



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

**SIMULACION DEL TRANSIENTE DE UN REACTOR  
PARA LA PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO.**

123

**TESIS PROFESIONAL**

ISAURO FERNANDO GARCIA RUBIO ORTIZ

ERWIN ADOLFO OTTO FRITZ DE LA ORTA

MEXICO, D. F.

1974





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

CLAS.

Tesis

ADQ.

~~N.º 1008~~ 106

FECHA

~~1974~~

PROC.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

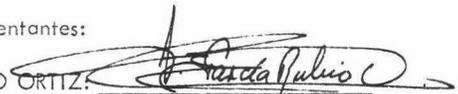
Presidente	Prof:	ENRIQUE GARCIA LOPEZ
Vocal	Prof:	ABELARDO F. PADIN Y DE LA LIMA
Secretario	Prof:	LUIS ROMERO CERVANTES
1er. Suplente	Prof:	ALEJANDRO LOZADA CAÑIBE
2o. Suplente	Prof:	ANTONIO FRIAS MENDOZA

Sitio donde se desarrolló el tema:

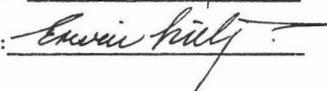
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

Nombre completo y firma de los sustentantes:

ISAURO FERNANDO GARCIA RUBIO ORTIZ:

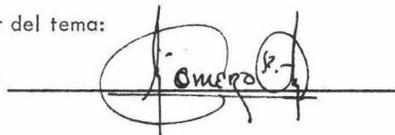


ERWIN ADOLFO OTTO FRITZ DE LA ORTA:



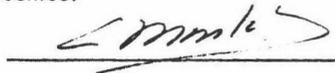
Nombre completo y firma del asesor del tema:

ING. LUIS ROMERO CERVANTES:



Nombre completo y firma del Supervisor técnico:

ING. ANTONIO MONTALVO ROBLES:



NUESTRO RECONOCIMIENTO A LA SUBDIRECCION DE INGENIERIA  
DE PROYECTOS Y A LA DIVISION DE COMPUTACION ELECTRONICA  
DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO, POR LAS FACILIDADES -  
PRESTADAS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

AL M.S. ANTONIO MONTALVO ROBLES POR SU COLABORACION  
Y DIRECCION EN EL DESARROLLO DEL TEMA.

## I N D I C E

- 1.- INTRODUCCION.
- 2.- CAPITULO I. PLANTEAMIENTO DEL MODELO.
- 3.- CAPITULO II. DESARROLLO MATEMÁTICO.
- 4.- CAPITULO III. DESCRIPCION DEL PROGRAMA DE SIMULACION.
- 5.- CAPITULO IV. ANALISIS DE RESULTADOS.
- 6.- CONCLUSIONES.
- 7.- BIBLIOGRAFIA.

## INTRODUCCION

Dentro del campo de la Ingeniería Química como en otras áreas científicas y técnicas, ha existido en los últimos años un incremento notable en la búsqueda de nuevos métodos que permitan una mejor resolución de problemas surgidos de las mismas.

Uno de los trabajos que tiene una importancia trascendente es el estudio del comportamiento de diversos fenómenos químicos que se desarrollan en la práctica.

El estudio que se realizó sobre un reactor para producir óxido de etileno, está fundamentado en el comportamiento en estado no estable del equipo proporcionando así un sistema dinámico que permite un análisis riguroso de las variables que intervienen en el proceso.

Este estudio proporciona a su vez la información necesaria para optimizar el proceso o bien permite obtener parámetros que servirán en el diseño de nuevos equipos para la Industria.

El modelo resultante del comportamiento temporal del reactor de óxido de etileno se fundamentó en el estudio que con anterioridad se ha realizado acerca de las ecuaciones catalíticas de velocidad de reacción<sup>1</sup>.

La formulación matemática dió como resultado el planteamiento de ecuaciones diferenciales parciales las cuales están relacionadas entre sí, siendo resueltas algunas de ellas simultáneamente.

La solución del modelo matemático fué realizado, utilizando el novedoso método denominado colocación ortogonal. Este método proporciona una resolución rápida y eficaz siendo en un futuro próximo una herramienta de utilidad importante.

Fuó indispensable en la simulación del reactor en estado transitorio, la utilización de la computadora como el instrumento esencial de trabajo proporcionando así un caudal de información que debió de ser analizado satisfactoriamente.

El reactor para producir óxido de etileno pertenece al circuito de síntesis que está localizado en la refinería de Pajaritos Edo. de Veracruz perteneciente a Petróleos Mexicanos.

## CAPITULO I

### PLANTEAMIENTO DEL MODELO

- 1.1 METODOS DE OBTENCION
- 1.2.1 ACCION DEL CATALIZADOR
- 1.2.2 ECUACIONES DE VELOCIDAD DE REACCION
- 1.3 DESCRIPCION DEL PROCESO
- 1.4 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR
  - 1.4.1 ESTADO NO ESTACIONARIO
- 1.5 BALANCE DE MATERIA
  - 1.5.1 ECUACION DE CONTINUIDAD
- 1.6 BALANCE DE ENERGIA
  - 1.6.1 TRANSFERENCIA DE CALOR DE LA MEZCLA REACCIONANTE
  - 1.6.2 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA
  - 1.6.3 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LOS TUBOS Y EN LA CORAZA
- 1.7 CONSIDERACIONES

## CAPITULO I

## PLANTEAMIENTO DEL MODELO

Toda actividad de estudio es el resultado de una secuencia de razonamientos, - que encaminados a proporcionar un resultado creador, están sólidamente fundamentados en conceptos cuyo valor principal consiste en el conocimiento de la - problemática planteada.

Es por lo tanto de suma importancia, obtener todo un conjunto de información - que nos permita proyectar la mecánica que rodea los fenómenos que se suscitan en la obtención de óxido de etileno, en este caso, y de esa manera poder plantear un modelo representativo que sea equivalente al que podamos encontrar en la naturaleza que nos rodea.

## 1.1 METODOS DE OBTENCION.

Los métodos de obtención del óxido de etileno, los podemos definir en dos principales procesos:

Uno de ellos consiste en la acción de un álcali en solución acuosa, existiendo la presencia de un halógeno sobre el etileno. Este proceso representa una forma de

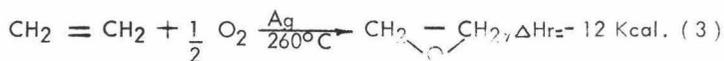
obtención de una variedad enorme de epóxidos y la reacción para el epoxieteno (óxido de etileno) se expresa como sigue:



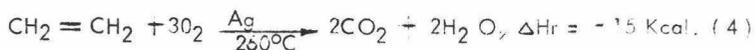
en donde  $\text{X}_2$  es un halógeno.

Sin embargo, el proceso de obtención a nivel industrial de óxido de etileno, es la oxidación catalítica directa sobre el etileno. Esta reacción se lleva a cabo --tratando este último con oxígeno en presencia de plata ( $\text{Ag}$ ) como elemento --catalizante.

Las temperaturas óptimas para la producción deseada, están entre los  $260^\circ$  y -- $290^\circ\text{C}$ ., en donde la reacción es una oxidación exotérmica, representándose por la siguiente ecuación química:



Es de mencionar que simultáneamente a la ecuación (3), se produce un rompimiento de la molécula de etileno ocasionando una segunda reacción:



Esta segunda reacción, altera sensiblemente el propósito de obtener un solo producto,

siendo de suma importancia el tratar de establecer las condiciones de proceso en las cuales sea óptima la producción del óxido de etileno.

Como factor primordial, se establece la necesidad de estudiar la acción del catalizador sobre el etileno, situación que permite el fenómeno químico, y que está íntimamente ligada con la realización de las dos reacciones en paralelo, mencionadas.

#### 1.2.1 ACCION DEL CATALIZADOR.

Existen varios mecanismos que tratan de explicar la acción que ejerce el catalizador para obtener los productos de las reacciones antes expuestas. Sin embargo se encuentra en la literatura una divergencia de opiniones las cuales no nos permiten identificar dichos mecanismos de reacción claramente.

TWIGG propone que la reacción solamente se efectúa por la acción exclusiva del oxígeno sobre el catalizador; en otras palabras, de la mezcla gaseosa solamente el oxígeno se ve adsorbido en la superficie del catalizador.

El etileno en presencia de un átomo de oxígeno químsorbido reacciona directamente para producir el óxido requerido.



Existe otro tipo de combinación cuando una molécula de etileno reacciona con dos átomos de oxígeno adsorbidos, de esta forma se rompe el enlace olefínico -

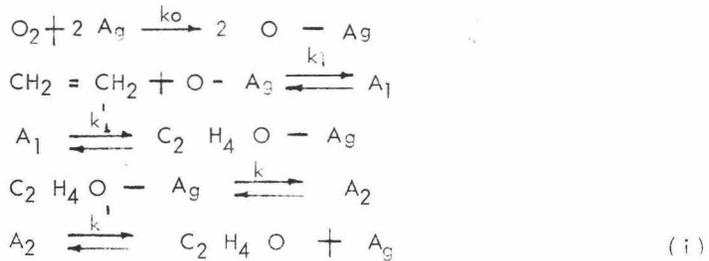
produciendo dos moles de formaldehído que posteriormente se oxidarán para darnos los productos secundarios.



ORZECZOWSKI Y MAC CORMACK tratando de dar una explicación genérica del fenómeno, formulan un mecanismo basándose en las siguientes premisas.

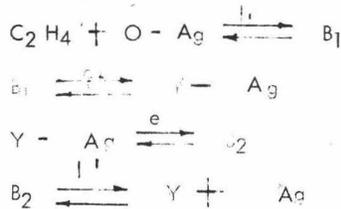
- El oxígeno es adsorbido por el catalizador.
- No existe en este paso oxígeno molecular.

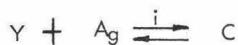
Las reacciones del mecanismo se mencionan a continuación:



Obteniéndose por este camino, el óxido de etileno.

Por otro lado, proponen para la reacción lateral:





obteniéndose así los productos secundarios.

Inicialmente sólo se tiene  $C_2H_4$  y oxígeno adsorbido ( $O - Ag$ ) existiendo - selectividad del primero por el segundo, para producir dos complejos activados el  $A_1$  y  $B_1$ .

El complejo  $A_1$ , sufre varias transformaciones pasando por  $C_2H_4O - Ag$  y  $A_2$ , descomponiéndose este último en óxido de etileno y plata que es recuperada para reiniciar el ciclo.

El complejo  $B_1$ , se transforma en  $Y - Ag$ , siendo  $Y$  un aldehído; pasos después - se forma el complejo  $C$  (pasando por el complejo  $B_2$ ) que se descompone en --- dióxido de carbono y agua.

Las letras  $k$ ,  $L$  e  $I$  son constantes de velocidad de reacción, que con los subíndi ces y los apóstrofes enmarcan cada paso intermedio respectivamente.

Sin embargo existen como antecedentes, los experimentos realizados por ----- KURILENKO y TEMKIN, en los cuales identifican el compuesto intermedio no -

como un aldehído, sino como alcohol vinílico.

Además ROGINSKII Y MARGOLIS marcaron el etileno con carbón radioactivo " $C^{14}$ " y encontraron que el 80% del  $CO_2$  formado se produce directamente del etileno sin pasar por óxido de etileno.

### 1.2.2 ECUACIONES DE VELOCIDAD DE REACCION.

En 1961, en la Universidad de Purdue y a manera de tesis doctoral, BUNTIN reporta el estudio que realizó acerca de las velocidades de reacción del sistema ya descrito, valiéndose de una planta piloto.

Para la ecuación (3) la velocidad de reacción está dada por la siguiente expresión:

$$r_1 = \frac{C_1 f_1 (T) P_E (Po_2)^{0.5} f (P)}{1 - K_E P_E} \quad (8)$$

En donde  $E = C_2 H_4$ .

Para la ecuación (4):

$$r_2 = \frac{C_2 f_2 (T) P_E (Po_2)^{0.5} f (P)}{(1 - K_E P_E) (1 - K_{O_2} Po_2^{0.5})} \quad (9)$$

A continuación se hace una relación de los parámetros existentes:

$$C_1 = 1.25 \times 10^{-3} \times 3.6 \times (7.6)^{1.5} \frac{\text{lb mol C}_2\text{H}_4\text{O}}{\text{hr} - \text{lb cat (atm)}^{1.5}}$$

$$C_2 = 2.34 \times 10^{-3} \times 3.6 \times (7.6)^{1.5} \frac{\text{lb mol CO}_2}{\text{hr} - \text{lb cat (atm)}^{1.5}}$$

$$f_1(T) = \exp - \frac{13600 \cdot 1.8}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{923} \right)$$

$$f_2(T) = \exp - \frac{15000 \cdot 1.8}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{923} \right)$$

$$f(P) = \frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} (P_{\text{CO}_2} + P_{\text{EO}})}$$

$$\text{EO} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$$

$P_i$  = Presión parcial del componente  $i$  (atm)

$K_E$  = Constante de equilibrio de adsorción para  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ( $0.0323 \times 760 \text{ atm.}^{-1}$ )

$K_{\text{O}_2}$  = Cte. Equil. Adsorción de  $\text{O}_2$  ( $0.0623 \times 7.60 \text{ atm.}^{-0.5}$ )

$K_{\text{H}_2\text{O}}$  = Cte. Equil. Adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0.0403 \times 760 \text{ atm.}^{-1}$ )

$H_{\text{CO}_2}$  = Cte. Equil. Adsorción de  $\text{CO}_2$  ( $0.0101 \times 760 \text{ atm.}^{-1}$ )

R = Constante general de los gases

T = Temperatura absoluta °R

La importancia del estudio de las velocidades de reacción, será trascendente en la formulación del modelo que servirá para simular el comportamiento transiente del reactor que es motivo de estudio.

### 1.3 DESCRIPCION DEL PROCESO.

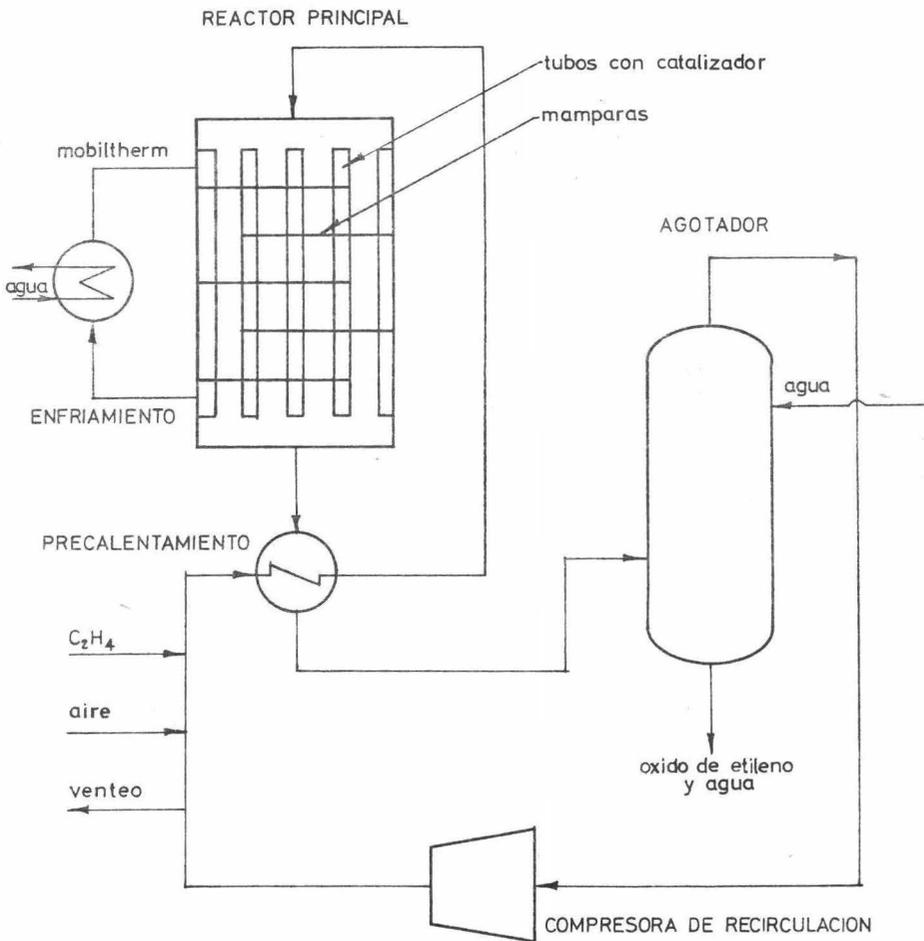
De acuerdo con la reacción, existen dos corrientes de alimentación, una de etileno y otra de aire, las cuales se mezclan con el gas de recirculación proveniente de la línea que mantiene en servicio una compresora.

A la entrada del reactor los gases son precalentados con los gases de salida del mismo, por medio de un cambiador de calor que está dispuesto para tal efecto.

El reactor es de lecho fijo y como la generalidad de ellos, consiste en tubos empacados con granalla de plata, como catalizador. ( El soporte es  $Al_2O_3$  ).

Los gases precalentados entran por la parte inferior del reactor, por el lado del envolvente circula aceite mobiltherm, que sirve como medio estabilizador de temperatura, lo cual se logra pasando éste en forma paralela al de flujo de los gases reaccionantes.

# CIRCUITO DE SINTESIS PARA PRODUCIR OXIDO DE ETILENO



— FIGURA ( 1 ) —

Los gases de salida del reactor, intercambian calor con los gases fríos de entrada al mismo, pasan posteriormente a un absorbedor en donde se elimina, con agua, aproximadamente el 99% de óxido de etileno.

Una vez realizada esta operación, los gases no absorbidos son pasados por la compresora de servicio, donde parte de estos gases se ventean, y la otra continúa fluyendo en el circuito de síntesis.

Para mayor detalle, se describe el esquema del circuito en la Fig. (1).

#### 1.4 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR.

Uno de los problemas más importantes en la Ingeniería Química es el poder abarcar un conjunto de fenómenos físicoquímicos y llevarlos al diseño de un equipo que aproveche, tecnológicamente, los principios de la Naturaleza.

Para realizar lo anterior, es preciso establecer los siguientes puntos:

- a) Conocimiento del fenómeno
- b) Establecer un modelo físico del mismo
- c) Formulación de un modelo matemático que sea representativo del punto antes expuesto.
- d) Encontrar la dinámica del modelo físico y poder expresarla matemáticamente.
- e) Conocer ampliamente las limitaciones del modelo.

Tomando en cuenta los incisos anteriores tendremos la posibilidad de poder realizar diferentes estudios y lograr crear diferentes condiciones de operación que resulten de interés práctico. En otras palabras, la simulación consiste en hacer un instrumento cuyo comportamiento reproduzca la situación real que podría prevalecer en el proceso establecido.

La simulación puede utilizarse tanto para fines de diseño como para optimizar el funcionamiento de un proceso o de un equipo.

El estudio del comportamiento del reactor del circuito de síntesis antes descrito, es con el fin de conocer más profundamente el proceso que se lleva a cabo mediante la simulación de condiciones no estacionarias.

Algunas limitaciones que encontramos son por ejemplo, que el reactor no es un equipo aislado, sino que está integrado a un proceso, teniendo forzosamente relaciones con los demás equipos.

De esta manera la simulación se considerará tomando en cuenta los puntos a continuación:

- a) Controlar las variables externas al reactor, es decir proporcionar los flujos de entrada tanto de los gases como el del medio de enfriamiento.

- b) Predecir el comportamiento de las variables que intervienen a lo largo del reactor.
- c) Realizar el estudio de su comportamiento dependiendo de estímulos fijados de antemano, durante un determinado tiempo y analizar las consecuencias a través del reactor incluyendo la salida.

