene la fig. 5.4.4.1 .

5.4.4.3 Cálculo del calor requerido

Con la ayuda de la fig. 5.4.4.1, es posible determinar el flujo de calor requerido en el punto de intersección de la línea correspondiente a la temperatura máxima, con la curva de velocidades máximas.

La trayectoria óptima estará dada por la trayectoria ABT de la misma fig.

En el capítulo 4 se mencionó que si la temperatura es limitante lo ideal es llegar a T_m isotérmicamente sobre $T_{\text{máxima}}$ ($dT/dt = 0$). El calor requerido para este

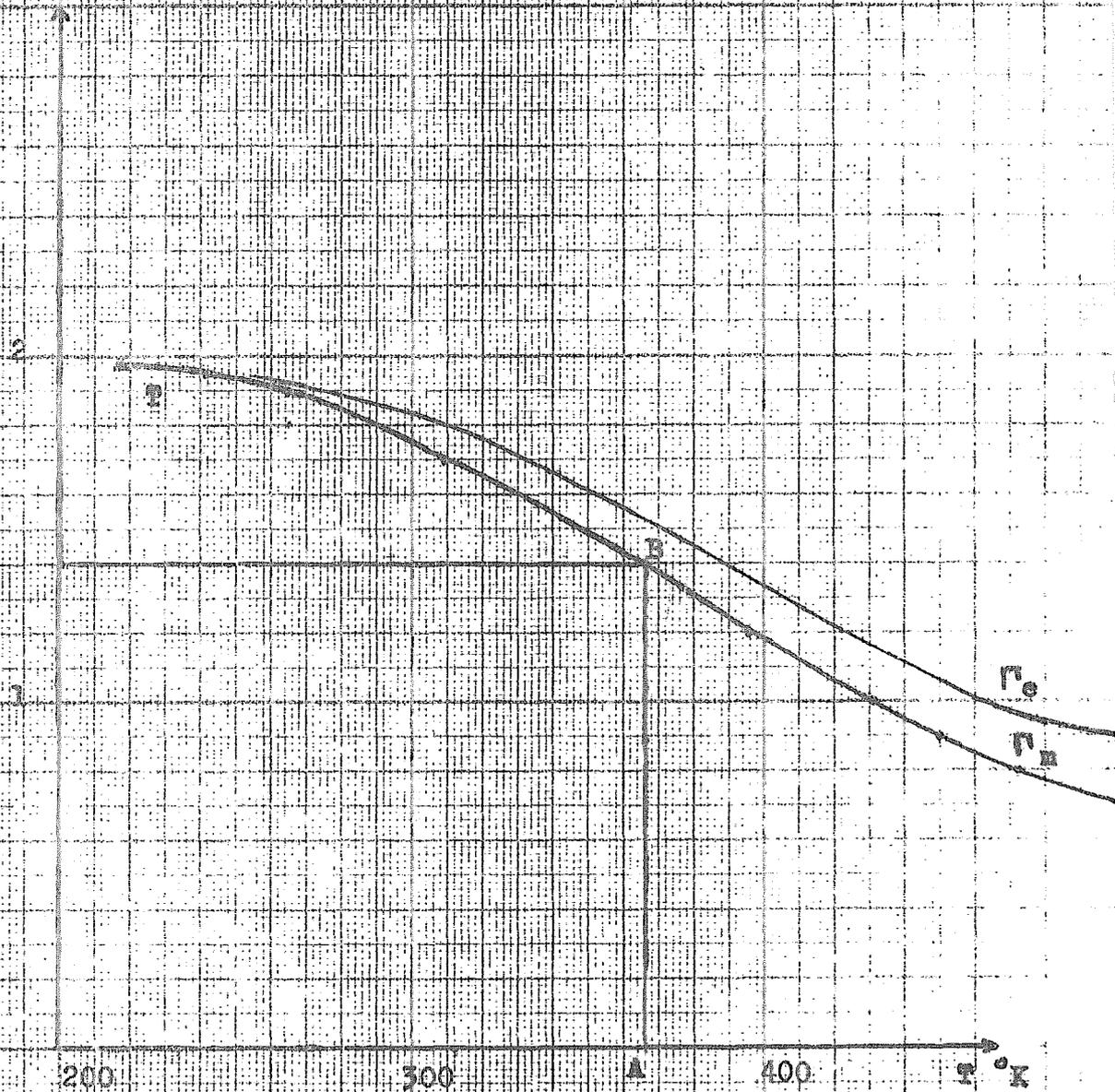


fig: 5.4.4.1

segmento isotérmico, es menor al requerido sobre \bar{r}_m en la misma temperatura. Por consiguiente, el diseño estará limitado por el punto correspondiente a T máxima sobre \bar{r}_m .

Balance de materia

$$d\bar{f}/dt = r(\bar{f}, T)$$

Balance de energía

$$dT/dt = -Q/\rho V C_p - (\Delta H_r/C_p)r(\bar{f}, T) .$$

De estas dos ecuaciones y considerando la temperatura límite, se obtiene:

$$(dT/d\bar{f})_{366^\circ K} = -Q/\rho V C_p r(\bar{f}, 366^\circ K) - \Delta H_r/C_p \quad \dots 5.4.4.1$$

Determinación del término $(dT/d\bar{f})_{366^\circ K}^{-1}$

En la fig. 5.4.4.1, el valor de $(d\bar{f}/dT)_{366^\circ K}$ es:

$$(d\bar{f}/dT)_{366^\circ K} = \frac{1.4 - 1.2}{366 - 396} = -0.00666$$

Cálculo de la velocidad de reacción a $366^\circ K$

$$k_1 = 35.4 \quad , \quad k_2 = 11.52$$

