

2
2EJ



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

ANALISIS DE LA INGENIERIA DE REACTORES
UTILIZANDO UN SIMULADOR DE PROCESOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A :

PAULA ALVAREZ FERNANDEZ

ASESOR: M. EN C. LUIS CEDEÑO CAERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1999.

274939

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

PAGINATION

DISCONTINUA.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

UNIDAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Análisis de la Ingeniería de Reactores utilizando un
Simulador de Procesos

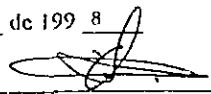
que presenta la pasante: Alvarez Fernández Paula
con número de cuenta: 9452106-5 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniera Química


Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

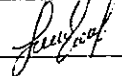
A T E N T A M E N T E.

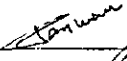
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

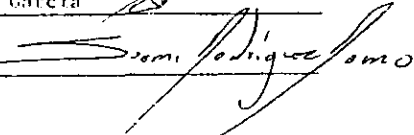
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 18 de noviembre de 199 8

PRESIDENTE I.Q. Alvaro Leo Ramírez 

VOCAL M. en C. Eligio Pastor Rivera Martínez 

SECRETARIO M. en C. Luis Cedeño Caero 

PRIMER SUPLENTE M. en C. Ricardo P. Hernández García 

SEGUNDO SUPLENTE Dra. Susmi Rodríguez Romo 

DEDICATORIAS:

A Dios, por darme la vida, por darme la oportunidad de venir a trabajar a su viña; ésta es sólo una parte Señor, de la cosecha de lo que he sembrado a tu servicio.

A Mi Madre, Ma. Santísima de Guadalupe, que ha orado a Nuestro Señor para que encontrara el camino y me permitió terminar y cooperar así para un mundo mejor.

A todos los amigos de Dios, que me han encaminado con sus propias manos hacia esta meta de mi vida, han sido mis consejeros y protectores.

A mis padres, que con sus desvelos y sus sacrificios me han ayudado para poder escalar este peldaño; especialmente a ustedes por confiar y creer en mí, aunque no he sido la hija que ustedes merecen...

A ti mamá, que me enseñaste la responsabilidad y la dedicación y has vivido paso a paso junto a mí, las penas, desvelos y alegrías de mi carrera, y a quien debo en gran parte el haber llegado hasta aquí.

A mi papá, por haberme enseñado con tu ejemplo, la necesidad del trabajo y de la constancia, y que todo lo importante en la vida cuesta, pero vale la pena luchar por conseguirlo.

A mi profesora, Ma. Irene Negrete Gómez, por enseñarme tantas cosas, ser como una madre para mí en mi etapa difícil de niña a adolescente: seré, gracias a sus consejos una profesional comprometida y una mujer útil a mi sociedad.

A mi directora Ma. Teresita Malagón y Escamilla, por su temple, su carácter y su dedicación para hacer de mí un barro útil para el Escultor...

A los sacerdotes del Colegio Salesiano, por enseñarme a amar a Cristo y a amar a María Auxiliadora; gracias a ustedes trataré de vivir en mi vida profesional con los valores del Evangelio.

A mis maestros de la Universidad, que compartieron conocimientos y mis compañeros, con paciencia, profesionalismo y capacidad.

A mi asesor, el M. En C. Luis Cedeno Caero, por sus enseñanzas, su apoyo para poder continuar con mi titulación y su calidad humana.

A mis compañeros, en especial a Rodolfo Zanella, con quien compartí como con nadie los avances en esta carrera, nuestros esfuerzos, dificultades y logros. Nunca cambies.

A todos mis compañeros y amigos, con quienes viví experiencias agradables y con quienes la Universidad fue una etapa inolvidable para nosotros.

A mis pequeños y grandes amores, que me han apoyado y dado su cariño, su comprensión y su consejo.

A todos ustedes.

Gracias.

RECONOCIMIENTOS:

Al maestro Ricardo Paramount Hernández por facilitarme el uso del programa simulador Aspen Plus.

A la Sección de Química Analítica, en especial a la Maestra Ma. Guadalupe Pérez Caballero por facilitarme el uso de la Red del Proyecto PAPIME.

A todos los maestros Sinodales en este proyecto de tesis, por darse tiempo para revisarlo, corregirlo y dar su fallo.

A quienes, de una u otra manera colaboraron para el logro de este trabajo.

Gracias.