Tomando en consideración lo anterior es preciso el planteamiento de ecuaciones basadas en la estructura del proceso y lograr de esa manera un modelo dinámico con el que sea posible estudiar y predecir su comportamiento en determinadas condiciones.

En el modelo que se formulará se han hecho las siguientes limitaciones:

- a) Los fluidos que intervienen en el sistema se tomarán prácticamente incompresibles.
- b) Se despreciará la caída de presión en el reactor, debido a que su  $\Delta P$  es baja en el estado permanente.
- c) No se considerará difusión axial ni radial en los tubos ni en la cámara.

#### 1.4.1 ESTADO NO ESTACIONARIO.

La variación de cierta propiedad de la materia con respecto al tiempo está definida como comportamiento transiente.

La simulación del transiente del reactor de óxido de etileno, estará basada en la

variación de las concentraciones de los componentes que entran en juego en la reacción, así como también las temperaturas del gas, de los tubos y la del medio de enfriamiento, con respecto a la distancia y al tiempo.

Para tal efecto, el modelo se formulará por medio de un balance de materia y de energía considerando la estructura del reactor. Esto nos permitirá conocer las alteraciones que se puedan presentar cuando el proceso no se realiza en forma continua y así proporcionar un estudio más realista del circuito de síntesis del óxido de etileno.

#### 1.5 BALANCE DE MATERIA.

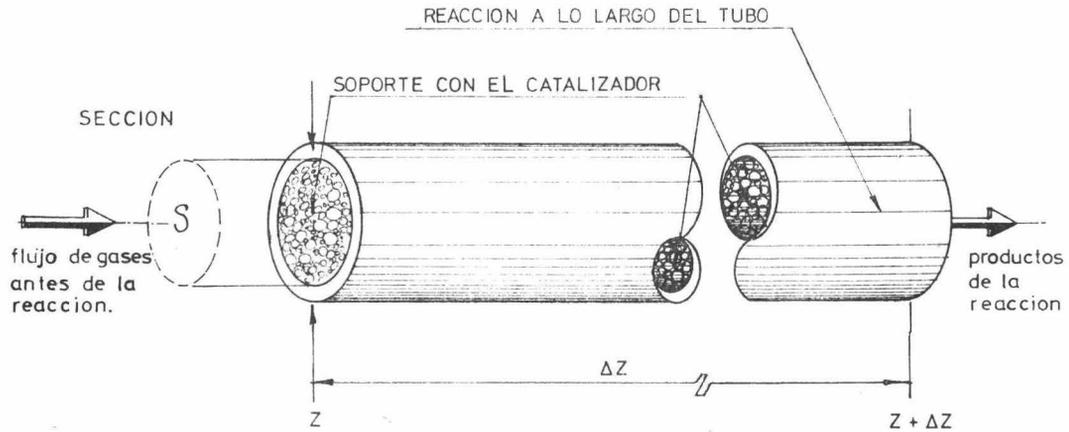
Supongamos una sección de los tubos del reactor, por el cual circula el fluido reaccionante de longitud  $\Delta Z$  y sección transversal  $S$ . Fig. (2).

El balance general de materia se establece de la forma siguiente:

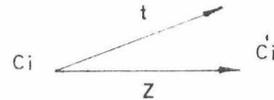
La acumulación de materia = Difusión debida al mecanismo de transferencia de masa + flujo del fluido debido a la energía mecánica + la generación de materia debida a la reacción química.

Para el inicio del ducto  $Z$  y terminación del mismo " $\Delta Z$ ". La variación de concentración  $C$  para uno de los componentes  $i$  será la siguiente:

# BOSQUEJO DE UN DUCTO DEL REACTOR



EL VALOR DE LAS CONCENTRACIONES VARIARA CON RESPECTO AL TIEMPO Y A LO LARGO DEL DUCTO.



— F I G U R A ( 2 ) —

ACUMULACIONENTRADA NETA POR DIFUSION

$$S \Delta Z \frac{\partial C_j}{\partial t} = S \left[ \left( -D_j \frac{\partial C_j}{\partial Z} \Big|_z \right) - \left( -D_j \frac{\partial C_j}{\partial Z} \Big|_{z+\Delta Z} \right) \right] +$$

ENTRADA NETA POR EL FLUIDOREACCION

$$\left( \phi_v C_j \Big|_z - \phi_v C_j \Big|_{z+\Delta Z} \right) + \left( \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{Lj} |\tau_{Ll}| \right) \cdot S \Delta Z \quad (10)$$

en donde  $v$  la velocidad de los gases.

Si  $S \Delta Z$  = volúmen del ducto.

Dividiendo la ecuación entre el volúmen:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{1}{\Delta Z} \left[ \left( -D_j \frac{\partial C_j}{\partial Z} \Big|_z \right) - \left( -D_j \frac{\partial C_j}{\partial Z} \Big|_{z+\Delta Z} \right) \right] + \frac{1}{S \Delta Z} \left( \phi_v C_j \Big|_z - \phi_v C_j \Big|_{z+\Delta Z} \right) + \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{Lj} |\tau_{Ll}| \quad (11)$$

Ahora tomando el límite cuando  $\Delta Z$  tiende a cero :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta \partial C_j}{\partial Z} \cdot \frac{1}{\Delta Z} \right) - \frac{1}{S} \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{\Delta(\phi_v C_j)}{\Delta Z} + \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{Lj} |\tau_{Ll}| \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial Z^2} - \frac{1}{S} \frac{\partial(\phi_v C_j)}{\partial Z} + \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{Lj} |\tau_{Ll}| \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - \frac{\partial(v C_j)}{\partial z} + \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lj} |\tau_l| \quad (14)$$

o sea:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - \left( v \frac{\partial C_j}{\partial z} + C_j \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lj} |\tau_l|$$

Y considerando las restricciones impuestas en el modelo, en donde la velocidad permanece constante, y no existe difusión axial.

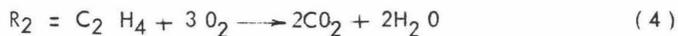
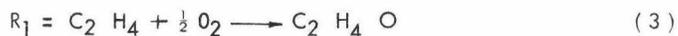
$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -v \frac{\partial C_j}{\partial z} + \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lj} |\tau_l| \quad (15)$$

Ecuación que servirá para representar el comportamiento de nuestro modelo.

$$\text{Si } \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lj} |\tau_l| = R_j \quad \text{... } j = 1, 2, 3, \dots, NC.$$

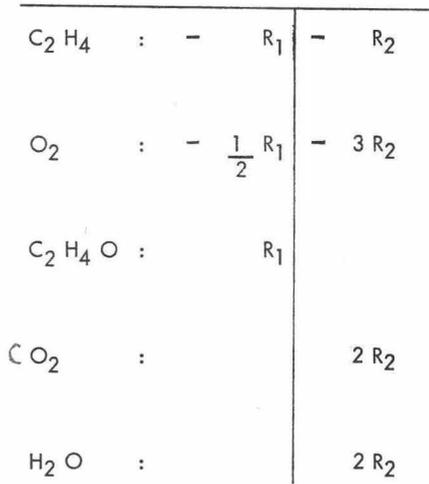
Para tal efecto falta evaluar  $R_j$ , pues entran en juego dos reacciones con 5 componentes entre reactivos y productos sin considerar al nitrógeno ( $N_2$ ) gas inerte en la reacción.

Siendo las reacciones:

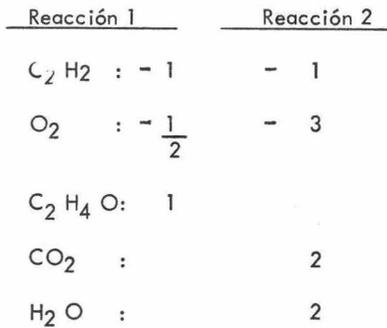


Las cuales deben de ser integradas en una sola expresión R.

Para tal efecto definimos  $\alpha_j$  como los coeficientes estequiométricos quedando representados para las reacciones (3) y (4) de la manera siguiente:



Quedando  $\alpha_j$  :



Tomando en consideración las dos reacciones y los seis diferentes componentes, se puede establecer en forma general:

$$R_j = \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lj} |\tau_l| = \sum_{l=1}^2 \alpha_{6l} |\tau_l| \quad j=1,2,3,\dots,NC \quad (16)$$

Siendo  $R_j$  las velocidades de reacción de cada una de las ecuaciones,  $j = 1, 2$ . NC es el número de componentes, que en este caso son seis.

### 1.5.1 ECUACION DE CONTINUIDAD.

Un caso especial del balance de materia es la variación de la propiedad densidad con respecto al tiempo esto queda establecido como el producto de la velocidad de cambio de dicha propiedad por la densidad de materia a lo largo del ducto en estudio,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial (v\rho)}{\partial z}$$

donde el signo menos indica la disminución de dicha propiedad.

Derivando la ecuación:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left[ v \frac{\partial \rho}{\partial z} + \rho \frac{\partial v}{\partial z} \right]$$

La velocidad dentro del ducto se ha visto, por el estudio el estado estable, que prácticamente es constante, quedando lo anterior de la siguiente manera.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - v \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Y como el fluido reaccionante se ha considerado incompresible, el cambio de densidad a lo largo del reactor será nula con respecto al tiempo, de tal manera

La ecuación tomada para el modelo será:

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad (17)$$

#### 1.6 BALANCE DE ENERGIA.

La reacción de la oxidación del etileno viene acompañada por una liberación de energía calórfica. Esta energía contribuye a que el fenómeno tenga que controlarse, debido a dos factores importantes.

- 1o. La producción de  $C_2H_4O$  por este proceso es una oxidación parcial, y si la temperatura no es la conveniente, el grado de conversión disminuye aumentando considerablemente la producción de  $CO_2$  y  $H_2O$  que son productos indeseables en la reacción, y que son el resultado de la oxidación total del etileno.
- 2o. La estabilidad termodinámica del reactor puede alterarse considerablemente ocasionando un estado de peligro para la planta.

El flujo de mobiltherm es uno de los factores más importantes de los servicios auxiliares que hay que supervisar, pues es el que mas asegura el control interno de la reacción como medio estabilizador.

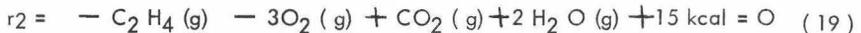
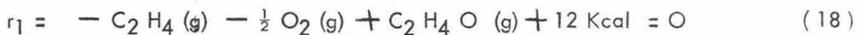
Cuando los gases entran, previamente calentados, al reactor se ven envueltos de inmediato, (debido a la presencia del catalizador en los tubos) de una secuela de reacciones manifestándose en el inicio de los tubos del reactor las principales áreas de liberación de energía.

Como esta generación de calor es considerable, en un tercio de la longitud total del reactor aproximadamente, existe una zona denominada "punto caliente" que es la temperatura interna más alta que se registra.

Esto se debe a que la transferencia de calor al medio enfriante es la misma a lo largo de los tubos, en cambio como ya se mencionó, la liberación de energía es mucho mayor al principio del lecho catalítico. Ya que la energía calorífica desprendida es grande, cada tubo debe de ser de sección pequeña, esto ocasiona que existan una cantidad grande de tubos, aumentando considerablemente el área de transferencia de calor, cediendo energía que es absorbida y así controlada -- con un flujo adecuado de aceite Mobiltherm.

#### 1.6.1 TRANSFERENCIA DE CALOR DE LA MEZCLA REACCIONANTE.

Cuando una reacción química va acompañada de una liberación de energía, se denomina reacción exotérmica. En la oxidación del etileno el sistema cede -- energía a sus alrededores; esto quiere decir que el contenido energético del -- óxido de etileno es menor que el de las sustancias reaccionantes.



La entalpía de reacción para el sistema está dado por la expresión siguiente:

$$R_j = \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_r)_j |R_j| \quad (20)$$

: NR = Número de reacciones, el signo (-) implica la liberación de energía.

La reacción química se lleva a cabo al pasar los gases a través del catalizador; transmitiéndose el calor del fluido al sólido; por lo tanto la velocidad de flujo en la interfase fluido-sólido dependerá del área del mismo sólido, y la diferencia de temperaturas será la existente, entre la temperatura del sólido y la del gas, misma que hará iniciarse la reacción.

#### 1.6.2 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA.

Teniendo la ecuación de flujo calorífico:

$$Q = h A \Delta T \quad (21)$$

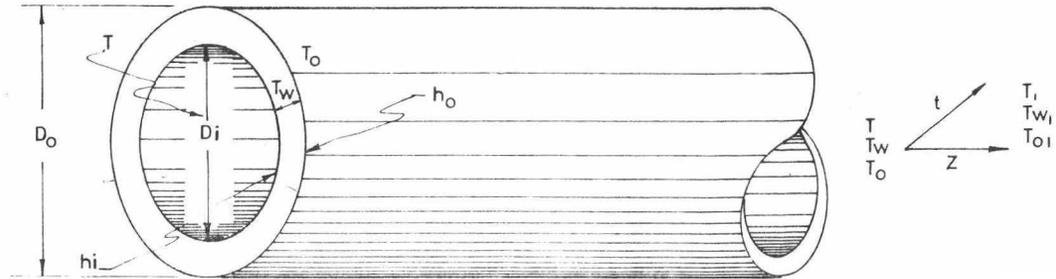
En la cual Q es el flujo de calor hacia el sólido en (Kcal /Hr), A el área -- característica,  $\Delta T$  la diferencia de temperatura y h el factor de proporcionalidad que se denomina coeficiente de transmisión de calor.

El valor de  $A = \pi DL$

D = diámetro interior, L = longitud del tubo.

Tomando esto en cuenta, decimos que  $\Delta T$  está dada por  $T - T_W$ , en donde T es la temperatura de los gases y  $T_W$  es la temperatura de la pared, y si definimos h por  $h_i$  que es el coeficiente de transmisión de calor por el lado interno de los tubos, la ecuación anterior queda expresada así:

DISTRIBUCION DE TEMPERATURAS EN LOS TUBOS CON VARIACION RESPECTO AL TIEMPO Y A LO LARGO DEL DUCTO.



FLUJO MOBILTHERM A  $T_o$

- $T$  = Temperatura de la mezcla reaccionante.
- $T_w$  = Temperatura de la pared.
- $T_o$  = Temperatura del mobiltherm.
- $h_i$  = coeficiente de transferencia interno.
- $h_o$  = coeficiente de transferencia externo.
- $D_i$  = Diametro interno.
- $D_o$  = Diametro externo.

$$Q = h_i (\pi D L) (T - T_w)$$

Si  $L = \Delta Z$

$$Q = h_i (\pi D) (T - T_w) \Delta Z \quad (22)$$

El valor de  $h_i$  está dado por la siguiente expresión:

$$h_i = 0.8 \frac{k}{dP} (\text{Rep})^{0.7} (\text{Pr})^{1/3} \quad (23)$$

y el valor de  $h_o$  que es el coeficiente de transferencia de la parte externa del tubo, por:

$$h_o = 0.36 \frac{k}{d_e} (\text{Res})^{0.55} (\text{Pr}_{RS})^{1/3} \quad (24)$$

relacionados  $h_i$  y  $h_o$  con el coeficiente total de transferencia  $U$  con la ecuación:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{E}{k} \frac{A_i}{A_m} + \frac{1}{h_o} \frac{A_i}{A_o} + r_s \quad (25)$$

en donde.

$r_s$  = Coeficiente de incrustación.

$k$  = Conductividad térmica en los tubos.

$E$  = Espesor de la pared del tubo.

$A_i$  = Area interna del tubo.

$A_o$  = Area externa del tubo.

$A_m$  = Medio logarítmico de  $A_i$  y  $A_o$ .

$\text{Rep} = \frac{D_i G}{\mu} = N$ , Reynolds de los gases.

$$\text{Res} = \frac{D_e G_s}{\mu_o} = \text{N. Reynolds del aceite.}$$

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu}{k} = \text{N. Prandtl interior.}$$

$$\text{Prs} = \frac{C_{p0} \mu_o}{k_o} = \text{N. Prandtl externo.}$$

El balance de energía debe relacionar la variación de energía con respecto al tiempo la conducción del calor, la energía liberada por la reacción y la variación de calor a lo largo de los ductos.

Lo anterior lo podemos relacionar con la siguiente función matemática según la figura (3).

$$\begin{aligned} S \Delta Z C_p \frac{d(\rho T)}{dt} &= -k S \left. \frac{\partial T}{\partial Z} \right|_Z - (-k) S \left. \frac{\partial T}{\partial Z} \right|_{Z+\Delta Z} + \\ S \left( v_o C_p T \Big|_Z - v_p C_p T \Big|_{Z+\Delta Z} \right) &- h_i \pi D_i (T - T_w) \Delta Z + \\ \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_R)_j |R_j| \cdot S \Delta Z &\quad (26) \end{aligned}$$

:  $D_i$  = diámetro interno,  $S$  = sección.

Si queremos generalizar para todo el reactor lo multiplicamos por el número de tubos, valor que sólo afecta a la conducción.

$$h_i \pi D_i (T - T_w) \Delta Z \cdot \text{NUMERO DE TUBOS} = h_i \pi D_i N T (T - T_w) \Delta Z$$

:  $NT$  = número de tubos.

Dividiendo la ecuación entre  $S \cdot \Delta Z$

$$C_p \frac{d(\rho T)}{dt} = -k \left( \left. \frac{\partial T}{\partial Z} \right|_{Z+\Delta Z} - \left. \frac{\partial T}{\partial Z} \right|_Z \right) \frac{1}{\Delta Z} - C_p \frac{\Delta(v\rho T)}{\Delta Z}$$

$$+ \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{Rj}) |R_j| - \frac{h_i \pi D_i \cdot NT}{S} (T - T_w) \quad (27)$$

tomando límites y derivando:

$$C_p \frac{d(\rho T)}{dt} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - C_p v \frac{\partial(\rho T)}{\partial z} + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{Rj}) |R_j| - (h_i \pi D_i NT/S)(T - T_w) \quad (28)$$

Desarrollando:

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + C_p T \frac{\partial \rho}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - C_p T \frac{\partial(v\rho)}{\partial z} - C_p v \rho \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{Rj}) |R_j| - \frac{h_i \pi D_i NT}{S} (T - T_w) \quad (29)$$

De donde se obtiene:

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + C_p T \frac{\partial \rho}{\partial t} + C_p T \frac{\partial(v\rho)}{\partial z} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v\rho C_p \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{Rj}) |R_j| - \frac{h_i \pi D_i NT}{S} (T - T_w) \quad (30)$$

Como es un fluido incompresible, entonces:

$$C_p T \frac{\partial \rho}{\partial t} + C_p T \frac{\partial(v\rho)}{\partial z} = 0$$

Reduciéndose la ecuación a:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = v\rho C_p \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{Rj}) |R_j| - \frac{h_i \pi D_i NT}{S} (T - T_w) \quad (31)$$

Y dividiendo la ecuación  $\div \rho C_p$ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{\rho C_p} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{Rj}) |R_j|$$

$$- \frac{h_i \pi D_i N T}{S \rho C_p} (T - T_w) \quad (32)$$

para que finalmente se reduzca según las proposiciones iniciales.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial Z} + \frac{1}{\rho C_p} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_R)_j |R_j| - \frac{h_i \pi D_i N T}{S \rho C_p} (T - T_w) \quad (33)$$

La anterior ecuación es la que resulta representativa para la mezcla reaccionante en el modelo físico para transmisión de calor en donde varía la temperatura  $T$  de los gases con respecto al tiempo y a la distancia con las propiedades físicas  $\rho$  densidad y  $C_p$  capacidad específica características de la mezcla mencionada.