$$\bar{f} = 1.4 \quad \Leftrightarrow \quad T = 366^\circ K \quad \text{fig. 5.4.4.1}$$

$$r = 5.12 \text{ mol/lt hr}$$

Los otros datos son:

$$\Delta H = -4 \text{ Kcal/mol}$$

$$\rho C_p = 0.63 \text{ Kcal/lt}^\circ C$$

sustituyendo directamente en la ecuación 5.4.4.1, se obtiene:

$$Q = 755\,000 \text{ Kcal/hr} = 2.98 \times 10^6 \text{ Btu/hr}$$

5.4.4.4

Selección del sistema de enfriamiento

1).-REACTOR ENCHAQUETADO;

Cálculo del área de transferencia disponible

$$A_{\text{interna del reactor}} = \pi D^2/4 + \pi DL \dots \text{suponiendo fondo plano}$$

$$A_i = 0.785(4.065)^2 + \pi (4.065)^2 = 65 \text{ ft}^2$$

$$Q = UA_i(T_c - T_e) \dots\dots 1$$

$$Q = q_o C_p (T_c - T_{cf}) \dots\dots 2$$

$$T = 366^\circ \text{K} = 199.5^\circ \text{F}$$

$$T_{cf} = 25^\circ \text{C} = 77^\circ \text{F}$$

$$U = 1/(1/h_j + A_i/h_o A_o + r_s) \dots\dots 3$$

$$A_i = 65 \text{ ft}^2, A_o = 72 \text{ ft}^2 \text{ (con base en el diámetro externo)}$$

Cálculo del área requerida:

$$\frac{h_i D_i}{k} = 0.36 \left(\frac{L^2 N P}{M} \right)^{2/3} (C_p/k)^{1/3} (\mu/\mu_j)^{0.14}$$

$$M = 2.42 \text{ lb/ft hr}$$

$$k = 0.5 \text{ Btu/hr ft}^\circ \text{F}$$

$$C_p = 0.9 \text{ Btu/lb}^\circ \text{F}$$

$$(C_p/k)^{1/3} = 1.63$$

$$L^2 N P/M = 9260$$

$$T = 366^\circ \text{K}$$

Leyendo en la gráfica anexa para este caso (fig.5.4.2)