INDICE

CAPITULO I	1
I.1 INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LA INGENIERÍA DE REACTORES	2
I.2 OBJETIVOS.	4
I.3 GENERALIDADES	4
a)Reacciones homogéneas	5
i)Determinación de una ecuación cinética particular	6
b)Reacciones heterogéneas	7
i) Determinación de una ecuación cinética particular	7
CAPITULO II	
II.1 FUNDAMENTO DEL DISEÑO DE REACTORES	12
CAPITULO III	24
III.1 INTRODUCCION A LA SIMULACIÓN DE PROCESOS	25
III.2 DESCRIPCIÓN DE LOS SIMULADORES DE PROCESOS	25
III.3 ESTRATEGIA MODULAR SECUENCIAL	27
III.4 MANEJO DE REACTORES DEL SIMULADOR DE PROCESOS ASPEN PLUS	29
CAPITULO IV	
IV.1 DESARROLLO DE UN EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL MANEJO DE REACTORES IDEALES (FORMA MANUAL)	45
CAPITULO V	
V.1 DESARROLLO DEL EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL MANEJO DE REACTORES IDEALES UTILIZANDO EL SIMULADOR DE PROCESOS ASPEN PLUS.	97
-VARIABLES MANEJADAS EN CADA MÓDULO UTILIZADO POR EL ASPEN PLUS	
-PARÁMETROS UTILIZADOS EN CADA MÓDULO	98
-CARACTERIZACIÓN DEL SIMULADOR DE PROCESOS	101
a)Reacción de formación del HI en fase gaseosa a partir de H ₂ y I ₂	103
b)Reacción de descomposición en fase gaseosa del Bromuro de etilo	106
	107
-EJEMPLOS ILUSTRATIVOS PARA LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL TRIÓXIDO DE AZUFRE A PARTIR DE DIÓXIDO DE AZUFRE Y OXÍGENO EN FASE GASEOSA HOMOGÉNEA	110
-EJEMPLOS DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA(FORMA MANUAL)	122
-EJEMPLOS DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA (ASPEN PLUS)	135

CAPITULO VI	
VI.1 ANALISIS DE RESULTADOS	138
VI.2 JUSTIFICACION DE LOS RESULTADOS TEÓRICOS Y LOS EXPERIMENTALES	144
VI.3 CONCLUSIONES	152
ANEXOS	154
1.ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES	155
2.ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS EXPERIMENTALES	
3.DESARROLLO DE UN PROCESO REACCION-SEPARACIÓN PARA LA HIDRÓLISIS DEL ANHÍDRIDO ACÉTICO.	156
4.DESARROLLO DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA ENTRE DIÓXIDO DE AZUFRE Y AGUA PARA DAR ÁCIDO SULFÚRICO EN UN REACTOR DE LECHO DE GOTEO, UTILIZANDO EL ASPEN PLUS	168 170
REFERENCIAS	186

SECCION DE NOMENCLATURA

k =Constante de velocidad de reacción (cantidad de materia/volumen x tiempo)/(concentración)ⁿ

n = orden de reacción

T = temperatura

V = volumen del reactor

F = Flujo de alimentación en kmoles/hr (molar)

X_A = Conversión fraccional global en función del reactivo limitante

R_A = Velocidad de reacción (cantidad de materia/volumen x tiempo)

C = concentración (Molaridad)

τ = Tiempo de residencia del reactor (tiempo)

Q = Flujo volumétrico (o Cantidad de calor) (volumen /tiempo) (Btu/hr) o (cal/s)

N = numero de reacciones

ΔH = Cambio de entalpía de reacción

R = Constante Universal de los gases

K = constante de equilibrio

P = Presión (atm)

∂ = Signo diferencial

λ = Pendiente de la línea de operación adiabática

C_p = Capacidad calorífica a presión constante

POT= Perfil óptimo de temperaturas

V o Q = Flujo volumétrico

∞ = infinito

R = Velocidad de recirculación

r =Velocidad de reacción como variable a especificar

y = fracción mol de la fase gaseosa (adimensional)