### 1.6.3 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LOS TUBOS Y EN LA CORAZA.

La ecuación que nos representa la transferencia de energía calorífica en los tubos está sujeta al siguiente análisis:

Si definimos  $T_w$  como la temperatura en los tubos,  $S_w$  es el espesor,  $\rho_w$  y  $C_{pw}$ , la densidad y capacidad calorífica del material (acero al carbón) respectivamente tenemos:

$$N T S_w \Delta Z \rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = - S_w \left( k_w \frac{\partial T_w}{\partial Z} \Big|_Z - k_w \frac{\partial T_w}{\partial Z} \Big|_{Z+\Delta Z} \right) + h_i \pi D_i N T (T - T_w) \Delta Z - h_o \pi D_o N T (T_w - T_o) \Delta Z \quad (34)$$

en donde  $h_o$  = coeficiente de transmisión por el lado externo del tubo.

$D_o$  = Diámetro externo.

$T_o$  = Temperatura del aceite.

$$S_w = \frac{\pi}{4} (D_o^2 - D_i^2)$$

Dividiendo la ecuación entre  $NT \cdot \Delta Z$ , tomando límites, derivando y agrupando -  
términos quedará:

$$\rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = k_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + \frac{\pi}{S_w} \left[ h_i D_i (T - T_w) - h_o D_o (T_w - T_o) \right] \quad (35)$$

despejando  $\frac{\partial T_w}{\partial t}$  la ecuación queda:

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{1}{\rho_w C_{pw}} \left\{ k_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + \frac{\pi}{S_w} \left[ h_i D_i (T - T_w) - h_o D_o (T_w - T_o) \right] \right\} \quad (36)$$

si  $k_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} = 0$

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{\pi}{\rho_w C_{pw} S_w} \left[ h_i D_i (T - T_w) - h_o D_o (T_w - T_o) \right] \quad (37)$$

Ecuación representativa para la transmisión de energía calorífica en los tubos.

Resta tan sólo, considerar el balance de energía para el lado del envolvente, en  
donde fluye el mabiltherm con las siguientes características  $w_o$ ,  $C_{po}$ ,  $k_o$ ,  $\rho_o$  y  $S_o$

$$S_o \Delta Z \rho_o C_{po} \frac{\partial T_o}{\partial t} = \left[ -k_o \frac{\partial T_o}{\partial z} \Big|_z - \left( -k_o \frac{\partial T_o}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} \right) \right] S_o \\ + w_o C_{po} T \Big|_z - w_o C_{po} T \Big|_{z+\Delta z} + h_o \pi D_o N T (T_w - T_o) \Delta Z \quad (38)$$

dividiendo entre  $\Delta Z$  tomando límites, derivando y despejando  $\frac{\partial T_o}{\partial t}$  obtenemos:

$$\frac{\partial T_o}{\partial t} = \frac{k_o}{\rho_o C_{po}} \frac{\partial^2 T_o}{\partial z^2} - \frac{G_o}{\rho_o} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{h_o \pi D_o N T}{\rho_o C_{po} S_o} (T_w - T_o) \quad (39)$$

$G_o = \frac{w_o}{S_o} =$  masa velocidad

Eliminando  $\frac{k_o}{\rho_o C_{po}} \frac{\partial^2 T_o}{\partial z^2}$  y simplificando  $\frac{G_o}{\rho_o}$  como la velocidad  $v_o$   
del aceite.

$$\frac{\partial T_0}{\partial t} = -v_0 \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{h_0 \pi D_0 NT}{\rho_0 C_{p_0} S_0} - (T_w - T_0) \quad (40)$$

$$\text{siendo } S_0 = \frac{\pi}{4} \left[ (\text{Diámetro interno de la coraza})^2 - \text{fact. NT } D_0^2 \right]$$

fact = es un factor del espaciamiento de los baffles.

La ecuación anterior es la representante en nuestro modelo, de la variación de temperatura del medio estabilizador con respecto al tiempo.

### 1.7 CONSIDERACIONES.

Si consideramos para los  $j$  componentes de la reacción en el balance de materia la siguiente terminología; A  $\hat{=}$  C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> O, B  $\hat{=}$  CO<sub>2</sub>, C  $\hat{=}$  H<sub>2</sub>O, --  
D  $\hat{=}$  O<sub>2</sub>, E  $\hat{=}$  C<sub>2</sub> H<sub>4</sub>, F  $\hat{=}$  N<sub>2</sub>.

Así para la simulación del modelo estableceremos las ecuaciones de variación de la concentración de todos los componentes con respecto al tiempo y a la distancia en el reactor.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v \frac{\partial C_A}{\partial z} = \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lA} |r_{l1}| \quad (41)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + v \frac{\partial C_B}{\partial z} = \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lB} |r_{l1}| \quad (42)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} + v \frac{\partial C_C}{\partial z} = \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lC} |r_{l1}| \quad (43)$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} + v \frac{\partial C_D}{\partial z} = \sum_{l=1}^{NR} \alpha_{lD} |r_{l1}| \quad (44)$$

$$\frac{\partial C_E}{\partial t} + v \frac{\partial C_E}{\partial z} = \sum_{L=1}^{NR} \alpha_{LE} |T_L| \quad (45)$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} + v \frac{\partial C_F}{\partial z} = 0 \quad (46)$$

Todas estas ecuaciones varían simultáneamente estableciendo un sistema de seis variables con respecto al tiempo y a la distancia.

Por otro lado si simplificamos para las temperaturas los siguientes términos de las ecuaciones (33), (37), (40) se tendrá:

$$R_j = \frac{1}{\rho C_p} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_R)_j |R_j|$$

$$\alpha = \frac{h_i \pi D_i N T}{S \rho C_p}$$

$$\beta = \frac{h_i \pi D_i}{S_w \rho_w C_{pw}}$$

$$\delta = \frac{h_o D_o \pi}{S_w \rho_w C_{pw}}$$

$$\phi = \frac{h_o \pi D_o N T}{S_o \rho_o C_{po}}$$

Establezcamos el siguiente sistema de ecuaciones para el balance térmico:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial z} + R_j - \alpha (T - T_w) \quad (47)$$

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \beta (T - T_w) - \delta (T_w - T_o) \quad (48)$$

$$\frac{\partial T_o}{\partial t} = -v_o \frac{\partial T_o}{\partial z} + \phi (T_w - T_o) \quad (49)$$

Tanto para el primer conjunto de ecuaciones de concentración como para el sistema de temperaturas es necesario encontrar la solución representante del modelo y que se desarrollará en el siguiente capítulo.

## CAPITULO II

### DESARROLLO MATEMATICO

- 2.1 METODOS DE INTEGRACION
- 2.2 COLOCACION COMO UN METODO DE ANALISIS
- 2.3 METODO DE COLOCACION ORTOGONAL
- 2.4 CONDICION DE ORTOGONALIDAD Y POLINOMIOS  
DE LEGENDRE.
- 2.5 RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE VARIACION  
PROPUESTAS.

## CAPITULO II

## DESARROLLO MATEMATICO

La solución de un modelo de variación goza de una importancia trascendente en la formulación de un método matemático que encamine al mejor resultado posible.

## 2.1 METODOS DE INTEGRACION.

Existe un número considerable de métodos de integración de ecuaciones diferenciales parciales los cuales la mayor parte de éstos se pueden enmarcar en dos grupos principales:

- 1.- Diferencias Finitas.
- 2.- Residuos Ponderados.

Dentro del primer grupo, existe una variedad de métodos que son ampliamente utilizados en la solución de diversos problemas de ingeniería y podemos decir en general, que diferencias finitas como procedimiento consiste en la interpolación de la solución de puntos previamente conocidos. Cuando la complejidad de la función es palpable, la interpolación se logra utilizando polinomios de bajo grado haciendo que la derivada de éstos en el punto escogido, sea de una función continua.

La región de trabajo para la interpolación está en los rangos sucesivos de  $X_i$  a  $X_i + \Delta X$ .

En los métodos de residuos ponderados se utiliza en contraste con los métodos anteriores un solo polinomio de grado superior que abarque el rango de estudio de  $X_1 \leq X \leq X_N$ , siendo modificado después para cumplir condiciones de frontera, además siendo necesarios puntos de colocación dentro del intervalo para la función que lo describe.

Este tipo de soluciones fueron utilizados en 1923 por los holandeses BIENZENO Y KOCH para la solución de problemas de estabilidad mecánica. Sin embargo anteriormente se desarrollaron este tipo de métodos de aproximación con ligeras variantes por el ruso GALERKIN en 1915 y posteriormente en 1921 por los alemanes VON KARMAN Y POHLHAUSEN independientemente.

Otra variante de residuos ponderados fue aplicada por primera vez por SLATER en 1934 en la solución de un modelo de niveles de energía en los metales. A este método se le denominó método de colocación.

Posteriormente a estos trabajos hubo nuevas aplicaciones e innovaciones presentadas por FINLAYSON 1966, VILLADSEN 1970, FERGUSON 1971.

Los métodos de residuos ponderados pueden ser enmarcados de la siguiente manera:

- a) Método de GALERKIN.
- b) Método integral de VON KARMAN - POHLHAUSEN.
- c) Método de colocación.

## 2.2 COLOCACION COMO UN METODO DE ANALISIS.

El método de colocación es un medio de obtener una solución aproximada a una ecuación diferencial. Este método es particularmente usado para ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales y ecuaciones diferenciales parciales parabólicas. Brevemente el método requiere la solución aproximada que satisface la ecuación diferencial exactamente en algunos puntos selectos (puntos de colocación) dentro del dominio de la variable ó variables independientes. Cuando esos puntos son escogidos como las raíces de un polinomio ortogonal apropiado, el método es referido como colocación ortogonal. Se ha asumido que la solución aproximada tiene la forma de una combinación lineal de funciones, y esas son referidas como funciones expansionadas. Para una simple ecuación diferencial ordinaria en la que para su resolución se use el método de colocación, se debe escoger las funciones expansionadas (polinomio) y los puntos de colocación.

La exactitud puede ser estimada por el incremento de puntos y notando cualquier cambio en la solución aproximada. Uno no deberá aceptar una solución aproximada dudosa.

Evidentemente el método de colocación ortogonal es una mejora substancial sobre el método de colocación simple. Este método de colocación ortogonal transforma una ecuación diferencial ordinaria en un sistema de  $n$  ecuaciones algebraicas, donde  $n$  es el número de puntos de colocación. Este sistema de ecuaciones puede ser escrito con los valores de una solución aproximada en los ---

puntos de colocación como las cantidades no conocidas.

Cuando el método de colocación ortogonal es aplicado a ecuaciones diferenciales parciales parabólicas no lineales de la forma  $U_t = f(U_{xx}, U_x, U, X, t)$ , se obtiene un sistema de  $n$  ecuaciones diferenciales ordinarias de 1er. orden con el tiempo como la variable independiente. Este sistema puede ser integrado usando una de las técnicas familiares: Un método de RUNGE-KUTTA ó un método predictor-corrector, ó también el método de EULER.

El método de colocación ortogonal es aplicado a los balances transientes de masa y energía descritos de reacciones químicas NO — isotérmicas. Estas aplicaciones indican que los tiempos de computación resultantes son de  $\frac{1}{4}$  a  $\frac{1}{40}$  para el tiempo requerido por un método explícito de diferencias finitas. La facilidad de aplicación del método de colocación ortogonal, la exactitud estimada, y el reducido tiempo de computación indica que el método tiene un alto potencial como una herramienta para los análisis numéricos de tales ecuaciones.

### 2.3 METODO DE COLÓCACION ORTOGONAL.

Es necesario evaluar las posibilidades de los diferentes grupos de integración mencionados, pues es de gran importancia la utilización de un método confiable cuya complejidad no sea determinante y cuya programación y tiempo de cómputo sean más compactas y rápidas respectivamente, con lo cual se logrará una recuperación notable en la inversión de Ingeniería y de Investigación Aplicada.

En base a lo anterior se tomó la decisión de utilizar el método de colocación ortogonal por las siguientes razones ya antes mencionadas:

- 1.- Una mayor facilidad de resolución de ecuaciones diferenciales.
- 2.- Gran velocidad de computo.
- 3.- Una programación del modelo para computadora mas reducido y sencillo.

Este método se considera de gran utilidad para la resolución de problemas en Ingeniería Química.

Para la resolución de las ecuaciones diferenciales parciales o parabólicas que describen el comportamiento del reactor mencionado en el capítulo anterior, utilizamos este método (colocación ortogonal), el cual consiste primordialmente en la proposición de una función de prueba como solución de estas ecuaciones, faltando por determinar ciertos valores constantes de esta función para que se ajuste completamente a la solución real de las ecuaciones del sistema.

Estas funciones de prueba pueden ser polinomios como los de LAGUERRE, GEGENBAUER, JACOBI, HERMITE, CHEVYSHEV, LEGENDRE, los cuales son polinomios ortogonales.

Al proponer la función de prueba como solución en las ecuaciones se formará un residuo el cual se verá forzado a ser cero por medio de un coeficiente  $W_j$  que es una función de peso.

En este método los puntos de colocación serán las raíces del polinomio ortogonal, siendo a su vez estos puntos, posiciones a lo largo del reactor, cuya longitud -- haciéndola adimensional va de cero a uno. A consecuencia de este proceso de -- sustitución de la función de prueba en la serie de las ecuaciones diferenciales parciales (de variación) del reactor, ya planteadas en el capítulo anterior, se tendrá un sistema de ecuaciones matriciales, que representarán la evaluación -- en cada punto de colocación a lo largo del reactor, y cuyas incógnitas serán -- los coeficientes de ajuste con la solución real.

Del sistema original de ecuaciones diferenciales parciales (variación de tiempo y longitud), al aplicar el método procede una integración, quedando ecuaciones diferenciales totales, siendo éstas últimas resueltas con el método de ---- (EULER).

#### 2.4 CONDICION DE ORTOGONALIDAD Y POLINOMIOS DE LEGENDRE.

Una de las propiedades de un conjunto de vectores es su Dependencia.

Se dice que el conjunto de vectores  $X_1, X_2, \dots, X_n$  ., son linealmente dependientes, si existe el conjunto de escalares  $t_1, t_2 \dots t_n$  no todos ellos igual a -- cero,tales que:

$$t_1 X_1 + t_2 X_2 + \dots + t_n X_n = (0)$$

∴ (0) es el vector cero.

Si ese conjunto no existe, los vectores son linealmente INDEPENDIENTES.

Por ejemplo, sean  $X_1 = \begin{pmatrix} 3 \\ 3 \end{pmatrix}$   $X_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$  entonces

$$t_1 \begin{pmatrix} 3 \\ 3 \end{pmatrix} + t_2 \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

$t_1$  y  $t_2$  tendrán que valer ambos cero, por lo tanto son INDEPENDIENTES,

si multiplicamos

$$X_1 \cdot X_2 = 0$$

se definirá la Ortogonalidad cuando dos vectores independientes  $X_i$  y  $X_j$  multiplicados entre si den cero.

$$X_i \cdot X_j = 0 \quad ; \quad i \neq j$$

Sea el vector  $X$  como un polinomio  $P_m(x)$  siendo éste una combinación de elementos  $x$  elevados a un exponente, y " $m$ " la potencia de grado mayor de éstos, estableceremos:

$$X = P_m(X) = \sum_{j=0}^m C_j X^j$$

Si definimos los coeficientes  $C_j$  de tal forma que la integral del producto de  $P_m(X) \cdot P_n(X)$  donde  $n = m - 1$ , y multiplicada por una función de peso  $W(X)$  en determinados límites, sea igual a cero:

$$\int_a^b W(X) P_m(X) P_n(X) dx = 0$$

Se habrá cumplido la condición de ortogonalidad.

Los polinomios de LEGENDRE gozan de esta condición y pueden ser obtenidos por medio de la fórmula de RODRIGUEZ:

POLINOMIOS DE LEGENDRE

$P_i$	$x^0$	$x^1$	$x^2$	$x^3$	$x^4$	$x^5$	$x^6$	$x^7$	$x^8$	$x^9$	$x^{10}$
$P_0$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$P_1$	-1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$P_2$	1	-6	6	0	0	0	0	0	0	0	0
$P_3$	-1	12	-30	20	0	0	0	0	0	0	0
$P_4$	1	-20	90	-140	70	0	0	0	0	0	0
$P_5$	-1	30	-210	560	-630	252	0	0	0	0	0
$P_6$	1	-42	420	-1680	3150	-2772	924	0	0	0	0
$P_7$	-1	56	-756	4200	-11550	16632	-12012	3432	0	0	0
$P_8$	1	-72	1260	-9240	34650	-72072	84084	-51480	12870	0	0
$P_9$	-1	90	-1980	18480	-90090	252252	-420420	411840	-218790	48620	0
$P_{10}$	1	-110	2970	-34320	210210	-756756	16801680	-2333760	1969110	-923780	184756

TABLA (1)

$$P_n(X) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (X^2 - 1)^n$$

o bien por la relación de recurrencia.

$$(n-1) P_{n-1}(X) - (2n-1)X P_n(X) + n P_{n-1}(X) = 0$$

Los polinomios de LEGENDRE se enlistan en la tabla No. (1).

Los límites de integración varían de  $-1$  a  $1$  teniendo una función de peso

$W(X) = 1$ , por lo tanto la condición de ortogonalidad para este tipo de polinomios es la siguiente:

$$\int_{-1}^1 P_m(X) P_n(X) dx = 0; \text{ para } n \neq m$$

para  $n = m$  no se cumple la condición anterior y

$$\int_{-1}^1 P_m(X) P_n(X) dx = \frac{2}{2n-1}$$

Por la facilidad de considerar esta función de peso  $W(X)$  igual a  $1$  y por poder abarcar los límites de  $0$  a  $1$ , se escogieron los polinomios de LEGENDRE como parte esencial de la función de prueba en la solución del modelo antes formulado, quedando finalmente:

$$\int_0^1 P_m(x) P_n(x) dx = 0 \quad (50)$$

cuando  $w(x) = 1$

## 2.5 RESOLUCION DE LAS ECUACIONES DE VARIACION PROPUESTAS.

En la presente sección se procederá a resolver las ecuaciones de variación por el método de COLOCACION ORTOGONAL.

Las ecuaciones de variación de concentración pueden ser representadas de la forma general:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + v \frac{\partial C_j}{\partial x} = \sum_{L=1}^{NR} \alpha_{Lj} |\tau_L| \quad \begin{array}{l} X = Z \text{ que es la distancia} \\ NR = \text{num. de reacciones} \\ \text{donde } j \text{ es el número de componentes} \end{array} \quad (51)$$

Considerando la anterior expresión como un sistema de  $j$  ecuaciones, se iniciará la solución tomando en consideración los puntos siguientes:

1o. Proposición de la función de prueba.

$$C_j(x, t) = C_j(0, t) + x \sum_{i=1}^N a_i^j P_{i-1}(x) \quad (52)$$

en donde  $P_{i-1}(x)$  son los polinomios de LEGENDRE y  $a_i^j$  son coeficientes que serán determinados posteriormente.

2o. Derivación de la función de prueba con respecto a la distancia  $x$  y el tiempo  $t$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_j}{\partial t} &= \frac{\partial C_j^0}{\partial t} + x \sum_{i=1}^N P_{i-1} \frac{da_i^j}{dt} \\ \frac{\partial C_j}{\partial x} &= \sum_{i=1}^N a_i^j \frac{d(x, P_{i-1})}{dx} \end{aligned}$$

3o. Sustitución de las derivadas en la ecuación original. (51)

$$\frac{dC_j^0}{dt} + x \sum_{i=1}^N P_{i-1} \frac{da_i^j}{dt} + v \sum_{i=1}^N a_i^j \frac{d(x, P_{i-1})}{dx} = R_j \quad (53)$$

$$\text{si } R_j = \sum_{L=1}^{NR} \alpha_{Lj} |\tau_L| \quad j = 1, 2, 3, \dots, NC$$

4o. Aplicación de los  $N$  puntos de colocación en la ecuación (53)

$$x_k \sum_{i=1}^N P_{i-1}(x_k) \frac{da_k^j}{dt} + v \sum_{i=1}^N a_k^j \frac{d(x_i P_{i-1})_k}{dx} = R_j(x_k) - \frac{dC_j^0}{dt} \quad (54)$$

Siendo  $k$  los puntos de colocación

$i$  índice de la suma correspondiente en los polinomios.