$$\frac{h_j D_j}{k} \frac{(\mu_j/\mu)^{0.14}}{(C_p/\mu/k)^{1/3}} = 160$$

$$(\mu_j/\mu) \approx 1$$

Conocidos los demás datos, se obtiene:

$$h_j = 32 \text{ Btu/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$U = \frac{1}{1/32 + 0.003 + 65/72h_o} \dots\dots 4$$

si $h_o \rightarrow \infty$ (elevados flujos de agua)

resulta:

$$U = 29.2 \text{ Btu/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

De la expresión 1; el área de transferencia será

$$A_i = \frac{Q}{U(T - T_o)} \dots\dots 5$$

Para seguir considerando un flujo grande de agua, se supondrá que la temperatura en toda la chaqueta es igual a la temperatura de entrada $T = 77^\circ\text{F}$.

$$A_i = \frac{2.98 \times 10^6 \text{ Btu/hr}}{29.2 \text{ Btu/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F} (199.5 - 77^\circ\text{F})}$$

$$A_i = 885 \text{ ft}^2 .$$

El área así obtenida será 10 veces mayor a la que realmente se tiene (65 ft^2).

El área de transferencia ya está delimitada por el tamaño y la forma del reactor, y para efectuar el intercambio de calor necesario se requiere aumentar el tamaño del reactor o modificar su geometría, lo

que trae serios inconvenientes . Por tanto, una chaqueta es inoperante para tratar de implementar la política óptima correspondiente a este caso.

2).- Análisis del serpentín

Dará más área de transferencia que una chaqueta por su propia estructura, pero tiene la desventaja de que puede aumentar demasiado el volumen total del reactor para que la reacción pueda efectuarse con el nivel de producción requerido.

En este ejemplo en que ya se cuenta con el reactor dimensionado, para que el serpentín pueda considerarse como el sistema adecuado para el control de la temperatura, su volumen debe ser despreciable comparado con el volumen del reactor, con el fin de que la producción no decaiga notablemente.

Cálculo del coeficiente de transferencia :

$$N_{Re} = 9260$$

De la fig. 5.4.2 se obtiene :

$$\frac{\frac{h_c D_i}{k} (C/M)^{0.14}}{(C/M/k)^{1/3}} = 270$$

de donde $h_c = 54 \text{ Btu/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$

Coefficiente global

$$U = \frac{1}{1/54 + 0.003 + A_i/h_o A_o} = \frac{1}{0.02154 + A_i/h_o A_o}$$

Para el agua, arriba de una velocidad de 10 ft/seg,

tiene un coeficiente $h_o \geq 1500$

$$1/h_o = 0.00066.$$

el cual es pequeño comparado con las demás resistencias.

Si la velocidad de flujo de agua de enfriamiento es muy grande, su temperatura será casi constante:

$$T_c \simeq T_{of} \simeq 77^\circ\text{F}$$

y el coeficiente global tendrá un valor máximo igual a $U = 1/0.02154 = 46.5$

$$\text{El área será : } A_1 = \frac{2.98 \times 10^6}{46.5(199.5 - 77)}$$

$$A_1 = 523 \text{ ft}^2$$

Si el flujo del agua disminuye a un valor considerable, el área aumenta.

$A_1 = 523 \text{ ft}^2$, es la menor área posible en función del flujo de agua.

Analizando el volumen que ocupa:

$$A_1 = \bar{w} D_{se} L$$

D_{se} = diámetro externo del serpentín

L = longitud del serpentín

$$V_s = \bar{w} D_{se}^2 L = \text{volumen ocupado por el serpentín}$$

$$V_s = A_1 D_{se} \dots\dots 5$$

Por lo general, un serpentín se construye para diámetros menores o iguales a 1 pulgada; para mayores diámetros la construcción es laboriosa.

Si se emplea un serpentín de 1 pulg. DE .

$$D_{se} = 1/12 \text{ ft}$$

$$V_s = 43.55 \text{ ft}^3 = 1235 \text{ litros}$$

Si se emplea un serpentín de mayor diámetro, el volumen aumenta (ec. 5) ; si se emplea uno de menor diámetro, se aumentan las pérdidas por fricción.