m = flujo másico

W = Peso de catalizador

ρ = densidad
 x = Conversión experimental
 n = número de datos (en análisis estadístico)
 Σ = Sumatoria
 s = desviación estándar
 a = ordenada al origen
 b = pendiente
 r =coeficiente de regresión lineal
 S = Desviación estándar global
 P = Probabilidad
 α = Confianza
 t = t de student
 Y = Variable dependiente
 S_b = Desviación del coeficiente de regresión lineal
 β_E =Pendiente
 H = Hipótesis
 D = diferencias
 B = Coeficiente del plano
 $S_{y_{x_1x_2}}$ = Error estándar de regresión múltiple
 μ = Media de la variable de tratamiento o bloque
 F = En análisis estadístico variable de estimación de análisis de varianza
 A = factor preexponencial (unidades de la constante de velocidad de reacción)
 δ = espesor de la película
 μ = viscosidad del líquido
 R = radio de la partícula
 θ = ángulo del anillo
 β = En el anexo correspondiente a la reacción que involucra al catalizador en esferas,
 ángulo de llenado
 η = ángulo entre hileras
 ε_b = Fracción hueca

g = Constante de gravedad

N = en el anexo correspondiente a la reacción con catalizador en esferas, número de partículas.

D = Difusividad

L = Carga de líquido

H = Altura de la columna

G = Masa-velocidad

a =área de sección transversal de torre por unidad de volumen

LHSV=(Liquid Hourly Space Velocity) Espacio-velocidad para reacciones de gases y aceites derivados del petróleo. Se basa en la alimentación en forma líquida de la mezcla reactiva. Es el número de volúmenes de la alimentación líquida de aceite crudo en condiciones de presión y temperatura, que puede tratarse en una hora, medidos en volúmenes de reactor. [=]tiempo⁻¹

WHSV= Weight Hourly Space Velocity. Es espacio-velocidad para reacciones de gases y aceites derivados del petróleo, basada en el peso del catalizador.

[=]kgmol A/hr (kg/kmol A)/(kg de catalizador)

Subíndices:

A= Reactivo limitante

mín.= mínimo

máx.=máximo

b= Referente al coeficiente de regresión

c=crítico

p=presión

o=inicial

en.=entrada

i=inicial

f=final

sal. Salida

n= número de etapa

1,2= Valores a diferentes condiciones

A,B,C= Tratamientos

T₁, T₂,T₃= Bloques

SO₃, SO₂, O₂, N₂= Componentes

s=Salida

r=reacción

b= Coeficiente estequiométrico (Anexo 4)

CAPITULO I

I.1 INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LA INGENIERÍA DE REACTORES

I.2 OBJETIVOS.

I.3 GENERALIDADES

a)Reacciones homogéneas

i)Determinación de una ecuación cinética particular

b)Reacciones heterogéneas

i)Determinación de una ecuación cinética particular

I.1 INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LA INGENIERÍA DE REACTORES

El presente trabajo está basado en el desarrollo de los cursos de Ingeniería de Reactores. Se parte de los fundamentos necesarios para entender las características principales de una reacción, los tipos que comprende y los alternativas a escoger para llevarla a cabo, siguiendo con las características de un sistema reactor, los tipos de dispositivos que pueden utilizarse y la diversidad de condiciones de operación de los mismos, tomando en cuenta los recursos con los que se cuenta para llevarla a cabo. Al llegar al desarrollo de problemas específicos se plantea la necesidad real de mejorar tanto la precisión como la calidad de los resultados esperados de una reacción específica, por lo que se hace uso de un programa simulador de procesos que permita establecer una amplia gama de condiciones operativas, con una precisión adecuada, con varios métodos a seleccionar y con un tiempo menor al requerido si se realiza el mismo trabajo en la forma convencional.

Esta necesidad surge debido a al gran variedad de sistemas reactivos, así como de cinéticas de reacción posibles, lo cual lleva a la necesidad de más y mejores métodos para la resolución de las ecuaciones involucradas en la determinación de condiciones de operación de un sistema real.

La simulación de un proceso nos llevará a un conjunto de resultados que pueden o no ser diferentes a los resultados experimentales o a los cálculos teóricos. Esa diferencia puede depender de varios factores, entre ellos, las ecuaciones de balance de materia y energía, la precisión con la que se realizan los cálculos o los métodos analíticos que utiliza el simulador para la convergencia de la solución de

las ecuaciones diferenciales que representan el sistema. Por lo tanto, es necesario encontrar las fuentes de variación, realizando un análisis de los procesos químicos por medio de esta herramienta computacional, favoreciendo la minimización de tiempo y errores y la optimización de condiciones para los procesos desarrollados.

Al encontrar las fuentes de variación pueden hacerse los procesos químicos más eficientes, ya que el sistema reactor influye sobre la economía del proceso al determinar el tamaño de las unidades necesarias y al fijar la distribución de productos, y una adecuada selección del mismo permite reducir los costos de equipo y operación, dar seguridad, estabilidad y flexibilidad a la operación y planea a futuro la vida útil de los dispositivos de reacción química y la capacidad del sistema reactor para adaptarse a diferentes condiciones de operación y/o nuevos procesos.