$j$  número de componentes.

En donde se asume que si:

$$\nabla v = 0 \Rightarrow v = \text{constante}$$

El sistema anterior se ha reducido a un conjunto de ecuaciones ordinarias, las cuales pueden ser expresadas en su forma matricial de la siguiente manera:

$$\bar{A} \frac{d\bar{A}_k}{dt} + v \bar{B} \bar{A}_k = \bar{U}_j \quad ; j = 1, 2, 3, \dots, 6 \quad (55)$$

en donde  $\bar{U}_j = R_j - \frac{dC_j^0}{dt}$

Obteniéndose un sistema de 6 ecuaciones matriciales independientes.

Esta expresión se puede representar en la forma desarrollada.

$$\left| x_k P_{i-1}(x_k) \right|_j \frac{d}{dt} \left| a_k^j \right| + v \left| d(x_i P_{i-1}) \right|_j \left| a_k^j \right| = \left| U_k^j \right|$$

En donde la matriz  $\bar{A}$  es un arreglo  $N \times N \times j$  tomando la siguiente configuración:

$$\left| \begin{array}{cccc} x_1 P_0(x_1) & \dots & x_1 P_{N-1}(x_1) & \\ \vdots & & \vdots & \\ x_N P_0(x_N) & \dots & x_N P_{N-1}(x_N) & \end{array} \right|_j \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, 3, \dots, N \\ k = 1, 2, 3, \dots, N \\ j = 1, 2, 3, \dots, 6 \end{array}$$

Para la matriz  $\overline{\overline{B}}$  quedará entonces:

$$\frac{d}{dx} \begin{vmatrix} x_1 P_0(x_1) & \dots & x_1 P_{N-1}(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ x_N P_0(x_N) & \dots & x_N P_{N-1}(x_N) \end{vmatrix} \begin{matrix} i = 1, 2, 3, \dots N \\ k = 1, 2, 3, \dots N \\ j = 1, 2, 3, \dots 6 \end{matrix}$$

$\overline{\overline{A}}_k^i$  es el vector columna:

$$\overline{\overline{A}}_k^i = \left| a_1^i, a_2^i, \dots, a_N^i \right| \text{ donde } i = 1, 2, \dots 6 \text{ y } k = 1, 2, 3, \dots N$$

$\overline{\overline{U}}_k^j$  es otro vector con características semejantes.

de tal manera que:

$$\overline{\overline{U}}_k^j = \left| R_k^j(x_k) - \frac{dC^0}{dt} i \right| \text{ donde } i = 1, 2, \dots 6 \text{ y } k = 1, 2, 3, \dots N$$

El índice  $j$  indica que los vectores  $\overline{\overline{A}}_k^i$  y  $\overline{\overline{U}}_k^j$  son ó vectores que corresponden a cada uno de los componentes.

La ecuación (55) es posible integrarla aplicando el método de EULER, lo cual se verá desarrollado dando intervalos de tiempo  $\Delta t$  e incrementos de  $a_j^m \rightarrow a_j^{m+1}$  en la derivada correspondiente.

$$\begin{aligned} \overline{\overline{A}} \left( \frac{a_j^{m+1} - a_j^m}{\Delta t} \right) + v \overline{\overline{B}} a_j^m &= \overline{\overline{U}}_j \\ \overline{\overline{A}} \left( \frac{a_j^{m+1} - a_j^m}{\Delta t} \right) &= -v \overline{\overline{B}} a_j^m + \overline{\overline{U}}_j \\ \overline{\overline{A}} (a_j^{m+1} - a_j^m) &= (-v \overline{\overline{B}} a_j^m + \overline{\overline{U}}_j) \Delta t \\ a_j^{m+1} &= \overline{\overline{A}}^{-1} [(-v \overline{\overline{B}} a_j^m + \overline{\overline{U}}_j) \Delta t] + a_j^m \end{aligned} \quad (57)$$

Con estos puntos es necesario dar un valor inicial al coeficiente  $a_i^m$ , lo cual es posible a partir de la función de prueba además de considerar las condiciones - iniciales del proceso.

En los  $N$  puntos de colocación tenemos:

$$C_j(x_k, t) = C_j^0(t) + x_k \sum_{i=1}^N a_k^i P_{i-1}(x_k) \quad (58)$$

ó sea en otros términos:

$$\begin{vmatrix} C_j(x_k, t) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_j^0(t) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x_k P_{i-1}(x_k) \dots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_k^i \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{vmatrix}$$

despejando  $a_k^i$  queda:

$$a_k^i = \bar{A}^{-1} \left[ C_j(x_k, t) - C_j^0(t) \right] \quad (59)$$

este último vector servirá para sustituirlo en la ecuación (57).

Lo anterior se explica en la secuencia siguiente:

función de prueba en condiciones iniciales ,  $a_i^m \xrightarrow{\hspace{2cm}}$   
 EULER  $\rightarrow a_i^{m+1} \rightarrow$  sustitución en la función de prueba  $\rightarrow C_k^i(x_k, t)$

El término de  $C_k^i(x_k, t)$  es el valor que asume la concentración a lo largo del reactor para un incremento de tiempo dado.

En otras palabras el término anterior es el valor de la concentración para cualquier componente  $j$  en todos los puntos del reactor en un instante determinado de tiempo.

Nos interesa ahora el desarrollo por este método, de las ecuaciones representativas de la variación de las temperaturas con respecto al tiempo a lo largo del reactor.

Recordemos las ecuaciones (33), (37) y (40) expuestas en el capítulo anterior.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{\rho C_p} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_R)_j |R_j| - \frac{h_i \pi D_i NT}{S \rho C_p} (T - T_w) \quad (33)$$

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{\pi}{S_w \rho_w C_{pw}} \left[ h_i D_i (T - T_w) - h_o D_o (T_w - T_o) \right] \quad (37)$$

$$\frac{\partial T_o}{\partial t} = -v_o \frac{\partial T_o}{\partial x} + \frac{h_o \pi D_o NT}{S_o \rho_o C_{po}} (T_w - T_o) \quad \therefore x=Z \quad (40)$$

1o. Se iniciará con la proposición de la función de prueba:

$$T(x, t) = T(0, t) + x \sum_{i=1}^N b(t) P_{i-1}(x) \quad (60)$$

en donde  $b(t)$  son los coeficientes que ajustan la función de prueba a la solución de las ecuaciones de variación y  $P_{i-1}(x)$  son los polinomios de LEGENDRE.

2o. Derivación de la función de prueba con respecto a la distancia  $x$  y al tiempo  $t$ .

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T_o}{\partial t} + x \sum_{i=1}^N \frac{db}{dt} P_{i-1}(x)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \sum_{i=1}^N b \frac{d(x_i P_{i-1}(x))}{dx}$$

3o. Sustitución de las derivadas en la ecuación (33)

$$\frac{dT^{\circ}}{dt} + X \sum_{i=1}^N \frac{db}{dt} P_{i-1}(x) = -\gamma \sum_{i=1}^N b \frac{d(x, P_{i-1}(x))}{dx} + \frac{1}{\rho C_p} \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_{Rj}) |R_j| - \frac{h_i \pi D_i N T}{S \rho C_p} \left[ (T(0,t) + X \sum_{i=1}^N b P_{i-1}) - (T_w(0,t) + X \sum_{i=1}^N b_w P_{i-1}) \right] \quad (61)$$

4o. Recordando la simplificación de la sección del capítulo anterior en donde se obtuvo  $\alpha, \beta, \gamma$  y  $\phi$ . se sustituirá el valor de las derivadas en las ecuaciones (37), (40) e introducirá los puntos de colocación  $k$  para que quede:

$$X_R \sum_{i=1}^N \frac{db^k}{dt} P_{i-1}(x_k) = -\gamma \sum_{i=1}^N b^k \frac{d(x_k, P_{i-1}(x_k))}{dx} + R_j - \alpha \left[ (T(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N b^k P_{i-1}(x_k)) - (T_w(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N b_w^k P_{i-1}(x_k)) \right] - \frac{dT^{\circ}}{dt} \Big|_k$$

agrupando términos:

$$X_R \sum_{i=1}^N \frac{db^k}{dt} P_{i-1}(x_k) = -\gamma \sum_{i=1}^N b^k \frac{d(x_k, P_{i-1}(x_k))}{dx} + R_j - \alpha \left[ T(0,t) - T_w(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N (b^k - b_w^k) P_{i-1}(x_k) \right] - \frac{dT^{\circ}}{dt} \Big|_k \quad (62)$$

para  $T_w$ :

$$X_R \sum_{i=1}^N \frac{db_w^k}{dt} P_{i-1}(x_k) = \beta \left[ (T(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N b^k P_{i-1}(x_k)) - (T_w(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N b_w^k P_{i-1}(x_k)) \right] - \gamma \left[ (T_w(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N b_w^k P_{i-1}(x_k)) - (T_0(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N b_0^k P_{i-1}(x_k)) \right] - \frac{dT_w^{\circ}}{dt} \Big|_k$$

agrupando términos:

$$X_R \sum_{i=1}^N \frac{db_w^k}{dt} P_{i-1}(x_k) = \beta (T(0,t) - T_w(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N (b^k - b_w^k) P_{i-1}(x_k)) - \gamma (T_w(0,t) - T_0(0,t) + X_R \sum_{i=1}^N (b_w^k - b_0^k) P_{i-1}(x_k)) - \frac{dT_w^{\circ}}{dt} \Big|_k \quad (63)$$

y finalmente para  $T_0$ :

$$x_k \sum_{i=1}^N \frac{db_o^k}{dt} P_{i-1}(x_k) = -\gamma_0 \sum_{i=1}^N b_o^k \frac{d(x_k P_{i-1}(x_k))}{dx} + \phi \left[ (T_w(0,t) - T_0(0,t)) + x_k \sum_{i=1}^N (b_w^k - b_o^k) P_{i-1}(x_k) \right] - \left. \frac{dT_0}{dt} \right|_k \quad (64)$$

Las ecuaciones (62), (63) y (64) son pertenecientes a un sistema de expresiones en donde  $T$ ,  $T_w$  y  $T_0$  entran en juego simultaneamente originando la necesidad de representar la forma matricial de las ecuaciones diferenciales ordinarias obtenidas:

$$\begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc}
 x_k P_{i-1}(x_k) \dots & 0 & 0 \\
 \vdots & & \\
 0 & x_k P_{i-1}(x_k) \dots & 0 \\
 \vdots & & \\
 0 & 0 & x_k P_{i-1}(x_k) \dots \\
 \vdots & & 
 \end{array} \right| \frac{d}{dt} \left| \begin{array}{c}
 b^k \\
 \vdots \\
 b_w^k \\
 \vdots \\
 b_o^k \\
 \vdots
 \end{array} \right| =
 \end{array}$$
  

$$\left| \begin{array}{ccc}
 -\gamma \frac{d(x_k P_{i-1}(x_k))}{dx} & \alpha x_k P_{i-1}(x_k) \dots & 0 \\
 -\alpha x_k P_{i-1}(x_k) \dots & \vdots & \\
 \vdots & & \\
 \beta x_k P_{i-1}(x_k) \dots & -(\beta + \gamma)(x_k P_{i-1}(x_k)) \dots & \gamma x_k P_{i-1}(x_k) - \gamma_0 \dots \\
 \vdots & \vdots & \\
 0 & \phi x_k P_{i-1}(x_k) \dots & -\gamma_0 \frac{d(x_k P_{i-1}(x_k))}{dx} \\
 & \vdots & -\phi x_k P_{i-1}(x_k) \dots
 \end{array} \right| *$$

y finalmente para  $T_0$ :

$$x_R \sum_{i=1}^N \frac{db_0^R}{dt} P_{i-1}(x_R) = -\gamma_0 \sum_{i=1}^N b_0^R \frac{d(x_{iR} P_{i-1}(x_R))}{dx} + \phi \left[ (T_w(0,t) - T_0(0,t)) + x_R \sum_{i=1}^N (b_w^R - b_0^R) P_{i-1}(x_R) \right] - \left. \frac{dT_0}{dt} \right|_R \quad (64)$$

Las ecuaciones (62), (63) y (64) son pertenecientes a un sistema de expresiones en donde  $T$ ,  $T_w$  y  $T_0$  entran en juego simultaneamente originando la necesidad de representar la forma matricial de las ecuaciones diferenciales ordinarias obtenidas:

$$\begin{vmatrix} x_R P_{i-1}(x_R) \dots & 0 & & 0 \\ \vdots & & & \\ 0 & x_R P_{i-1}(x_R) \dots & & 0 \\ & \vdots & & \\ 0 & 0 & x_R P_{i-1}(x_R) \dots & \\ & & \vdots & \end{vmatrix} \frac{d}{dt} \begin{vmatrix} b^k \\ \vdots \\ b_w^k \\ \vdots \\ b_0^k \\ \vdots \end{vmatrix} =$$

$$\begin{vmatrix} -\gamma \frac{d(x_{iR} P_{i-1}(x_R))}{dx} & & \alpha x_R P_{i-1}(x_R) \dots & 0 \\ -\alpha x_R P_{i-1}(x_R) \dots & & \vdots & \\ \vdots & & & \\ \beta x_R P_{i-1}(x_R) \dots & & -(\beta + \gamma)(x_R P_{i-1}(x_R)) \dots & \gamma x_R P_{i-1}(x_R) - \gamma_0 \dots \\ \vdots & & \vdots & \\ 0 & & \phi x_R P_{i-1}(x_R) \dots & -\gamma_0 \frac{d(x_{iR} P_{i-1}(x_R))}{dx} \\ & & \vdots & -\phi x_R P_{i-1}(x_R) \dots \end{vmatrix}$$

$$* \begin{vmatrix} b^k \\ \vdots \\ b^R \\ \vdots \\ b^0 \\ \vdots \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -\frac{R_j}{\rho C_p} \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} [-\alpha(T(0,t) - T_w(0,t))]_k - \frac{dT^0}{dt} \Big|_k \\ \vdots \\ [\beta(T(0,t) - T_w(0,t)) - \gamma(T_w(0,t) - T_0(0,t))]_k - \frac{dT_w}{dt} \Big|_k \\ \vdots \\ [\phi(T_w(0,t) - T_0(0,t))]_k - \frac{dT^0}{dt} \Big|_k \\ \vdots \end{vmatrix} \quad (65)$$

Esta expresión matricial puede escribirse en una forma agregada, la cual se expresa a continuación:

$$\overline{\overline{AA}} \frac{d\bar{b}}{dt} = \overline{\overline{BB}} \cdot \bar{b} + \overline{\overline{R}} + \overline{\overline{CC}} \quad (66)$$

$$\overline{\overline{R}} = \frac{1}{\rho C_p} R_k, \quad \bar{b} = [b^1, b^2, \dots, b^N, \dots, b_w^1, \dots, b_w^N, \dots, b_0^1, \dots, b_0^N]$$

La ecuación (66) se puede explicar de la siguiente manera: La matriz  $\overline{\overline{AA}}$  está integrada por tres elementos que a su vez son matrices, en donde  $i$  varía de 1 hasta  $N$  columnas y  $k$  de 1 hasta  $N$  hileras; los demás elementos valen cero (0). Esto ocasiona un arreglo  $3N \times 3N$ .

La matriz  $\overline{\overline{BB}}$  es otro arreglo  $3N \times 3N$  y todos los demás términos son vectores  $3N \times 1$ .

Esto origina que dicha expresión sea una ecuación vectorial  $3N \times 1$ .

En ecuación (66) todos los términos son conocidos con excepción de los coeficientes  $\bar{b}$ . Estos coeficientes deberán conocerse siguiendo un procedimiento semejante al que se realizó para encontrar los valores de los coeficientes de la función de

prueba en las concentraciones con incrementos  $\Delta t$ .

Se desarrollará por lo tanto un EULER para determinar el valor del coeficiente  $b^{m+1}$ , en base a las condiciones iniciales de la función de prueba propuesta para las temperaturas, habiéndose así determinado el valor del coeficiente  $b^m$ .

$$\begin{aligned} \overline{\overline{AA}} \left( \frac{b^{m+1} - b^m}{\Delta t} \right) &= \overline{\overline{BB}} * b^m + \overline{\overline{R}} + \overline{\overline{CC}} \\ \overline{\overline{AA}} \left( b^{m+1} - b^m \right) &= (\overline{\overline{BB}} * b^m + \overline{\overline{R}} + \overline{\overline{CC}}) \Delta t \\ b^{m+1} &= \overline{\overline{AA}}^{-1} \left[ (\overline{\overline{BB}} * b^m + \overline{\overline{R}} + \overline{\overline{CC}}) \Delta t \right] + b^m \end{aligned} \quad (67)$$

La función de prueba para las condiciones iniciales es en los  $k$  puntos de colocación.

$$T(x_k, t) = T(0, t) + x_k \sum_{i=1}^N \bar{b}_k P_{i-1}(x_k) \quad (68)$$

Tomando en cuenta que se quiere procesar en el mismo grupo matricial los datos de las tres temperaturas  $T_r$ ,  $T_w$  y  $T_o$  se tiene:

$$\begin{vmatrix} T^1(x_1) \\ \vdots \\ T^N(x_N) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T^1(0,t) \\ \vdots \\ T^N(0,t) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x_1 P_0(x_1) \dots x_1 P_{i-1}(x_1) \\ \vdots \\ x_N P_0(x_N) \dots x_N P_{i-1}(x_N) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b^1 \\ \vdots \\ b^N \end{vmatrix} \quad (69)$$

$$\begin{vmatrix} T_w^1(x_1) \\ \vdots \\ T_w^N(x_N) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T_w^1(0,t) \\ \vdots \\ T_w^N(0,t) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x_1 P_0(x_1) \dots x_1 P_{i-1}(x_1) \\ \vdots \\ x_N P_0(x_N) \dots x_N P_{i-1}(x_N) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_w^1 \\ \vdots \\ b_w^N \end{vmatrix} \quad (70)$$

$$\begin{vmatrix} T_o^1(x_1) \\ \vdots \\ T_o^N(x_N) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T_o^1(0,t) \\ \vdots \\ T_o^N(0,t) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x_1 P_0(x_1) \dots x_1 P_{i-1}(x_1) \\ \vdots \\ x_N P_0(x_N) \dots x_N P_{i-1}(x_N) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_o^1 \\ \vdots \\ b_o^N \end{vmatrix} \quad (71)$$

de aquí se despeja el valor de  $b^k$ ,  $b_w^k$ ,  $b_o^k$  de la forma siguiente:

$$b^k = A^{-1} \left[ T^k(x_k, t) - T^k(0, t) \right] \quad (72)$$

$$b_w^k = A^{-1} \left[ T_w^k(x_k, t) - T_w^k(0, t) \right] \quad (73)$$

$$b_o^k = A^{-1} \left[ T_o^k(x_k, t) - T_o^k(0, t) \right] \quad (74)$$

en donde  $k$  varía de 1 hasta  $N$ .

Con el valor de los coeficientes en sus condiciones iniciales se procede el EULER, donde se define un nuevo coeficiente  $b^{m+1}$  que sustituye en la ecuación (59) para obtener el valor de la temperatura en función de  $x$  y  $t$ .

Obteniéndose finalmente para cada función de prueba:

$T(x, t)$ ,  $T_w(x, t)$  y  $T_o(x, t)$ , que son las temperaturas a lo largo del reactor en un tiempo dado.