Si se redujese el diámetro del tubo a la mitad (1/2"), el volumen se reduciría a la mitad (617.5 litros); en cambio, el área de flujo se reduce en 1/4 del área original.

El volumen que se obtiene en los 2 casos es comparable al volumen total del reactor. No es adecuado ninguno de ellos para el control, ya que disminuirán en un alto rango el nivel de producción.

Podría elegirse un serpentín de menor diámetro, pero habrá limitaciones con respecto al flujo del agua, ya que debe cumplir térmicamente. Entonces no se podrá disminuir indefinidamente este flujo, porque llegará un momento en que no sea suficiente para remover la cantidad de calor necesaria. Por esto, el diámetro tampoco podrá disminuirse demasiado, debido al incremento de las pérdidas por fricción, que significa un aumento de costos.

Un serpentín no será recomendable para efectuar la remoción de calor requerida.

La tercera alternativa, consistente en emplear un cambiador de calor, presenta la ventaja de aumentar el área de flujo, lo que disminuirá las pérdidas por fricción.

Un cambiador de coraza y tubo será recomendable para este flujo de calor.

3).- Enfriamiento mediante un cambiador de calor

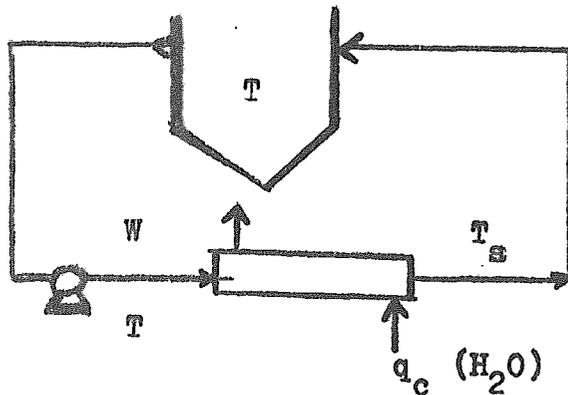


fig. 5.4.4.2

Consideraciones en la selección del cambiador

a).- Que su volumen sea pequeño comparado con el del reactor, para que la mayor parte de los reactivos estén dentro del reactor, al cual se está controlando sus condiciones; para que la cantidad de reactivos que se encuentre afuera del reactor en un momento dado, no afecte mucho las condiciones de éste.

b).- Que haya un flujo grande de reactivo para tener un pequeño tiempo de residencia. Esto originará que la mezcla de reactivos, al salir del reactor y regresar a él, tenga composiciones similares a éste; de tal manera que la conversión global no desvíe la trayectoria óptima.

Para este segundo caso, la solución puede ser la suposición de una conversión pequeña dentro del cambiador, considerándolo como un reactor tubular. Esto dará un tiempo pequeño de residencia.

Debe hacerse notar que un flujo elevado en el cambiador tenderá a uniformizar las condiciones de entrada y salida de los reactivos a través de éste. Esta cir

cunstancia mantendrá al cambiador cerca de las condiciones óptimas de operación del reactor, y la conversión que tenga lugar en el cambiador estará pré-xima a la del reactor, con lo cual no habrá alteración en la política que se desea mantener. Sin embargo, el tiempo de residencia de los reactivos en el cambiador, debe ser tal que permita remover la cantidad de calor deseada.

Una forma de determinar los flujos en el cambiador de calor es por considerar un cambiador de volumen pequeño, y con base en éste, determinar los flujos mínimos que cumplan térmicamente .