Para llegar al cumplimiento de la meta de este trabajo, es necesario el conocimiento de las características y tipos de programas simuladores, para determinar el campo de acción y caracterizar el programa que, en este caso se está utilizando. Por lo tanto, se parte de la presentación del simulador ASPEN PLUS como programa de computadora digital que realiza balances de materia y energía y proporciona información suficiente para el desarrollo de la ingeniería básica, estableciéndose el tipo de estrategia general para la obtención de dicha información, centrándose en el estudio de reactores químicos.

I.2 OBJETIVOS:

Los objetivos que se pretenden alcanzar son:

- Estudiar un sistema reactivo a diferentes condiciones de operación, a fin de definir su dependencia mutua.
- Establecer una metodología de estudio utilizando el simulador de procesos ASPEN PLUS para estudiar diversos sistemas reactivos.
- Establecer las diferencias entre los resultados obtenidos teóricamente y los resultados obtenidos utilizando ASPEN PLUS y evidenciar las ventajas de la utilización del simulador de procesos .
- Analizar un sistema de reacción que involucra equipo de separación adicional como una aplicación del uso del programa simulador.

I.3 GENERALIDADES.

Los procesos químicos industriales se han de proyectar para obtener económicamente un determinado producto, a partir de diferentes materias primas, que se someten a etapas diferentes de tratamiento. Las materias primas se someten primero a una serie de etapas de tratamiento físico para ponerlas en la forma en que puedan reaccionar químicamente, y a continuación pasan al reactor. Los productos de reacción han de someterse después a nuevos tratamientos físicos (separaciones, purificaciones, etc.) para obtener el producto deseado.

El diseño de los aparatos empleados en las etapas de tratamiento físico, se estudia en las operaciones básicas de la Ingeniería Química, mientras que para los equipos donde ocurren las transformaciones químicas, es necesario conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del aparato en el que ésta ha de efectuarse a escala, en el reactor. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema alcance prácticamente el equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.

La cinética química no está relacionada con los procesos físicos, sino solamente con la velocidad de transformación de átomos y moléculas de una forma estructural a otra, y trata principalmente del estudio de la velocidad de reacción, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la

magnitud de esa velocidad de reacción.

En la tabla 1 se presenta una clasificación de las reacciones químicas empleada en el diseño de reactores. Esta tabla está basada en reacciones catalíticas, no catalíticas, homogéneas y heterogéneas y en ella se presentan ejemplos de dichas reacciones.

Reacciones Químicas	No Catalizadas	Catalizadas
Homogéneas	La mayor parte de las reacciones en fase gaseosa	La mayor parte de las reacciones en fase líquida
	Reacciones rápidas tales como la combustión de una llama	Reacciones en sistemas coloidales. Reacciones con enzimas microbiológicas
Heterogéneas	Combustión del carbón	Síntesis del amoníaco
	Tostación de minerales	Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico
	Ataque de sólidos por ácidos	Cracking del petróleo
	Absorción gas-líquido con reacción	Oxidación de SO ₂ a SO ₃
	Reducción de minerales de hierro a hierro y acero	

Tabla 1. Clasificación de las reacciones químicas empleada en el diseño de reactores

a) Reacciones homogéneas

En las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Si la reacción está catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase.

En los sistemas homogéneos se emplea la velocidad de reacción casi exclusivamente como la medida intensiva basada en la unidad de volumen de fluido reaccionante.

El transcurso de este tipo de reacciones depende de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y presión del sistema.

No deben influir sobre la velocidad de las reacciones homogéneas: la forma del recipiente, las propiedades de las superficies de los sólidos en contacto con la fase, y las características difusionales del fluido.

i) Determinación de una ecuación cinética particular

Una ecuación cinética caracteriza a la velocidad de reacción y su forma puede provenir de resultados experimentales, de consideraciones teóricas, o ser simplemente el resultado de un procedimiento empírico de ajuste de curvas. El valor de los coeficientes cinéticos de la ecuación, solamente pueden determinarse por vía experimental ya que resultan en la mayoría de los casos.

La determinación de la ecuación cinética suele realizarse, generalmente, mediante un procedimiento en dos etapas: primero se determina la variación de la velocidad con la concentración a temperatura constante, y después la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura.