Por medio del procedimiento antes expuesto, se ha resuelto el modelo matemático representante de los fenómenos que ocurren en el reactor para producir óxido de etileno. En esta solución se obtienen las diferentes valores que asumen las concentraciones tanto del óxido de etileno como de las otras sustancias mencionadas con anterioridad, así como también se conocen los valores de la temperatura de la mezcla reaccionante, los efectos en la temperatura de la pared y las temperaturas resultantes del medio de enfriamiento.

El análisis nos permite obtener perfiles de estas dos variables, (a lo largo del --

reactor y a un tiempo dado de estudio). Si alteráramos las condiciones iniciales - a discreción, conoceríamos su comportamiento en el instante que deseamos.

Esto permite tener un modelo dinámico que sea utilizable para encontrar las condiciones óptimas de diseño o bien para optimizar las condiciones de proceso como sucede en este caso específico.

En el siguiente capítulo se describirá la forma en que se desarrolló la simulación, así como también las herramientas que se utilizaron para lograrla.

## CAPITULO III

3.1 DESCRIPCION DEL PROGRAMA DE SIMULACION.

3.2 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE SIMULACION.

## CAPITULO III

## 3.1 DESCRIPCION DEL PROGRAMA DE SIMULACION.

Con el fin de lograr comprender cual es la razón de un programa de computadora para hacer una simulación, se comenzará diciendo qué es lo que se entiende por simulación, para lo cual se necesita el planteamiento de un modelo que servirá para representar un fenómeno, así la simulación emula este modelo; dicho esto se puede decir que simulación podría ser una representación del comportamiento de un fenómeno. Esta representación se logrará utilizando para ello una computadora electrónica utilizando las variables mas importantes que determinan el sistema, de tal manera que al conjuntarlas se logre el mismo efecto que si se tratara del fenómeno real. Todo esto se efectúa por medio de un programa que es el que proporciona el mecanismo de cálculo en forma detallada y que está formado de lenguaje de comunicación entre el usuario y la computadora (FORTRAN IV).

Por lo que se ve la simulación se dificulta, pues es prácticamente imposible aplicar completamente todas las variables que realmente afecten al sistema, pero sin embargo utilizando las mas importantes se llegará a una imitación aceptable, de tal manera de que se obtengan resultados comparables con algún reactor en servicio. Esto evidentemente es muy útil en la optimización de procesos en funcionamiento, o en procesos en los que se requieren pruebas previas a su construcción, lo cual se tendría que efectuar con una Planta Piloto para lograr un funcionamiento correcto. Este tipo de estudios son muy necesarios debido a la posibilidad de -

llegar así a condiciones de operación críticas, que de otra forma no hubiera sido posible establecer, pudiendo de esta manera, diseñar con mayor exactitud el -- equipo de control y seguridad, cuestión que es evidentemente primordial en este trabajo y que como se ha visto es la simulación de un reactor en estado transiente para la producción de óxido de etileno.

Para el logro de este estudio, es necesario un conocimiento profundo del problema, ya que hay que establecer el mayor y mas adecuado número de variables que afecten este sistema, que previamente fueron establecidas en los capítulos anteriores; utilizando para esto las ecuaciones de variación correspondientes a los balances de materia y energía.

Ahora bién, colocar las ecuaciones de variación en la computadora tiene cierto - grado de complejidad, pues es un sistema de nueve ecuaciones diferenciales, todas relacionadas entre sí y con la necesidad de que algunas son de resolución -- simultánea, como es el caso de las ecuaciones de temperatura del gas, de la pared, y de la carcaza. A este sistema se les aplica el método de colocación ortogonal - en base a los polinomios de LEGENDRE, y variarán con respecto al tiempo y a la distancia en el reactor como ya se ha dicho. Además deberán resolverse en base al mecanismo propuesto: las velocidades de reacción, entalpías, capacidades caloríficas, concentraciones, pesos moleculares, números adimensionales, parámetros - constantes y muchas otras condiciones del proceso como son las propiedades del -

catalizador, número de tubos, baffles, factores de efectividad, densidades y otros que son implícitos para cierto tipo de cálculos.

También se tiene una subrutina para la creación, derivación y multiplicación por ciertos valores, de los polinomios.

Para el proceso de cálculo se tiene subrutina de inversión de matrices necesaria para despejes en las ecuaciones matriciales.

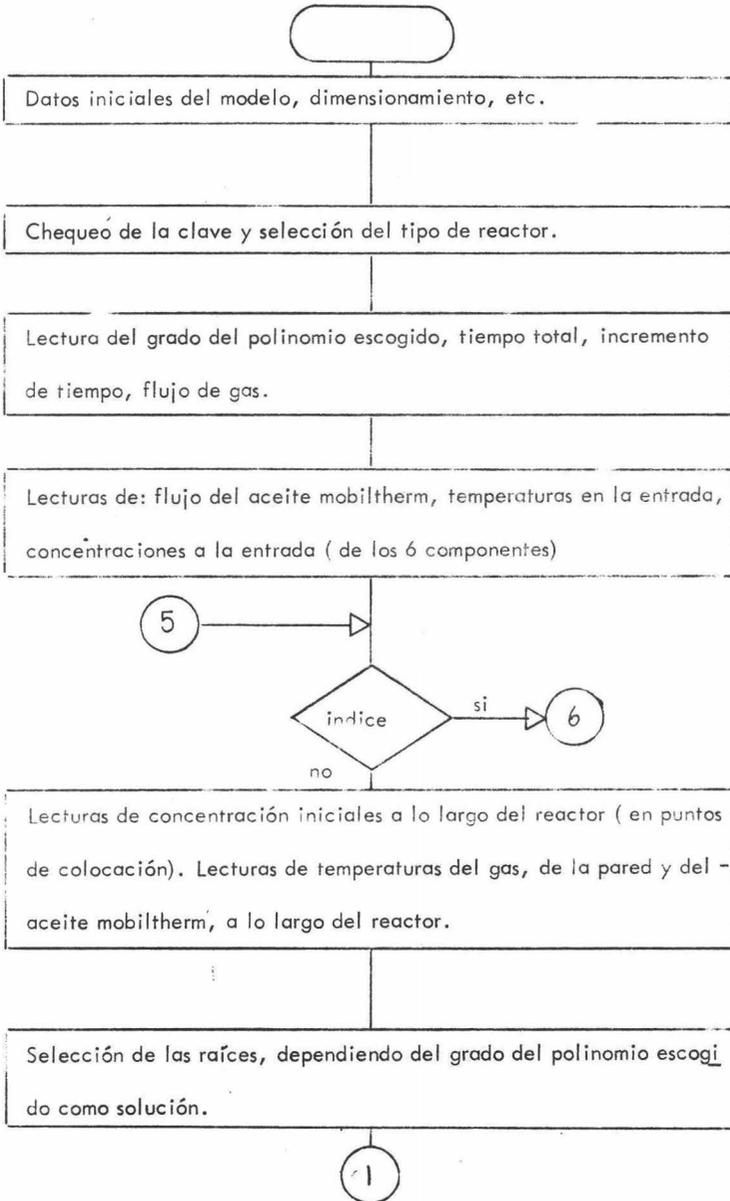
Otra de las subrutinas, servirá para la multiplicación de matrices con vectores; en el caso de la subrutina de los polinomios se tiene también sus raíces, que son solución de éstos y que además serán puntos de análisis a lo largo del reactor y en los que se obtendrá una respuesta; esta longitud del reactor está considerada adimensional o sea de cero a uno. Todos éstos valores son parte integrante de las ecuaciones de variación, las cuales forman parte del modelo, que es programado a la computadora por medio de instrucciones en el lenguaje de comunicación FORTRAN.

Este programa está constituido por lo tanto por cuatro subrutinas, una subrutina --function y el programa principal que es el grueso del modelo.

A continuación haremos un diagrama de bloques en el que se mostrará la mecánica a seguir para la resolución del modelo y llegar a la simulación en estado transiente.

## 3.2

## DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE SIMULACION.



1

Llamado a la subrutina de polinomios para su creación y creación de otras matrices basados en estos polinomios.

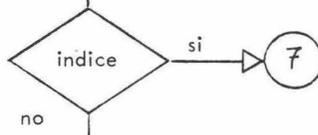
Creación de la matriz  $\overline{\overline{AA}}$  correspondientes a la ecuación matricial de las temperaturas:  $\overline{\overline{AA}} \frac{d\overline{b}}{dt} = \overline{\overline{BB}} * \overline{b} + \overline{R_j} + \overline{CC}$

Llamada a subrutina para cálculo de velocidades y valores constantes de Alfa, Beta, Gama, FI etc.

Creación de la matriz  $\overline{BB}$  de la ecuación matricial de las temperaturas ya mencionada.

6

Creación del vector  $\overline{CC}$  de la ecuación matricial de temperaturas, conteniendo un valor variable con respecto a  $\Delta t$



Obtención de los coeficientes de inicio de las ECS. de concentración para el desarrollo del método de EULER que efectúa la 2a. Integración. Los coeficientes son obtenidos de la función de prueba (solución de las ECS) y es:  $\overline{C_j}(x_i, t) = \overline{C_j}(0, t) + x_j \sum_{i=1}^M \alpha^i P_{i-1}(x_j)$  Siendo una ecuación matricial de donde se despeja el vector de inicio para todos los componentes.  $\alpha_R^j$

2

2

Obtención de los coeficientes de inicio de las ecs. de temperatura para la utilización del EULER en la 2a. integración; la función de prueba:  $T(x,t) = T^0(0,t) + x \sum_{i=1}^M b^i R_{-1}(x_i)$   
se despeja  $\bar{b}$  que es el vector de coeficientes iniciales.

7

Llamado a subrutina para el cálculo de las velocidades de reacción de las ecuaciones de temperaturas, y las velocidades de reacción de las ecuaciones de concentraciones de los componentes en cada punto de colocación a lo largo del reactor.

Cálculo de la ecuación del método EULER para la obtención de los coeficientes incrementados para las ecuaciones de concentración de los componentes todos éstos evaluados en los puntos de colocación a lo largo del reactor a un tiempo adicional. De la ecuación general de concentración para cada componente:

$$\bar{A} \frac{d\bar{a}}{dt} = -v \bar{B} \bar{a} + \bar{K}_j$$

Ecuación del método:

$$\bar{A} \left( \frac{a^{M+1} - a^M}{\Delta t} \right) = -v \bar{B} a^M + \bar{K}_j$$

$$a^{M+1} = \bar{A}^{-1} [(-v \bar{B} a^M + \bar{K}_j) \Delta t] + a^M$$

3

3

En base al coeficiente evaluado en un tiempo  $\Delta t$  se substituye este en la ecuación de prueba para un componente que es:

$$\bar{C}_j(x,t) = \bar{C}_j(0,t) + x \sum_{i=1}^N a_i^j P_{i-1}(x_j)$$

Obteniéndose así unas concentraciones nuevas para cada componente a lo largo del reactor a un tiempo nuevo incrementado. Se guarda en CJM.

Cálculo de la ecuación desarrollada del método EULER para la 2a. integración, y de esta forma lograr la obtención de coeficientes nuevos de las ecuaciones de temperatura estos evaluados ya a un tiempo incrementado. De las ecuaciones de temperatura resultantes de la 1a. integración (en base al método de colocación ortogonal), las cuales son de forma matricial:

$$\bar{A}\bar{A} \frac{d\bar{b}}{dt} = \bar{B}\bar{B} * \bar{b} + \bar{R}_j + \bar{C}\bar{C}$$

$$\text{EULER: } \bar{A}\bar{A} \left( \frac{b^{M+1} - b^M}{\Delta t} \right) = \bar{B}\bar{B} * b^M + \bar{R}_j + \bar{C}\bar{C}$$

$$b^{M+1} = \bar{A}\bar{A}^{-1} \left[ (\bar{B}\bar{B} * b^M + \bar{R}_j + \bar{C}\bar{C}) \Delta t \right] + b^M$$

$$b^{M+1} \text{ coefs. incrementados } T_a, T_w \text{ y } T_M$$

4

4

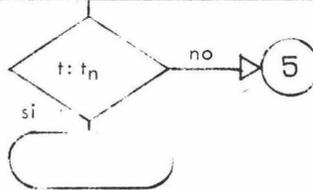
En base a un nuevo coeficiente de las ecuaciones de variación - de temperaturas evaluado a un tiempo incrementado  $\Delta t$  se substituye en la función de prueba como el vector de coeficientes  $\bar{b}^k$ :

$$\bar{T}(x_i, t) = \bar{T}(0, t) + x \sum_{i=1}^N b^j P_{i-1}(x_j)$$

Efectuando ésto para las tres temperaturas, dando de esta forma temperaturas del gas, de la pared, y del mobiltherm a lo largo - de todo el reactor y a un tiempo nuevo incrementado en  $\Delta t$ .

Impresión: Del tiempo transcurrido; de la longitud real del reactor; de los puntos de colocación a lo largo de la longitud adimensional (0 - 1) del reactor; de las concentraciones en cada punto de cada componente en ese tiempo; y la impresión de las tres temperaturas ( gas, pared y mobiltherm ), en cada punto en el - reactor a ese tiempo transcurrido.

Incremento en el tiempo. Vaciado de vectores: de coeficientes - nuevos sacados a coeficientes anteriores para seguir el EULER en un nuevo intervalo.



Este diagrama de bloques explicativo del programa es, como se puede observar un modelo que considera una buena parte de las variables determinantes del sistema, siendo este programa creado exclusivamente y con el único afán de desarrollar en forma adecuada el propósito final de este libro de tesis, para lo cual se cuenta con el servicio de una computadora IBM-360-44 que está instalada en el INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

## CAPITULO IV

### ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se realiza el análisis de los resultados:

Los valores obtenidos, fueron graficados para permitir un estudio mas objetivo del comportamiento del modelo programado, para lo cual se modificaron específicamente las condiciones iniciales del sistema, dando como resultado ciertas alteraciones que serán comparadas con datos generados del estado estable.

Los resultados se presentan en dos grupos, el primero observando las temperaturas tanto en el interior de los tubos, la pared y el exterior de los mismos (Mobiltherm) y el segundo analizando la variación de las concentraciones de las sustancias en la fase gaseosa.

Inicialmente se presentan resultados de las corridas en las que se emplean condiciones de diseño, con los cuales se obtiene un estado estable como resultado del modelo una vez que alcanzó éste un equilibrio, transcurriendo un tiempo simulado de proceso.

En base a este estado estable se perturba el sistema, ocasionando los resultados - que se presentan posteriormente.

Considerando unas condiciones iniciales de diseño para el reactor, a la entrada:

Temperatura de la mezcla gaseosa:	869°R
Temperatura de la pared de los tubos:	890°R
Temperatura del aceite Mobiltherm en el lado de la coraza.	914°R
Concentración de óxido de etileno	0.00000339 lb mol/ft <sup>3</sup>
Concentración de oxígeno	0.00201950 lb mol/ft <sup>3</sup>
Concentración de dióxido de carbono	0.0001152 lb mol/ft <sup>3</sup>
Concentración de agua	0.0020330 lb mol/ft <sup>3</sup>
Concentración de etileno	0.0052758 lb mol/ft <sup>3</sup>
Concentración de inertes	0.0244370 lb mol/ft <sup>3</sup>
Flujo del Mobiltherm	1,590000 lb/hr.
Flujo de los gases	82114 lb/hr.
Presión de operación	316.22 psia.

Estas condiciones son las que se van a modificar para poder observar el comportamiento del modelo al presentarse una variación en la entrada, y determinar con respecto al tiempo su nueva tendencia y el equilibrio final, pudiendo de esta manera compararse al antiguo equilibrio que se presentaba bajo otras condiciones iniciales.

En las gráficas 1, 2 y 3, se tiene en las abcisas los puntos de colocación a lo largo del reactor (Longitud considerada adimensional, 0-1) y en el otro se consideran

las temperaturas en grados Rankine.

En la primera se da la temperatura de los gases en el interior de los tubos, observando dos curvas, una de diseño y otra correspondiente al nuevo estado estable - obtenida a los 1080 segundos de operación, que servirá como punto de comparación de las perturbaciones posteriores.

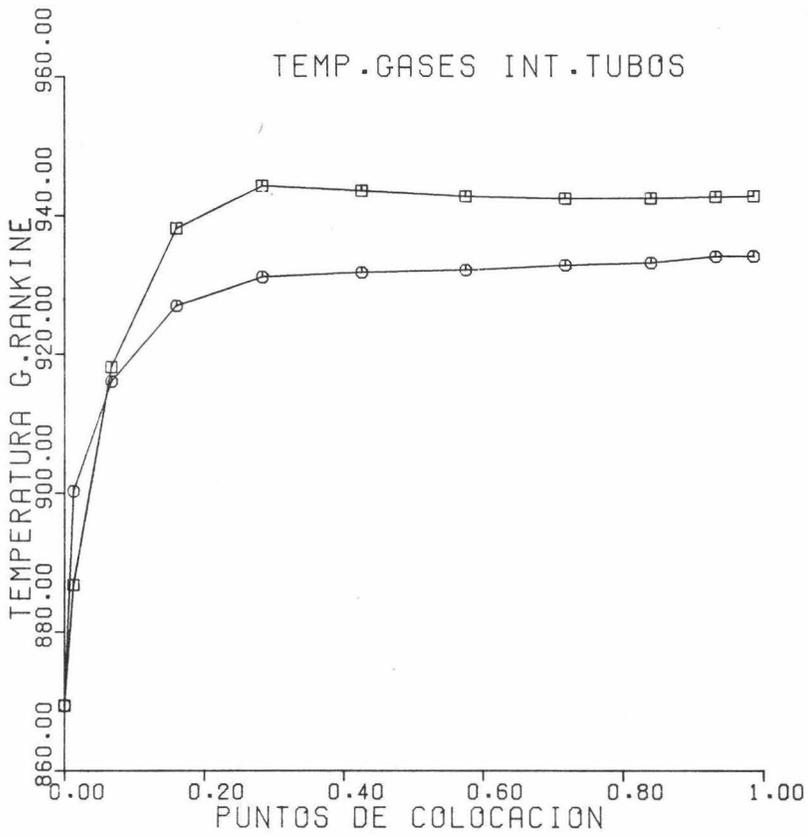
Lo mismo se puede observar en la gráfica número 2 representante de la temperatura de la pared en la que no hubo prácticamente variación.

En la gráfica número 3 se puede ver una diferencia considerable en la temperatura del Mobiltherm, teniendo un estado estable en cierta forma diferente, pero compensado por una disminución en la temperatura de los gases observada en la gráfica 1. Gráficas y listados de resultados se presentan como sigue: Pags. 61, 62 y 63.

A continuación se presenta en la gráfica 4, una perturbación en la temperatura de entrada del Mobiltherm, se baja a  $800^{\circ}\text{R}$  y se ve que después de 360 seg. de inicia la operación del reactor, se puede advertir una marcada tendencia a alcanzar el estado estable original no obstante la diferencia de temperaturas a la entrada.