Solución:

Supniendo una conversión del 5% dentro del cambiador considerado como un reactor tubular;

La ecuación de diseño para un reactor tubular es:

$$V_R / W = \int_{x_0}^{x'} dx' / r(x', T) \quad \dots \text{ec. 5.6 del walas}$$

V_R = volumen del reactor

W = flujo en moles/hr de reactivos

x' = conversión(moles convertidas/moles alimentadas)

La ec. anterior se transforma a :

$$\rho V_R / W = \int_{F_0}^{\bar{F}} d\bar{F} / r(\bar{F}, T) \quad \dots \dots 6$$

ρ = densidad molar

$$\bar{F} - F_0 = x C_{a0} = 0.05 C_{a0}$$

Una aproximación de la ecuación 6 es :

$$V_R / W = \bar{F} - F_0 / \bar{r}(\bar{F}, T) \quad \dots \dots 7$$

\bar{r} = velocidad de reacción media = $\frac{r_{\text{entrada}} + r_{\text{salida}}}{2}$

Del balance de energía:

$$WC_p(T - T_s) = Q \quad \dots 8$$

Combinando la ec. 7 con la ec. 8

$$V_r C_p(T - T_s) = \frac{Q(E - E_s)}{\bar{r}} \quad \dots 9$$

El arreglo de tubos en los cambiadores, como se sabe, se especifica por el tipo de los fluidos, considerando tubos de 1" DE, 16 BWG, arreglo triangular 1 1/4", longitud 12 ft.

Se puede resolver la ecuación 9 eligiendo un cambiador, calcular su volumen y determinar la temperatura mediante esta ecuación.

Suponiendo un cambiador 1,2 DI = 1 1/4", 86 tubos. introduciendo la mezcla reaccionante en la coraza:

$$\text{Volumen total de la coraza} = \frac{\pi (DI)^2 L}{4}$$

$$V_c = (0.785)(12) \frac{(15.25)^2}{12}$$

$$V_c = 15.23 \text{ ft}^3$$

$$V_{\text{tubos}} = 0.785(1/12)^2 12 = 0.0655 \text{ ft}^3/\text{tubo}$$

$$V_{\text{total de tubos}} = 86(0.0655) = 5.63 \text{ ft}^3$$

(sin considerar el volumen de los baffles)

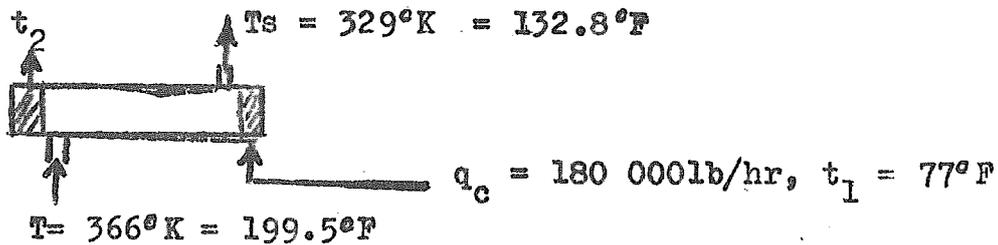
$$V_r = V_c - V_t = 9.6 \text{ ft}^3 = 272 \text{ litros.}$$

sustituyendo datos en la ecuación 9, se obtiene:

$$682(366 - T_s) = 8.94 \times 10^4 / \bar{r} \quad \dots 10$$

La solución de la ecuación 10 por iteración de temperaturas es: $T_s = 329^\circ \text{K}$.

Solución del cambiador:



$$WCp(T_s - T) = -2.98 \times 10^6 \text{ Btu/hr}$$

resolviendo para W , se obtiene:

$$W = 63800 \text{ lb/hr}$$

De los datos del cambiador resulta:

$$A = 270.2 \text{ ft}^2 = \text{área de transferencia.}$$

$$U_D = 146 \text{ Btu/hr ft}^2 \text{ }^\circ\text{F} \dots Q = U_D A \text{ LMTD}$$

Los coeficientes de películas son:

$$h_{io}(\text{agua}) = 840 \text{ Btu/hr ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$h_o(\text{reactivos}) = 384 \text{ Btu/h ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$$

Siendo estos datos para un espaciamiento de baffles igual al diámetro interno de la coraza $B = DI$,

$$U_c = \frac{h_{io} h_o}{h_{io} + h_o} = 260$$

Factor de obstrucción (R_d)

$$R_d = (U_c - U_D) / U_o U_D = 0.003$$

Es igual al requerido por lo tanto cumple con los requisitos térmicos.