La determinación de la extensión de la reacción para diversos tiempos, puede seguirse por varios caminos, por ejemplo:

1. Siguiendo la marcha de la concentración de un determinado componente.
2. Siguiendo la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción.
3. Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante.
4. Siguiendo la variación del volumen, en un sistema a presión constante.

Para analizar los datos cinéticos se emplean dos métodos: el integral y el diferencial. En el método integral seleccionamos una forma de ecuación cinética. Una vez integrada esta ecuación, se corrobora si el modelo propuesto es satisfactorio. En el método diferencial se realiza directamente el ajuste de la expresión cinética a los datos, sin integración alguna.

b) Reacciones heterogéneas

En los sistemas heterogéneos, además de los factores que normalmente han de tenerse en cuenta en los sistemas homogéneos, se han de considerar otros dos factores:

1. Complejidad de la ecuación cinética. Habrán de incluirse los términos correspondientes al transporte de materia, además de las ecuaciones cinéticas químicas usuales de las reacciones heterogéneas, que normalmente son más complejas que una ley de potencia.
2. Modelos de contacto en los sistemas de dos fases. Como los modelos ideales de flujo para el fluido reaccionante se encuentran: el flujo en pistón y el flujo en mezcla completa.

i) Determinación de una ecuación cinética particular

Como la ecuación cinética para una reacción heterogénea ha de tener en cuenta, en general más de un proceso se ha de incorporar en una expresión cinética global los distintos procesos que implican tanto etapas de transporte físico, como etapas de reacción. Si los diferentes caminos paralelos son independientes entre sí, la velocidad total será simplemente la suma de todas las velocidades individuales. Si el cambio global requiere que se efectúen sucesivamente un determinado número de etapas, en el estado estacionario todas las etapas transcurrirán a la misma velocidad.

En los sistemas heterogéneos normalmente las diferentes resistencias a la reacción están en serie, en otros sistemas, como por ejemplo en las reacciones catalizadas por sólidos existen relaciones más complejas en serie-paralelo.

Algunas observaciones en la determinación de la ecuación cinética son:

1. Cuando han de compararse o combinarse velocidades es necesario definir las con respecto a la misma base.
2. Cuando hemos de combinar las velocidades generalmente no se conocen las concentraciones o composiciones de las sustancias en las interfases, por lo que debemos expresar la velocidad en función de la diferencia global de concentraciones. Si no son lineales todas las relaciones funcionales, la expresión resultante puede ser muy compleja.
3. Cuando una de las etapas (transporte de materia o reacción química) presenta la

mayor contribución a la resistencia global, debido a la variación en la velocidad y a la variación en la temperatura, la etapa más lenta es la etapa controlante de la velocidad y puede considerarse que es la única que influye sobre la misma.

Otra alternativa consiste en substituir la curva concentración-velocidad por un recta aproximada y después combinarla con los otros términos de la velocidad. Para efectuar la simplificación se desarrolla en serie de Taylor a la expresión de la velocidad no lineal y se toman solamente los términos lineales. Las ecuaciones de diseño para estos modelos de flujo ideal pueden deducirse sin gran dificultad; sin embargo, cuando el flujo real se desvía mucho del ideal, podemos desarrollar modelos que se ajusten lo más posible al flujo real, o deducir el funcionamiento con modelos ideales que abarquen el flujo real.

En las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos, la presencia de la superficie catalítica en las proximidades de las moléculas de un gas reactivo es primordial para que se efectúe la reacción.

En la deducción de las expresiones de velocidad para reacciones catalíticas han de tenerse en cuenta los distintos procesos que pueden ofrecer resistencia a la reacción.

Para una sola partícula de catalizador poroso, podemos representar estos procesos del modo siguiente:

- 1. Resistencia a la transferencia de masa a través de la película gaseosa.*
- 2. Resistencia a la transferencia de masa a través de los poros.*
- 3. Adsorción de cuando menos un reactivo en la superficie catalítica*
- 4. Reacción superficial*
- 5. Resistencia a la difusión de los productos en los poros.*
- 6. Resistencia a la transferencia de masa a través de la película gaseosa para los productos.*
- 7. Resistencia a la transferencia de calor.*

En el desarrollo de teorías, hay una que supone que la reacción tiene lugar en centros activos de la superficie del catalizador, y se admite que se presentan sucesivamente las tres etapas siguientes en la superficie:

Etapa 1. Se adsorbe una molécula en la superficie y queda adsorbida en el centro activo.