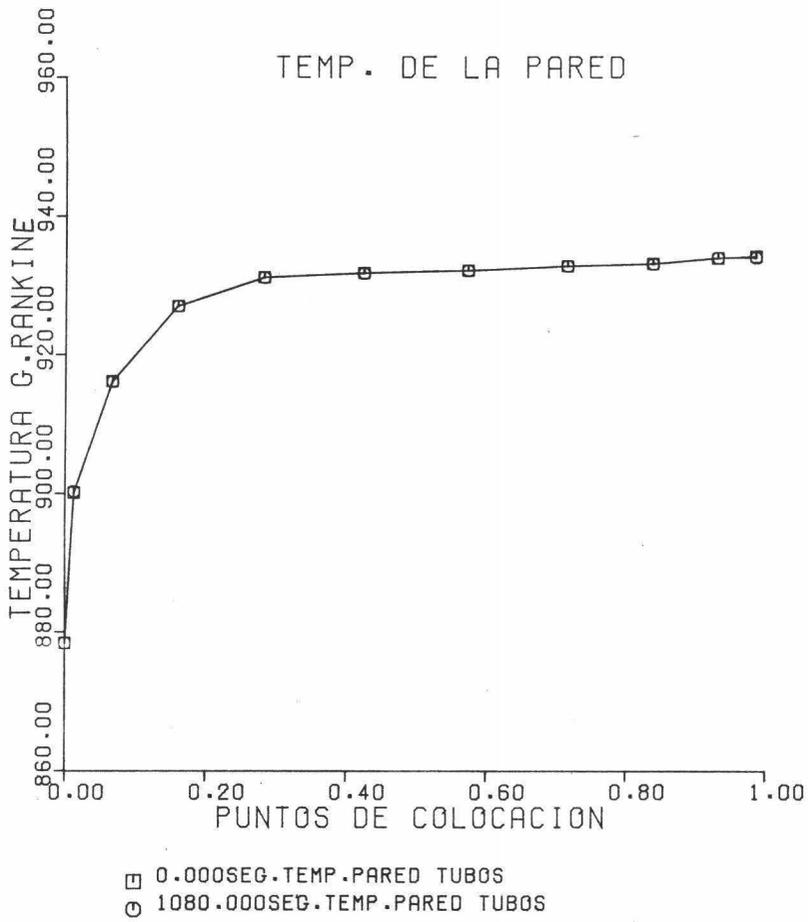
La misma tendencia se tiene con la temperatura de los gases que también se compara con la curva del estado estable.

La perturbación se logra dando un nuevo valor de la variable en la entrada, variable que se desea simular con los estímulos de las diferentes propiedades en la entrada

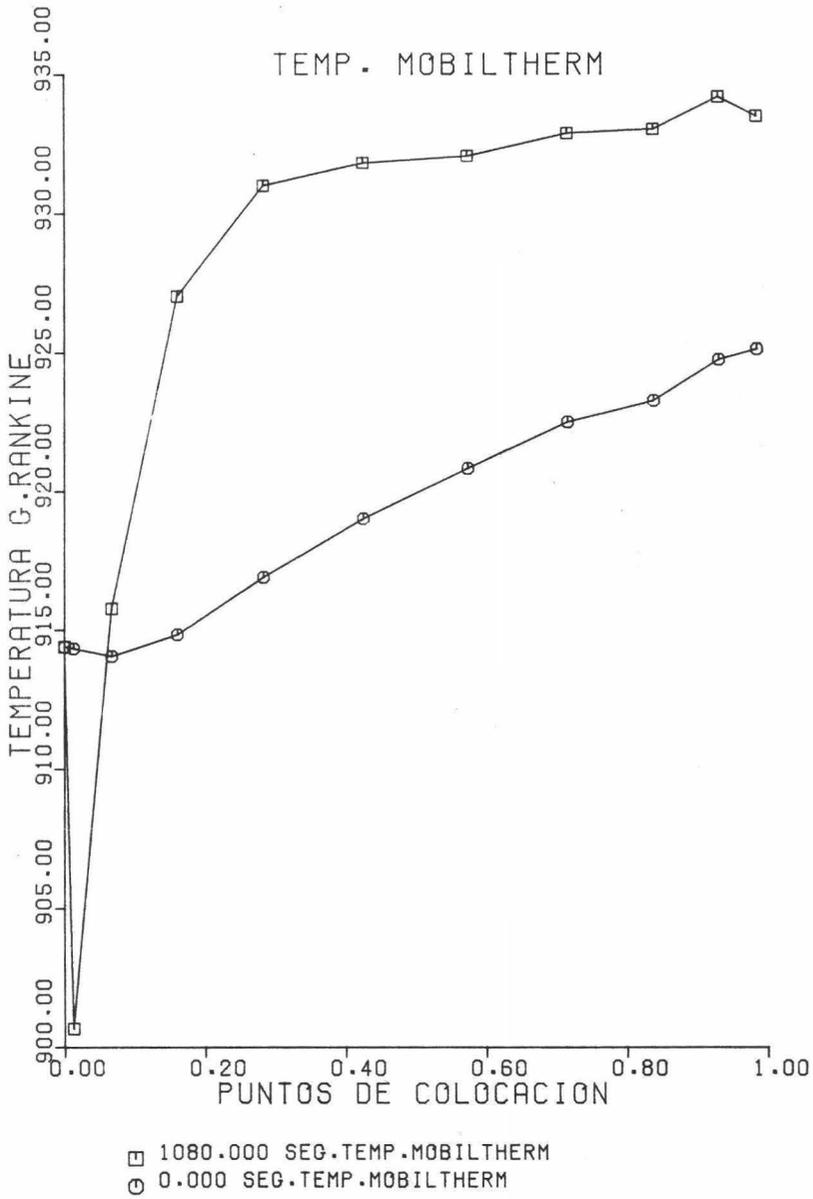


□ 0.000 SEG.TEMP.GASES INT.  
○ 1080.000 SEG.TEMP.GASES INT.

Gráfica (1)



Gráfica (2)



Gráfica (3)

TIEMPO TRANSCURRIDO 0.000 SEG.

LONGITUD DEL REACTOR 25.0 PIES

CONCENTRACIONES

TEMPERATURAS

LB-MOL/FT\*\*3

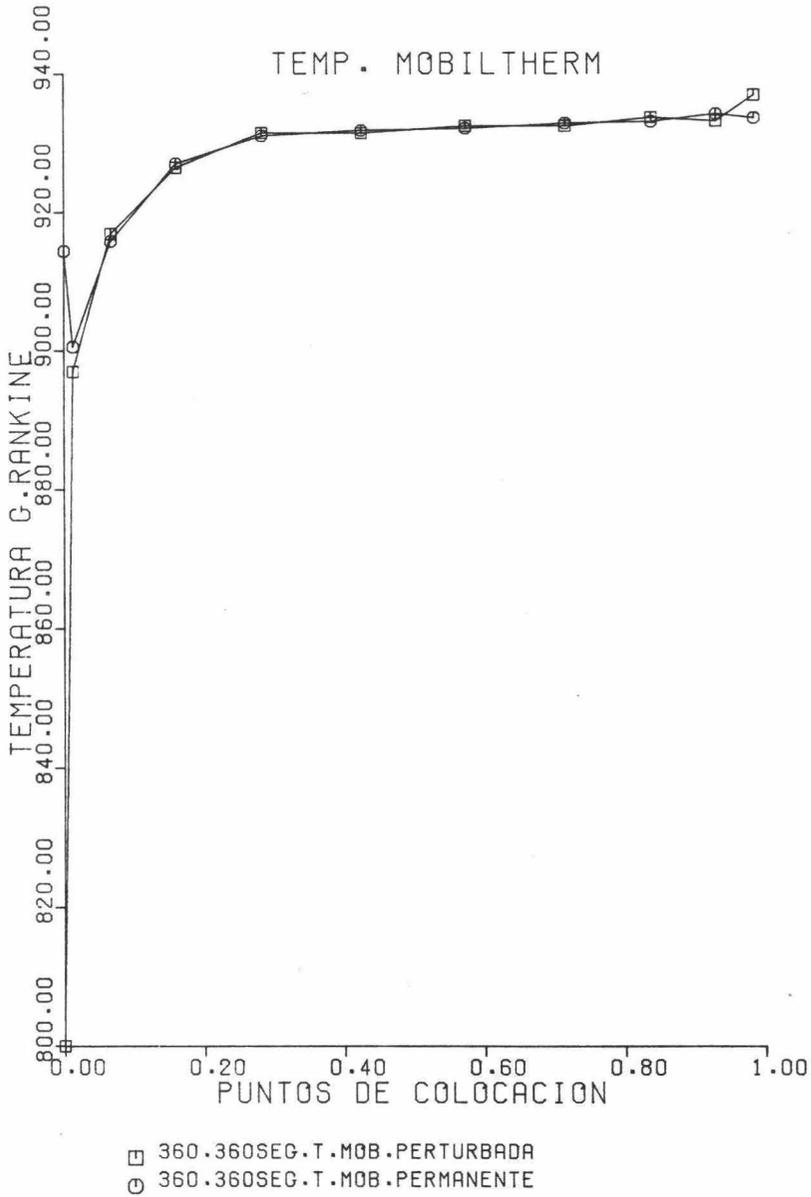
GRADOS RANKINE

LONG. ADIMENS.	C2H4O	O2	H2O	O2	C2H4	INERTES	T6	TW	T0
0.000000	.3390E-05	.2020E-02	.1152E-03	.2033E-02	.5276E-02	.2444E-01	869.40	878.40	914.40
.013047	.7300E-05	.2023E-02	.1165E-03	.1982E-02	.5157E-02	.2392E-01	886.77	900.12	914.34
.667468	.2500E-04	.2027E-02	.1294E-03	.1872E-02	.4885E-02	.2301E-01	918.18	916.20	914.06
.160295	.5310E-04	.203CE-02	.1654E-03	.1740E-02	.4737E-02	.2236E-01	938.19	927.03	914.84
.283302	.1236E-03	.2032E-02	.2279E-03	.1580E-02	.4558E-02	.2196E-01	944.25	931.18	916.91
.429563	.1782E-03	.2036E-02	.2867E-03	.1445E-02	.4426E-02	.2174E-01	943.55	931.80	919.02
.574437	.2225E-03	.2039E-02	.3354E-03	.1330E-02	.4310E-02	.2152E-01	942.72	932.22	920.82
.716698	.2620E-03	.2044E-02	.3806E-03	.1226E-02	.4209E-02	.2134E-01	942.42	932.85	922.49
.839705	.2781E-03	.2045E-02	.3987E-03	.1171E-02	.4135E-02	.2112E-01	942.42	933.22	923.26
.932532	.3092E-03	.2058E-02	.4351E-03	.1074E-02	.4021E-02	.2082E-01	942.62	934.02	924.73
.986953	.3167E-03	.2061E-02	.4440E-03	.1050E-02	.3993E-02	.2075E-01	942.70	934.26	925.10
1	-.3052775E-04	-.7396595E-04							
	-.3529117E-04	-.1107478E-03							
	-.4705105E-04	-.1316777E-03							
	-.4736248E-04	-.1223041E-03							
	-.3061423E-04	-.1056329E-03							
	-.3168538E-04	-.9326155E-04							
	-.1872976E-04	-.8379708E-04							
	-.1760620E-04	-.7970510E-04							
	-.4290391E-04	-.7263793E-04							
	-.4589334E-04	-.7101730E-04							
2	-.2003974E-04	-.8930519E-04							
	-.1271304E-05	-.1096406E-03							
	-.4312500E-05	-.1363065E-03							
	-.1018888E-05	-.1309206E-03							
	-.3277245E-05	-.1157947E-03							
	-.2248688E-05	-.1044209E-03							
	-.2519001E-05	-.9589343E-04							
	-.2864443E-05	-.9221147E-04							
	-.2446485E-04	-.8592201E-04							
	-.3904908E-04	-.8449182E-04							
B	-.1383337E-04	-.8930519E-04							
	-.3091903E-04	-.1096406E-03							
	-.4640675E-04	-.1363065E-03							
	-.5664032E-04	-.1309206E-03							
	-.7201175E-04	-.1157947E-03							

TIEMPO TRANSCURRIDO 1080.000 SEG.

LONGITUD DEL REACTOR 25.0 PIES

LONG. ADINENS.	CONCENTRACIONES						TEMPERATURAS		
	LB-MOL/FT**3						GRADDS RANKINE		
	C2H4O	CO2	H2O	O2	C2H4	INERTES	TG	TH	TO
0.000000	.3390E-05	.2020E-02	.1152E-03	.2033E-02	.5276E-02	.2444E-01	869.40	878.40	914.40
.013047	.1571E-04	.2032E-02	.1270E-03	.2009E-02	.5266E-02	.2444E-01	900.30	900.30	900.66
.067468	.4626E-04	.2056E-02	.1525E-03	.1870E-02	.4975E-02	.2349E-01	916.10	916.10	915.78
.160295	.8203E-04	.2062E-02	.1850E-03	.1712E-02	.4713E-02	.2248E-01	928.99	926.98	927.04
.283302	.1397E-03	.2064E-02	.2448E-03	.1555E-02	.4564E-02	.2206E-01	931.09	931.08	931.00
.425563	.1949E-03	.2063E-02	.3046E-03	.1411E-02	.4397E-02	.2176E-01	931.76	931.75	931.82
.574437	.2374E-03	.2065E-02	.3618E-03	.1304E-02	.4307E-02	.2159E-01	932.15	932.14	932.07
.716698	.2770E-03	.2067E-02	.3973E-03	.1194E-02	.4181E-02	.2135E-01	932.82	932.82	932.89
.839705	.2950E-03	.2068E-02	.4183E-03	.1143E-02	.4140E-02	.2123E-01	933.14	933.14	933.03
.932532	.3152E-03	.2074E-02	.4416E-03	.1065E-02	.4011E-02	.2087E-01	934.03	934.02	934.19
.986953	.3369E-03	.2084E-02	.4683E-03	.1013E-02	.3991E-02	.2085E-01	934.06	934.04	933.49



Gráfica (4)

TIEMPO TRANSCURRIDO 360.000 SEG.

LONGITUD DEL REACTOR 25.0 PIES

LONG. ADIMENS.	CONCENTRACIONES						TEMPERATURAS		
	L3-MOL/FT**3						GRADOS RANKINE		
	C2H4O	CO2	H2O	O2	C2H4	INERTES	TG	TH	TO
0.000000	.3390E-05	.2020E-02	.1152E-03	.2033E-02	.5276E-02	.2444E-01	869.40	878.40	914.40
.013047	.1198E-04	.2028E-02	.1222E-03	.1995E-02	.5212E-02	.2418E-01	900.23	900.23	900.59
.067468	.3237E-04	.2037E-02	.1372E-03	.1867E-02	.4905E-02	.2313E-01	916.17	916.16	915.85
.160295	.6946E-04	.2040E-02	.1720E-03	.1731E-02	.4730E-02	.2240E-01	926.98	926.97	927.03
.283302	.1291E-03	.2043E-02	.2336E-03	.1571E-02	.4559E-02	.2198E-01	931.11	931.10	931.01
.425563	.1839E-03	.2045E-02	.2929E-03	.1434E-02	.4417E-02	.2175E-01	931.74	931.74	931.80
.574437	.2275E-03	.2048E-02	.3408E-03	.1320E-02	.4308E-02	.2154E-01	932.16	932.15	932.08
.716698	.2672E-03	.2052E-02	.3865E-03	.1216E-02	.4200E-02	.2135E-01	932.81	932.80	932.87
.839705	.2836E-03	.2052E-02	.4050E-03	.1161E-02	.4137E-02	.2115E-01	933.16	933.16	933.05
.932532	.3118E-03	.2063E-02	.4371E-03	.1072E-02	.4017E-02	.2085E-01	933.99	933.99	934.16
.986953	.3265E-03	.2071E-02	.4596E-03	.1028E-02	.3995E-02	.2076E-01	934.17	934.16	933.59

del reactor. (\*).

En las siguientes gráficas se presentan los diferentes valores de las concentraciones, considerando la base propuesta anteriormente.

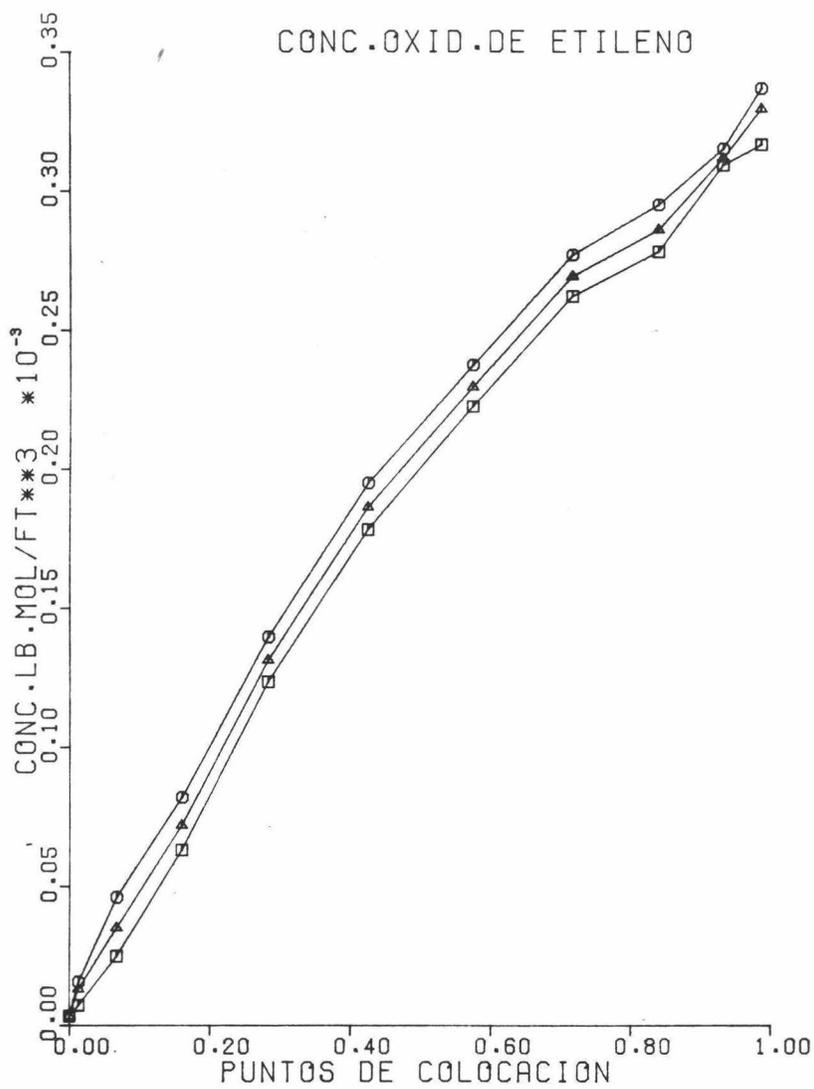
Para el óxido de etileno gráfica 5, se tabulan tres curvas, una de ellas representa el estado estable y las otras dos después de 504 segundos y 1080 segundos respectivamente. En esta gráfica podemos ver un aumento de la conversión del gas con respecto al tiempo, lográndose en cualquiera de los casos una conversión a óxido de etileno considerable a la salida del reactor.

En la gráfica que se tiene a continuación (6), se presenta la variación de concentración de etileno a lo largo del reactor a un tiempo inicial de 0.0 seg., éstos datos tomados de un modelo anterior (\*), en el que no se tomaba en cuenta el tiempo y que presenta éstas cantidades como estado estable y también se traza la curva que representa al estado estable logrado por éste modelo a un tiempo de 1080 seg., con el cual se compara y se observa poca diferencia entre el equilibrio propuesto como dato, y el obtenido por el modelo a prueba, lo cual nos demuestra una congruencia con el modelo no transiente.

En seguida (gráfica 7 y listado a cont.) ya se efectúa una perturbación en los datos de entrada, obteniéndose una respuesta escrita en listado, y pasando a la gráfica

(\*) Esta curva modificada en la temperatura de entrada establece un nuevo estado estable logrado por el modelo transiente en 360 seg. de operación.