Una segunda alternativa es cambiar los flujos: introduciendo los reactivos por los tubos, para los mismos gastos y el mismo cambiador. Esto se hace con el fin de obtener un volumen menor.

Para el mínimo espaciamiento de baffles se obtiene:

$$h_{io} = 231 \text{ (reactivos)}$$

$$h_c = 1848 \text{ (agua)}$$

$$U_e = 207.5$$

$$U_D = 146$$

$$R_d = \frac{207.5 - 146}{207.5(146)} = 0.00204, \text{ es menor al re-} \\ \text{querido y no cumple} \\ \text{t\u00e9rmicamente.}$$

Puede aumentarse el factor R_d aumentando el n\u00famero de pases en los tubos.

Si se supone un cambiador 1-4, 79 tubos, $DI = 15.25''$ arreglo triangular $1 \frac{1}{4}''$.

(no ser\u00e1 necesario volver a resolver la ecuaci\u00f3n 9, y los datos de que se disponen ser\u00e1n suficientes)

de los c\u00e1lculos se obtiene:

$$h_o = 775 \text{ (agua)}$$

$$h_{i0} = 485$$

$$U_e = 298$$

$$A = 251 \text{ ft}^2$$

$$U_D = 157$$

$R_d = 0.00302$, es satisfactorio t\u00e9rmicamente.

Volumen ocupado por los reactivos :

$$V_r = a' N_t / 12$$

a' = \u00e1rea de flujo en pulgadas (por tubo)

N_t = n\u00famero de tubos

$$V_r = 0.594 \times 79 / 12 = 3.91 \text{ ft}^3 = 110.8 \text{ litros}$$

$$\%V = (110.8 / 1500) \times 100 = 7.4$$

Se tienen dos cambiadores para seleccionar el que

permita el mejor control .

El primer cambiador analizado que cumple térmicamente (reactivos por el lado de la coraza), representa un volumen de reactivos igual al 18.1% del volumen total (272/1500) .

El segundo cambiador que cumple térmicamente representa un volumen igual al 7.4% del volumen total. Este es más recomendable.

El cambiador seleccionado sería;

CAMBIADOR 1-4

B = 14.5 pulg.

pt = 1.25

tubos 16 BWG , 1" DE

79 tubos , L = 12 ft.

Coraza DI = 15.25 pulgadas

Cumplirá con los requisitos de flujo de calor y no afectará el proceso de reacción dentro del reactor.

Conclusiones

El objetivo del estudio realizado fué el análisis de las políticas óptimas existentes y las posibilidades de implementarlas de manera de obtener una mejora en el proceso.

Las conclusiones así obtenidas son :

Para que una política sea implementada, las principales limitaciones son de tipo físico, pues los sistemas de transferencia de calor presentan deficiencias que hacen que la política óptima no sea totalmente implementable para determinados casos.

Un reactor enchaquetado presenta un área de transferencia pequeña y no se podrá realizar un flujo grande de calor.

Un serpentín podrá tener el área suficiente, pero ocupará un volumen significativo dentro del reactor, cuanto mayor sea el flujo de calor requerido.

Un cambiador de calor podrá desviar la trayectoria óptima si su volumen es grande (para reactivos), y este es función de la magnitud del flujo de calor.

De lo anterior puede inferirse lo siguiente:

1).- Reacciones poco exotérmicas:

Las políticas de operación son totalmente implementables, ya que habrá un equipo de transferencia de calor adecuado para seguir la trayectoria óptima, sin que implique un coste excesivo ni alteraciones en la forma y dimensión del reactor que originen una disminución en la eficiencia de mezclado dentro de éste.

2).- Reacciones altamente exotérmicas:

En este tipo de reacciones, lo más conveniente es seleccionar un cambiador de calor como sistema de transferencia térmica. Para que un serpentín o una chaqueta cumplan térmicamente y con los requisitos de producción, hay que hacer modificaciones al reactor.

3).- Flujo de calor excesivo; Es necesario que las velocidades de los fluidos a través del cambiador sean elevadas para que haya un cambiador que cumpla con las restricciones de control y flujo de calor. Esto significa altos costos de operación, y económicamente la política no será totalmente implementable. Entonces se formulará una implementación parcial que consiste en localizar un punto sobre la trayectoria óptima, donde la política puede ser implementada.