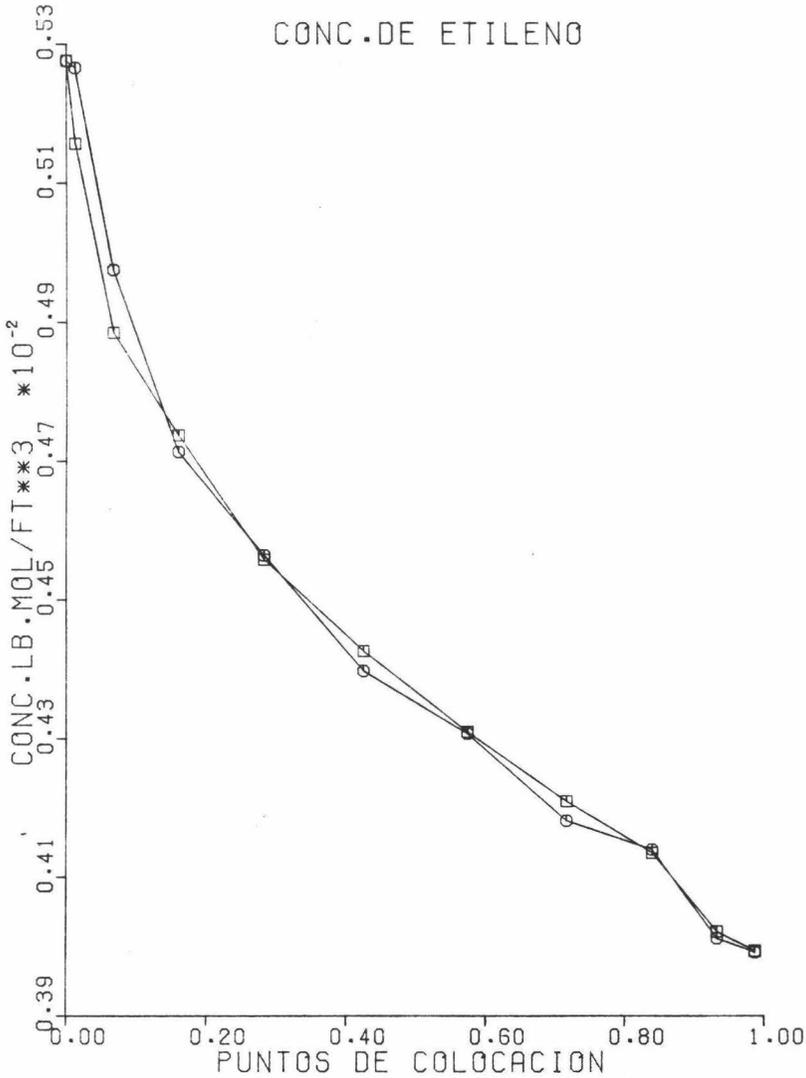
(\*) Montalvo, San José, Franssen. Modelo matemático... IMP volumen 5, Num.3 Julio 1973.



- 0.000 SEG. OXIDO ETILENO
- 1080.000 SEG. OXIDO ETILENO
- ▲ 504.000 SEG. OXIDO ETILENO

Gráfica (5)

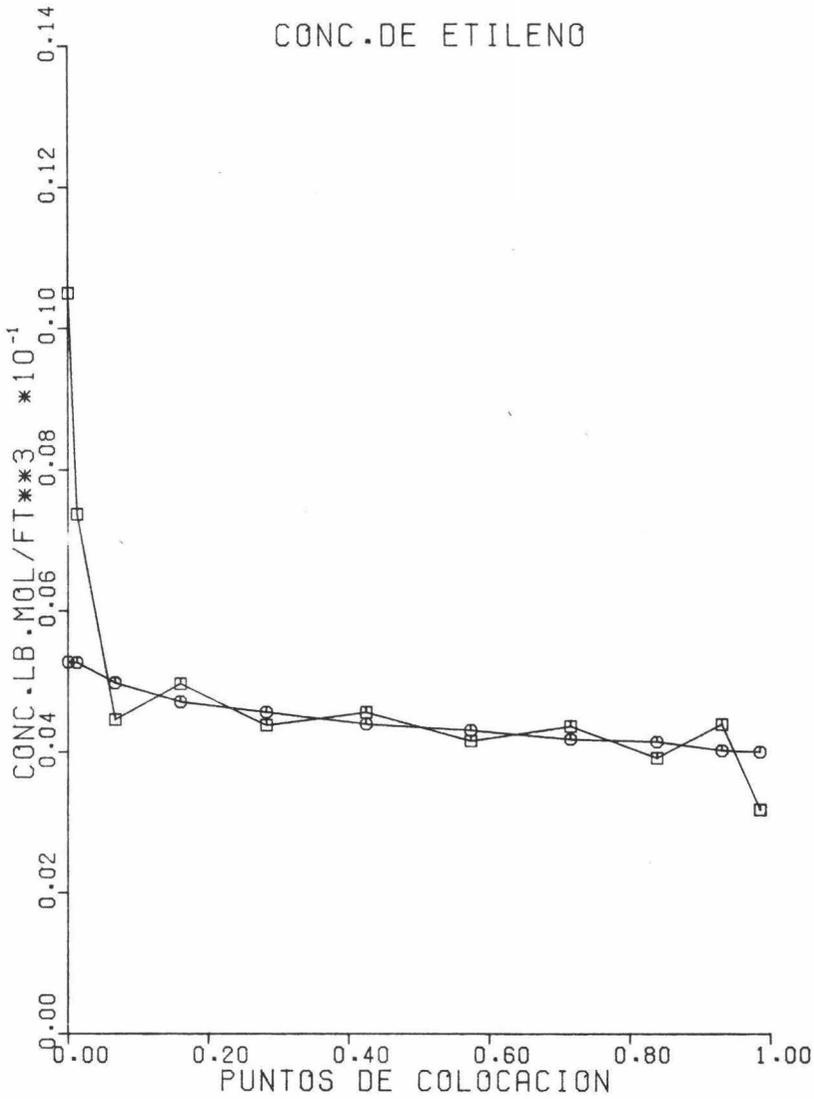
## CONC. DE ETILENO



□ 0.000 SEG. CONC. ETILENO  
 ○ 1080.000 SEG. CONC. ETILENO

Gráfica (6)

## CONC.DE ETILENO



□ 360.400 SEG. ETILENO PERTURB.  
 ○ 1080.000 SEG. CONC. ETILENO

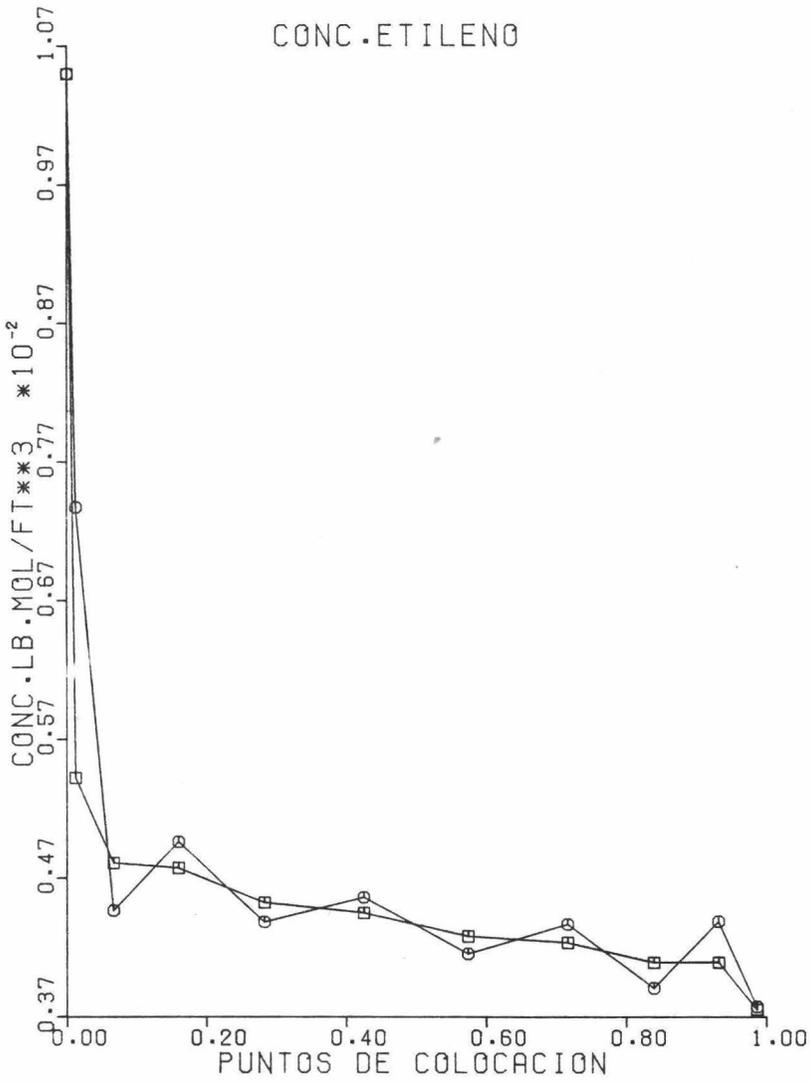
Gráfica (7)

TIEMPO TRANSCURRIDO 360.360SEG.

LONG. REAL DEL REACTOR= 25.0 PIES

LONG. REACTOR ADIMENSIONAL	C2H4U	CONCENTRACIONES LB.MOL/PIES CUB.				INERTES	TEMPERATURAS GRAD.RANKINE		
		CO2	H2O	O2	C2H4		TI	TW	TO
0.13047D-01	0.14090D-04	0.20112D-02	0.12440D-03	0.19937D-02	0.73727D-02	0.22057D-01	900.23	900.24	900.58
0.67468D-01	0.37251D-04	0.19466D-02	0.14221D-03	0.18598D-02	0.44637D-02	0.23597D-01	916.17	916.16	915.95
0.14090D 00	0.74231D-04	0.19232D-02	0.17691D-03	0.17219D-02	0.49626D-02	0.22169D-01	926.98	926.97	927.03
0.42556D 00	0.13340D-03	0.19518D-02	0.23814D-03	0.15624D-02	0.43800D-02	0.22164D-01	931.10	931.09	931.01
0.42556D 00	0.18752D-03	0.19918D-02	0.29676D-03	0.14259D-02	0.45612D-02	0.21602D-01	931.74	931.73	931.80
0.57444D 00	0.23077D-03	0.20243D-02	0.34443D-03	0.13137D-02	0.41552D-02	0.21689D-01	932.16	932.15	932.08
0.71670D 00	0.27007D-03	0.20540D-02	0.38969D-03	0.12095D-02	0.43644D-02	0.21184D-01	932.81	932.81	932.88
0.83970D 00	0.28662D-03	0.20568D-02	0.40855D-03	0.11550D-02	0.39085D-02	0.21380D-01	933.17	933.16	933.05
0.93253D 00	0.31301D-03	0.20649D-02	0.43953D-03	0.10679D-02	0.43854D-02	0.20482D-01	933.99	933.99	934.15
0.96695D 00	0.32995D-03	0.20777D-02	0.45963D-03	0.10218D-02	0.31749D-02	0.21588D-01	934.17	934.15	933.60

## CONC. ETILENO



□ 36.400SEG. ETILENO PERTURB.  
 ○ 360.400SEG. ETILENO PERTURB.

Gráfica (8)

TIEMPO TRANSCURRIDO 36.360SEG.

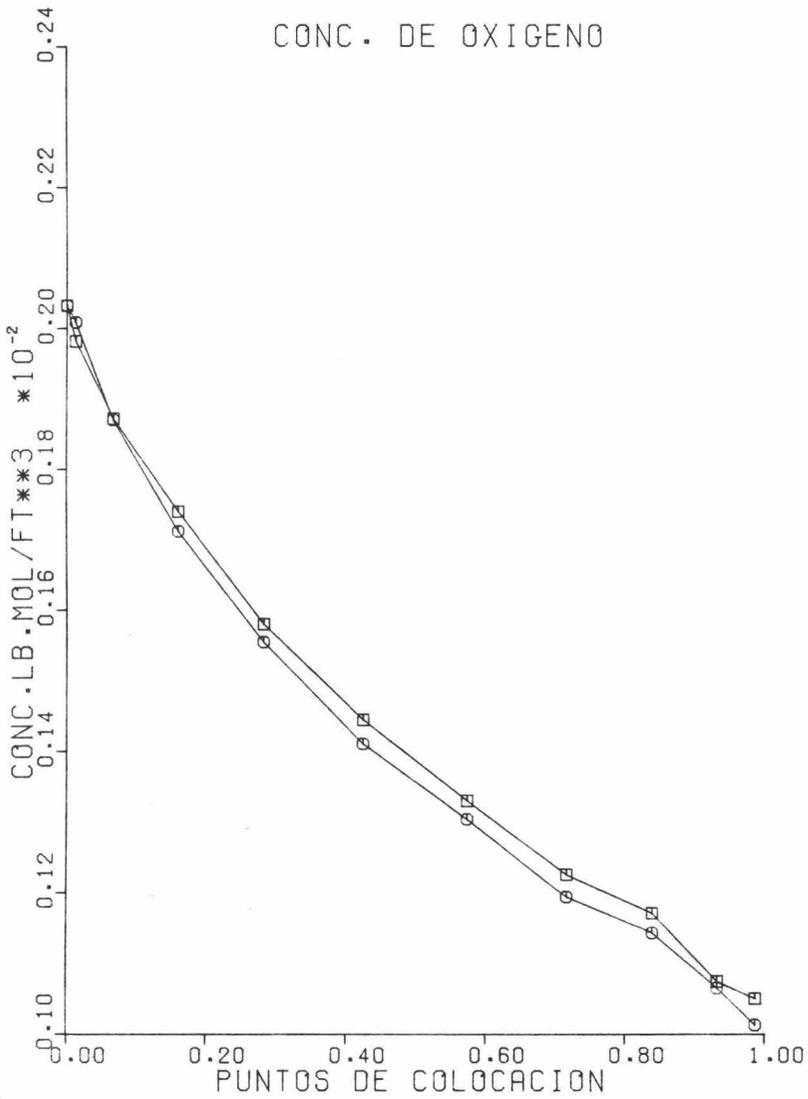
LONG. REAL DEL REACTOR= 25.0 PIES

LONG. REACTOR ADIMENSIONAL	C2H4D	C O N C E N T R A C I O N E S LB. MOL/PIES CUB.					INERTES	TEMPERATURAS GRAD. RANKINE		
		CO2	H2O	O2	C2H4	TI		TH	TO	
0.13047D-01	0.11349D-04	0.19908D-02	0.12075D-03	0.21735D-02	0.54200D-02	0.23553D-01	900.20	900.21	900.64	
0.27468D-01	0.30292D-04	0.19298D-02	0.15462D-03	0.16069D-02	0.48103D-02	0.23165D-01	916.20	916.19	915.87	
0.18000D-00	0.69331D-04	0.19141D-02	0.17080D-03	0.17623D-02	0.47712D-02	0.22298D-01	926.98	926.97	926.94	
0.20000D-00	0.12719D-03	0.19445D-02	0.23272D-03	0.15477D-02	0.45231D-02	0.22019D-01	931.11	931.10	930.92	
0.40000D-00	0.12239D-03	0.19857D-02	0.29124D-03	0.14562D-02	0.44458D-02	0.21697D-01	931.73	931.73	931.70	
0.17000D-00	0.22621D-03	0.20185D-02	0.33946D-03	0.13017D-02	0.42790D-02	0.21570D-01	932.16	932.16	932.01	
0.71800D-00	0.26553D-03	0.20482D-02	0.38465D-03	0.12421D-02	0.42334D-02	0.21294D-01	932.80	932.80	932.80	
0.65970D-00	0.28156D-03	0.20468D-02	0.40273D-03	0.11320D-02	0.40909D-02	0.21196D-01	933.17	933.17	933.00	
0.93253D-00	0.31158D-03	0.20617D-02	0.43791D-03	0.11251D-02	0.40899D-02	0.20708D-01	933.97	933.97	934.07	
0.98695D-00	0.32152D-03	0.20653D-02	0.44962D-03	0.85930D-03	0.37563D-02	0.21146D-01	934.22	934.22	933.60	

para mejor comparación se ve que se tienen dos curvas, una la del estado estable del modelo a 1080 seg. y la otra con una perturbación en la concentración a la entrada, la concentración de etileno a la entrada es  $0.0105 \text{ lb mol/ft}^3$  que es mayor que la dada en condiciones de diseño. Analizando estas respuestas, se puede ver una variación en los primeros puntos de colocación, éste nuevo estado estable difiere del propuesto sin perturbación, sin embargo, a la salida del reactor se obtienen concentraciones similares, inicialmente esto crea conflictos debido a que el comportamiento de la curva perturbada debería ser de forma semejante a la propuesta con el modelo no transiente, sin embargo se percibe una tendencia al logro de esta forma a medida que el tiempo de operación transcurre, llegando así al final de cierto tiempo mucho mayor que el considerado en esta gráfica a obtener una curva de constitución parecida, si no es que paralela a la propuesta en 1080 seg., permaneciendo únicamente como diferencia entre las dos curvas (a lo largo del reactor) la concentración incrementada a la entrada del mismo. Esto se puede ver mas claramente en la gráfica siguiente (8), en la que se presentan dos curvas con la misma alteración a la entrada en diferentes tiempos (36.4 seg. y 360.4 seg.), donde la tendencia de la curva de 360 seg. es de reducir el rango de concentraciones impuesto, es decir, busca aproximarse a una curva semejante a la considerada inicialmente ó sea la del modelo en estado permanente.

En el caso del oxígeno gráfica (9), se tabulan dos curvas la primera (a 0.0 seg.) - representante del modelo anterior y la segunda (a 1080 seg.) la que representa el nuevo estado estable alcanzado por este último modelo. Las dos curvas son práctic-

## CONC. DE OXIGENO



□ 0.000 SEG. OXIG. EN REACTOR  
○ 1080.000 SEG. OXIG. EN REACTOR

Gráfica (9)

TIEMPO TRANSCURRIDO 0.000 SEG.

LONGITUD DEL REACTOR 25.0 PIES

CONCENTRACIONES

TEMPERATURAS

LB-MOL/FT\*\*3

GRADOS RANKINE

LDNG. ADIENS.	C2H4O	CO2	H2O	O2	C2H4	INERTES	T6	TW	TO
0.000000	.3392E-05	.2420E-02	.1152E-03	.2033E-02	.5276E-02	.2444E-01	869.40	878.40	914.40
.013647	.7300E-05	.2023E-02	.1165E-03	.1982E-02	.5157E-02	.2392E-01	886.77	900.12	914.74
.067468	.2500E-04	.2027E-02	.1294E-03	.1872E-02	.4885E-02	.2301E-01	918.18	916.20	914.06
.160295	.5310E-04	.2031E-02	.1654E-03	.1740E-02	.4747E-02	.2236E-01	938.19	927.03	914.84
.283302	.1236E-03	.2032E-02	.2279E-03	.1580E-02	.4558E-02	.2196E-01	944.25	931.18	916.91
.429563	.1762E-03	.2036E-02	.2867E-03	.1445E-02	.4426E-02	.2174E-01	943.55	931.80	919.02
.574437	.2225E-03	.2039E-02	.3354E-03	.1330E-02	.4310E-02	.2152E-01	942.72	932.22	920.82
.716698	.2620E-03	.2044E-02	.3906E-03	.1226E-02	.4209E-02	.2134E-01	942.42	932.85	922.49
.859705	.2781E-03	.2045E-02	.3987E-03	.1171E-02	.4135E-02	.2112E-01	942.42	933.22	923.26
.932532	.3092E-03	.2058E-02	.4351E-03	.1074E-02	.4021E-02	.2082E-01	942.62	934.02	924.73
.966553	.3167E-03	.2061E-02	.4440E-03	.1050E-02	.3993E-02	.2075E-01	942.70	934.26	925.18

1	-.3052775E-04	-.7396595E-04
	-.3529117E-04	-.1107478E-03
	-.4705165E-04	-.1316777E-03
	-.4736429E-04	-.1223041E-03
	-.3061423E-04	-.1056329E-03
	-.3160538E-04	-.9326155E-04
	-.1872976E-04	-.8379708E-04
	-.1760620E-04	-.7970510E-04
	-.4296391E-04	-.7263793E-04
	.4589334E-04	-.7101730E-04
2	-.2003974E-04	-.6930519E-04
	-.1271369E-05	-.1096456E-03
	-.4312946E-05	-.1363065E-03
	-.1018658E-05	-.1309206E-03
	-.3277295E-05	-.1157947E-03
	-.2248688E-05	-.1044209E-03
	-.2519921E-05	-.9589393E-04
	-.2864443E-05	-.9221147E-04
	-.2446485E-04	-.8592261E-04
	.3904908E-04	-.8449182E-04
3	-.1363337E-04	-.6930519E-04
	-.3051263E-04	-.1096456E-03
	.4646675E-04	-.1363065E-03
	-.5664632E-04	-.1309206E-03
	-.7992727E-04	-.1157947E-03

camente paralelas existiendo poca variación en sus respectivas concentraciones.

Con los datos de este nuevo estado estable generado por el sistema perturbamos la concentración del oxígeno a la entrada del reactor aumentando su concentración a  $0.006099 \text{ lb mol /ft}^3$ . Dejamos transcurrir el tiempo y graficamos gráfica (10) para 360.4 segundos, en este instante observamos como la perturbación ha modificado las condiciones del estado estable, curva que fué mostrada en la gráfica anterior.

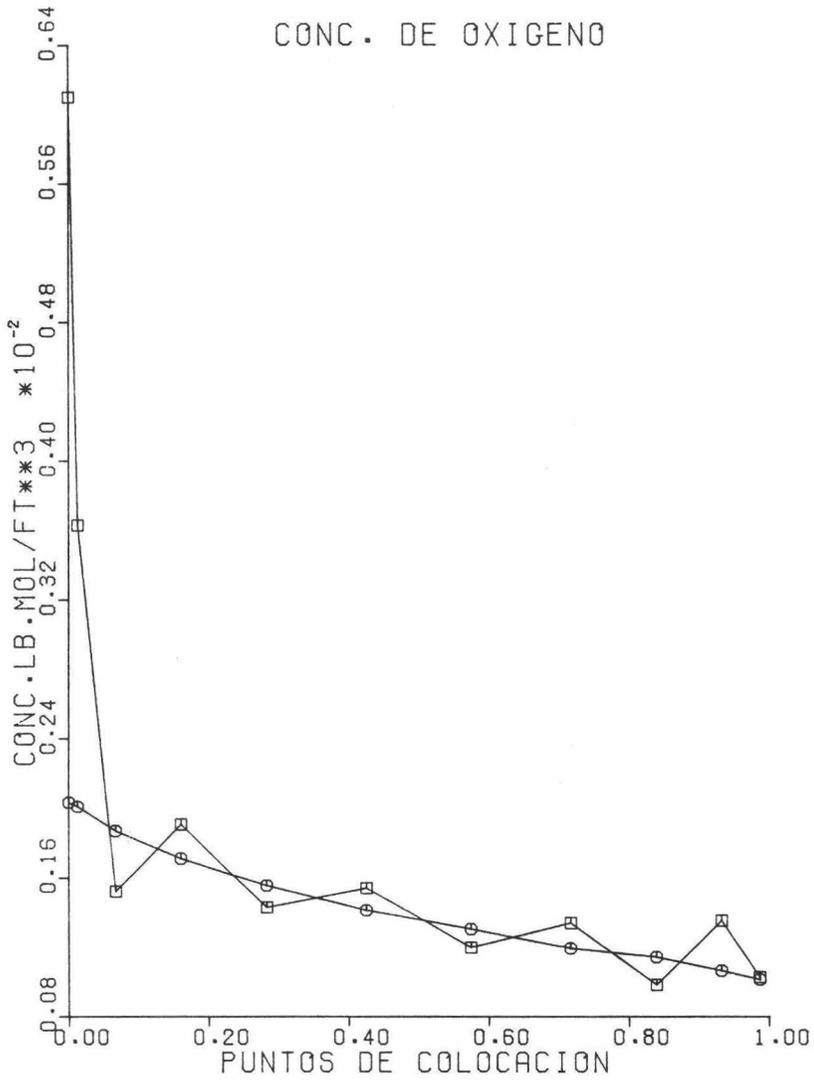
Esto se interpreta como una alteración al estado estable de una forma inminente a lo largo del reactor, sin embargo si comparamos esta alteración con un tiempo menor transcurrido 36.4 seg. gráfica (10) observamos como la diferencia de perturbación entre las dos curvas tiende a separarse definitivamente del estado estable y sigue la tendencia de alcanzar un nuevo equilibrio a un tiempo en el cual crea, una curva similar a la representante inicial, pero separada por el incremento de concentración dado por el estímulo mencionado.

Este fenómeno es comparable con la situación que prevalece con las gráficas representantes de la variación del etileno.

En la gráfica (11) se realiza el estudio comparativo del nitrógeno gas que se considera inerte en la reacción. En este análisis se compara tres curvas.

La variación de concentración alcanzada por los datos originales a lo largo del reactor, la nueva curva originada por el sistema a 1080 segundos y la curva que fué ---

## CONC. DE OXIGENO



□ 360.400 SEG. OXIG. PERTURB.  
 ○ 1080.000 SEG. OXIG. EN REACTOR

Gráfica ( 10 )

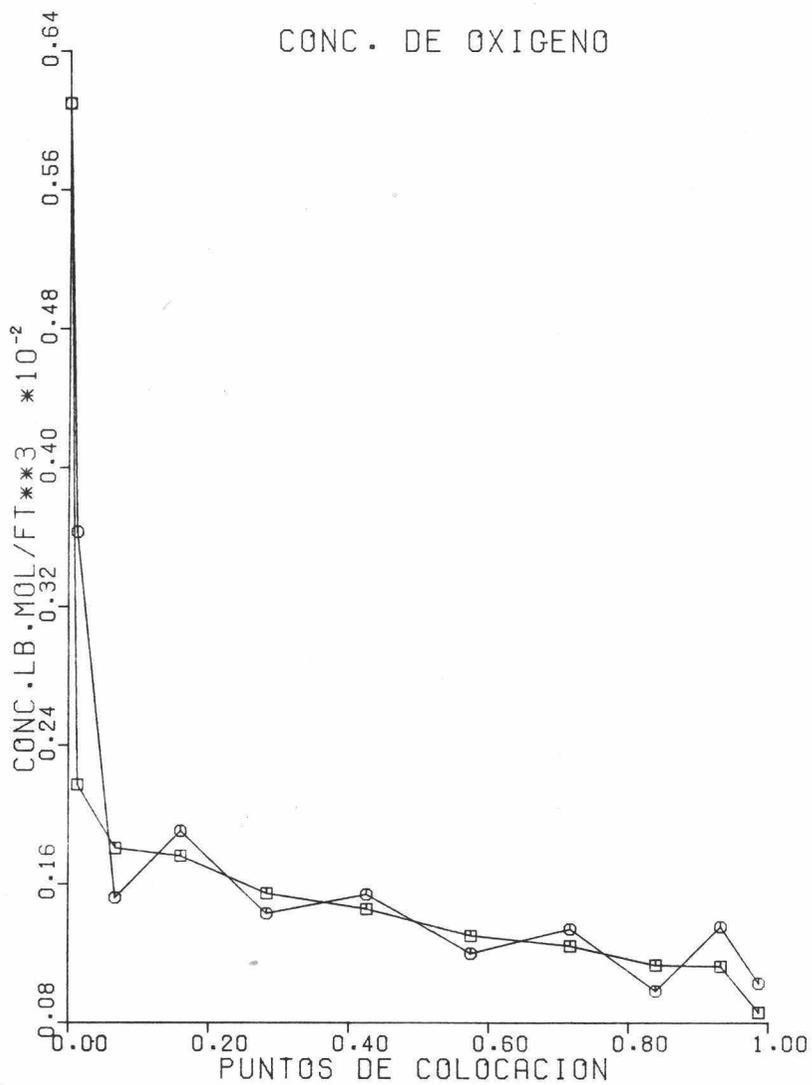
TIEMPO TRANSCURRIDO 360.360SEG.

LONG. REAL DEL REACTOR= 25.0 PIES

LONG. REACTOR ADIMENSIONAL		CONCENTRACIONES LB./MOL/PIES CUB.					TEMPERATURAS GRAD. RANKINE		
C2H4O		CO2	H2O	O2	C2H4	INERTES	TI	TW	TO
0.130470-01	0.157220-04	0.201140-02	0.124880-03	0.363110-02	0.521400-02	0.225710-01	900.24	900.24	900.58
0.674200-01	0.368500-04	0.194630-02	0.142090-03	0.152240-02	0.490390-02	0.234910-01	916.17	916.16	915.65
0.160200 00	0.745190-04	0.192330-02	0.177070-03	0.190540-02	0.472230-02	0.222250-01	926.98	926.97	927.03
0.283300 00	0.133280-03	0.195100-02	0.238140-03	0.142900-02	0.455400-02	0.221250-01	931.10	931.09	931.01
0.425560 00	0.187720-03	0.199190-02	0.296870-03	0.154090-02	0.441070-02	0.216570-01	931.74	931.73	931.80
0.574440 00	0.230670-03	0.202470-02	0.344420-03	0.119940-02	0.430430-02	0.216540-01	932.15	932.15	932.08
0.716760 00	0.270240-03	0.205410-02	0.389800-03	0.133900-02	0.419470-02	0.212240-01	932.81	932.81	932.88
0.859700 00	0.286420-03	0.205660-02	0.406450-03	0.982250-03	0.413380-02	0.212270-01	933.16	933.16	933.05
0.952530 00	0.313400-03	0.206510-02	0.439780-03	0.135910-02	0.401550-02	0.205670-01	933.99	933.99	934.15
0.986950 00	0.329140-03	0.207690-02	0.458950-03	0.386130-03	0.599370-02	0.214030-01	934.16	934.15	933.50



## CONC. DE OXIGENO



□ 36.400 SEG. OXIG. PERTURB.  
 ○ 360.400 SEG. OXIG. PERTURB.

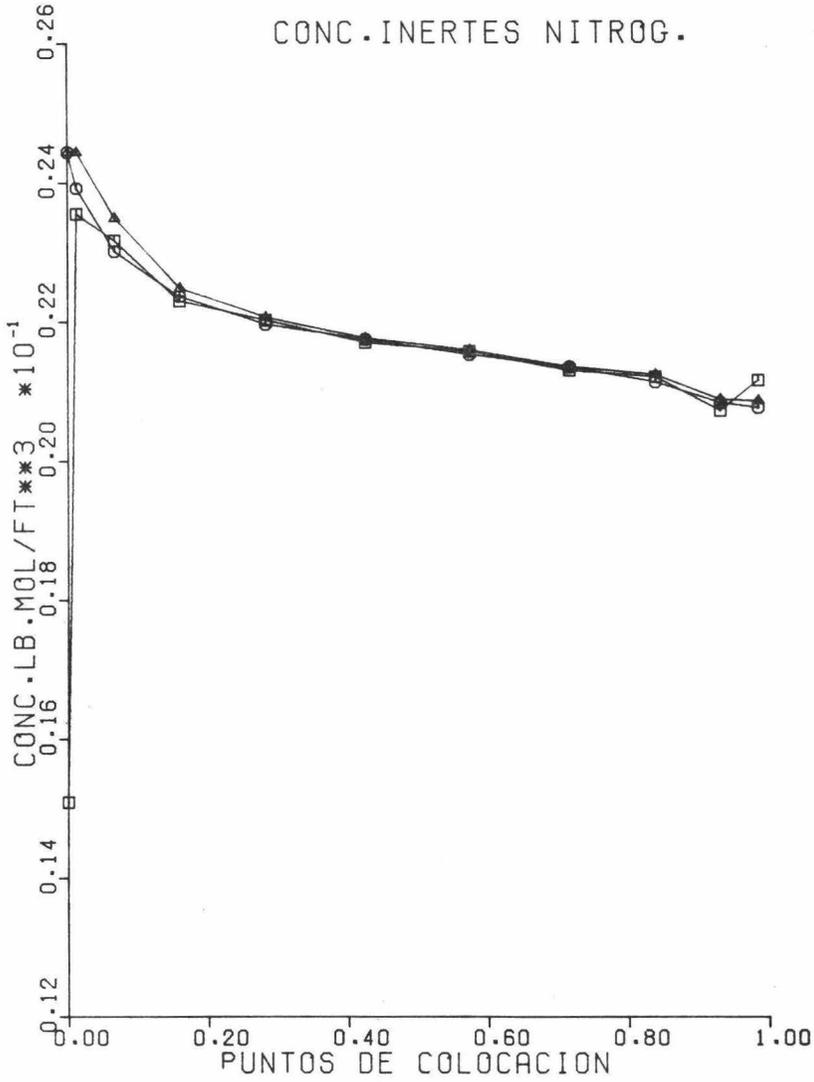
Gráfica (11)

TIEMPO TRANSCURRIDO 36.360SEG.

LONG. REAL DEL REACTOR= 25.0 PIES

LONG. REACTOR ADIMENSIONAL	C2H4D	CONCENTRACIONES LB. MOL/PIES CUB.					INERTES	TEMPERATURAS GRAD. RANKINE		
		CO2	H2O	O2	C2H4	TI		TW	TO	
0.13047D-01	0.11549D-04	0.19906D-02	0.12075D-03	0.21735D-02	0.54200D-02	0.23553D-01	900.20	900.21	900.64	
0.67441D-01	0.30292D-04	0.19298D-02	0.13483D-03	0.18069D-02	0.48103D-02	0.23165D-01	916.20	916.19	915.87	
0.16030D 00	0.68381D-04	0.19141D-02	0.17080D-03	0.17623D-02	0.47712D-02	0.22298D-01	926.98	926.97	926.94	
0.28330D 00	0.12819D-03	0.19445D-02	0.23272D-03	0.15477D-02	0.45231D-02	0.22019D-01	931.11	931.10	930.92	
0.42556D 00	0.18239D-03	0.19857D-02	0.29124D-03	0.14562D-02	0.44458D-02	0.21697D-01	931.73	931.73	931.70	
0.57444D 00	0.22621D-03	0.20185D-02	0.33946D-03	0.13017D-02	0.42790D-02	0.21570D-01	932.16	932.16	932.01	
0.71670D 00	0.26553D-03	0.20482D-02	0.38460D-03	0.12421D-02	0.42334D-02	0.21294D-01	932.80	932.80	932.80	
0.85970D 00	0.28156D-03	0.20488D-02	0.40273D-03	0.11320D-02	0.40909D-02	0.21196D-01	933.17	933.17	933.00	
0.93253D 00	0.31158D-03	0.20617D-02	0.43791D-03	0.11251D-02	0.40899D-02	0.20708D-01	933.97	933.97	934.07	
0.98695D 00	0.32152D-03	0.20653D-02	0.44962D-03	0.85930D-03	0.37563D-02	0.21146D-01	934.22	934.20	933.60	

## CONC. INERTES NITROG.



- 36.400 SEG. INERTES PERTURB.
- 0.000 SEG. INERTES
- △ 1080.000 SEG. INERTES

perturbada en su inicio a 36.4 seg.

La gráfica mencionada nos demuestra un equilibrio entre estas tres curvas, permaneciendo una variación prácticamente imperceptible a lo largo del reactor.

## CONCLUSIONES

Tomando en cuenta las limitaciones del modelo, las que fueron consideradas en una sección anterior y de entre las cuales destaca la concerniente a la incompresibilidad del gas, se puede concluir que:

I. Con respecto al modelo:

- a) Responde, al menos cualitativamente, en la misma forma en que el reactor real lo hace.
- b) Como se señala en un trabajo anterior (Arellano, 1974), el hecho de considerar la dependencia de las propiedades físicas con respecto a las variaciones de temperatura y composición, provoca ciertos problemas al resolver las ecuaciones que disuelven el comportamiento del reactor.

II. Con respecto al método numérico:

- a) Una desventaja que vale la pena señalar, es la cantidad de memoria que se utiliza, lo cual complicaría mucho la situación si se removiera la restricción de incompresibilidad del gas.
- b) Siendo este uno de los primeros trabajos que se presentan sobre la aplicación del método de colocación ortogonal a un reactor real, los resultados obtenidos fueron, en general, bastante satisfactorios.

Finalmente vale la pena señalar que este trabajo debe continuarse, con el fin de tener un modelo que represente mas adecuadamente, el reactor real, con el propósito de tener resultados confiables, que permitan obtener conclusiones sobre la operación del reactor para producir óxido de etileno.

## B I B L I O G R A F I A

BRUCE A. FINLAYSON.

THE METHOD OF WEIGHTED RESIDUALS AND VARIATIONAL PRINCIPLES.  
ACADEMIC PRESS. 1972.

NOBLE BRADFORD FERGUSON.

ORTOGONAL COLLOCATION AS A METHOD OF ANALYSIS IN CHEMICAL  
REACTION ENGINEERING.  
UNIVERSITY OF WASHINGTON. 1971.

BRUCE A. FINLAYSON.

PACKED BED REACTOR ANALYSIS BY ORTHOGONAL COLLOCATION.  
UNIVERSITY OF WASHINGTON. 1970.

NOBLE B. FERGUSON Y BRUCE A. FINLAYSON.

TRANSIENT CHEMICAL REACTION ANALYSIS BY ORTHOGONAL  
COLLOCATION.  
UNIVERSITY OF WASHINGTON. 1970.

ROBERT VICHNEVETSKY.

USE OF FUNCTIONAL APPROXIMATION METHODS IN THE COMPUTER SOLUTION OF INITIAL VALUE PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATION PROBLEMS.  
IEEE. TRANSACTIONS OF COMPUTERS, VOL. C-18, No. 6, 1969.

BRICE CARNAHAN, H. A. LUTHER, J. O. WILKES.

APPLIED NUMERICAL METHODS.

JOHN WILEY SONS. 1969.

SHAN S. KUO.

COMPUTER APPLICATIONS OF NUMERICAL METHODS.

ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY. 1972.

WILFRED KAPLAN.

DIFERENTIAL EQUATIONS.

ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY. 1964.

ANTONIO MONTALVO, J. L. SAN JOSE, F. FRANSSSEN.

MODELO MATEMATICO DE UN CIRCUITO DE SINTESIS PARA LA

PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO.

I.M.P. VOLUMEN 5, NUM. 3. JULIO 1973.

BRICE CARNAHAN, WARREN D. SEIDER, DONALD L. KATZ.

OXIDED ETHYLENE PLANT DESIGN.

COMPUTERS IN ENGINEERING DESIGN EDUCATION.

THE UNIVERSITY OF MICHIGAN. VOLUMEN 2. 1966.

R.B. BIRD, W.E. STEWART, E. N. LIGHTFOOT.

FENOMENOS DE TRANSPORTE.

EDITORIAL REVERTE. 1960.

ERNEST J. HENLEY, EDWARD M. ROSEN.

MATERIAL AND ENERGY BALANCE COMPUTATIONS.

JOHN WILEY AND SONS, INC. 1969.

RUTHERFORD ARIS.

ELEMENTARY CHEMICAL REACTOR ANALYSIS.

PRENTICE-HALL INC. 1969.

J.M. SMITH.

INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA.

C.E.C.S.A. 1972.

JAIME EMILIO ARELLANO R.

CONSIDERACIONES TEORICAS SOBRE EL EFECTO DE LA DIFUSION  
AXIAL EN EL COMPORTAMIENTO ESTACIONARIO Y TRANSIENTE  
DE UN REACTOR AUTOTERMICO.

TESIS PROFESIONAL. UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA. 1974.