Análisis económico;

Una forma de obtener un criterio para implementar una política de operación es: para cada punto sobre la trayectoria óptima podrá diseñarse el sistema y obtener los costos totales que esto implica, con el fin de estimar el valor de la utilidad/tiempo y construir una gráfica de utilidad en función del calor requerido para el mismo punto. Esto permitirá seleccionar el punto económicamente óptimo.

Equipos construidos (reactor y medio de control)

En estos casos, las variables estarán fijas; por un análisis del calor requerido sobre la trayectoria

óptima, podrá determinarse el punto de intersección de dicha trayectoria de acuerdo con las limitaciones del equipo .

Bibliografía

Generalidades sobre reactores, balances, etc.

- 1).- Aris R. , Elementary Chemical Reactor Analysis
Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969
 - 2).- S.M. Walas., Cinética de reacciones químicas,
McGraw-Hill Book Co., 1959
 - 3).- J.M. Smith., Ingeniería de la cinética química
1a. y 2a. ed. , McGraw-Hill Book Co., Inc.
 - 4).- Frank R. Greves., Approximate Analytical solution
to reactor design problem for certain variable temperature
reactors., I&EC Fundamentals, 4, 4, 98, 1965.
 - 5).- Donald R. Mason and E. Piret., Continuous stirred
tank reactor systems, I&EC 43, 5, 1210-1219, 1951 .
- Generalidades sobre cálculo variacional
- 6).- Morton M. Denn., Optimization by variational Methods.
McGraw-Hill Book Co., Inc. 1969.
 - 7).- Beveridge, Gordon S., Optimization Theory and
Practice., McGraw-Hill Book, Co., 1970
 - 8).- Morton M. Denn and R. Aris., An elementary derivation
of the maximum principle., A.I.Ch.E. Journal 11,
2, 367-368, 1965.
 - 9).- James M. Douglas., Variational methods., I&EC 57,
11, 19-31, 1965.
- Políticas óptimas:
- 10).- W.H. Ray and R. Aris., Rationale for optimal reactor
design I&EC Fundamentals 5, 4, 478-483, 1966.
 - 11).- Stephen Szepe and O. Levenspiel., Optimal temperature
policies for reactors subject to catalyst deactivation ... Batch reactor .,
Chem. Eng. Scien. 23, 881-894, 1968.

- 12).--John J. Evangelista, S Katz, Best temperature schedules in batch reactors., I&EC 60,3,24-33,1968.
- 13).-- N. Blakemore and R. Aris ., Studies in optimization; the bang bang control of a batch reactor; Chem.Eng. Sci, 17,591,1962.
- 14).--C.D. Siebenthal and R. Aris., The application of portryagin's methods to the control of Batch and Tubular reactors., Chem. Eng. Sci.19,729-747,1964
Coeficientes de transferencia de calor;
- 15).-- G.H. Cumming and A.S. West ., Heat transfer data for kettles with jackets and coils., I&EC 42,11,2303-2313,1950.
- 16).-- H.Chilton,B.Drew and R.H. Jebens., Heat transfer coeficientes in agitated vessels., I&EC 36,6,510-516, 1944 .
- 17).-- J.Y. Oldshue and A.T. Gretton., Helical coil heat transfer in mixed vessels.,Chem. Eng. Prog. 50, 12,615-621,1954.
- 18).--McAdamas., Heat Transmission 3a. ed. pag. 228
- 19).--D.Q.Kern., Proceses de transferencia de calor Co. Editorial Continental,1965
- 20).-- Mc Cabe ., Operaciones básicas de ingeniería química ., ed. Reverté 1968
Aspectos económicos ;
- 21).-- Peters Max Stone., Plant Design and economics for chemical engineers, cap. IX pag. 135.
- 22).-- G.T. Westbrook and R. Aris.,Chemical reactor design., I&EC 53,3,181-186,1961.