Etapa 2. La molécula adsorbida reacciona con otra molécula situada en un lugar adyacente, con una procedente de la corriente gaseosa, o simplemente se descompone en dicho lugar.

Etapa 3. Los productos se desorben, con lo cual el centro activo queda libre.

Por otra parte se supone que existe un equilibrio entre toda la cantidad de especies en la fase fluida y los reactivos adsorbidos.

Para saber cuándo ha de considerarse la resistencia de la película de cualquier tipo puede hacerse de muchas maneras:

1. Efectuando experiencias para ver si la conversión varía al modificar la velocidad del gas, cuando permanece constante el tiempo espacial. Para ello podemos utilizar cantidades diferentes de catalizadores en los reactores integrales y diferenciales.
2. Disponiendo de datos de temperatura y coeficientes de transferencia de masa, se puede calcular si es importante la resistencia de la película a la transmisión del calor y si es importante la resistencia de la película al transporte de materia, comparando el coeficiente cinético de primer orden observado basado en el volumen de la partícula, con el coeficiente de transporte de materia para este tipo de flujo.
3. Si la velocidad de reacción aumenta cuando se modifica la temperatura, el primer tipo de resistencia de la película que influye sobre la velocidad es el de transmisión de calor

En el diseño de reactores ha de tenerse bien claro el tipo de reacciones que se han de llevar a cabo. Es decir, si son reacciones simples o múltiples (éstas últimas pueden ser en serie, paralelo o serie-paralelo) o si las reacciones son elementales o no elementales. Esto hará más fácil la tarea de seleccionar el mejor tipo de contacto y las condiciones de operación requeridas, así como controlar el o los productos a obtener.

En la mayoría de las ocasiones es común encontrar reacciones no elementales, puesto que no siempre corresponden los órdenes de reacción de la ecuación cinética con los coeficientes estequiométricos. Estas reacciones se explican bajo la suposición de que lo observado es el efecto global de una secuencia

de reacciones elementales; y por lo tanto es posible simplificar un poco el esquema de reacción.

Dado que la cinética química considera el equilibrio termodinámico como un estado estacionario dinámico y no como una situación estática, el equilibrio puede estudiarse desde el punto de vista termodinámico, donde el sistema se analiza como un sistema en equilibrio con sus alrededores, y en forma más importante, desde el punto de vista cinético pues es más fácil estudiar las velocidades directas e inversas de todas las reacciones involucradas.

La dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de las especies químicas se ve representada en el orden de reacción, el cual es diferente a la molecularidad, sólo coinciden ambas en el caso de reacciones elementales. Asimismo, el orden no necesariamente es un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse por un número entero.

La ecuación cinética depende no solamente de las concentraciones de las especies (es decir la composición), sino también de la temperatura. Por lo tanto, la velocidad será función de la temperatura y de la composición.

El efecto de la temperatura se ve reflejado en la constante de velocidad de reacción, la cual es una función de la energía de activación. La temperatura también influye sobre la constante de equilibrio, y este efecto es bastante importante en reacciones elementales reversibles donde su efecto determina la dirección de un equilibrio y la espontaneidad de una reacción. Por lo tanto la ecuación de Arrhenius y la de Van't Hoff expresan estos efectos, respectivamente. Para seleccionar una temperatura adecuada es necesario involucrar una representación de \ln del coeficiente cinético frente a $1/T$ a fin de que pueda seleccionarse una temperatura adecuada para el desarrollo de la reacción, y que la dirección del equilibrio se desplace hacia la reacción directa o inversa según se desee la distribución de productos

Las conclusiones termodinámicas de las características de la variación de las condiciones de reacción y de equilibrio se presentan en forma resumida a continuación:

1) La constante de equilibrio termodinámica no depende de la presión del sistema, de la presencia o ausencia de inertes, ni de la cinética de la reacción, sólo depende de la temperatura del sistema.

2) Aunque no depende de la presión o presencia de inertes, la concentración de equilibrio de las sustancias y la conversión de equilibrio de los reactores pueden depender de estas variables, para reacciones en fase gaseosa

3) Al aumentar la temperatura, el valor de la constante de equilibrio aumenta para las reacciones endotérmicas y disminuye para las exotérmicas.

4) Al aumentar la presión en las reacciones en fase gaseosa, con coeficiente estequiométrico global ($\# \text{moles totales de productos} - \# \text{moles totales de reactivos}$) diferente de 0, la conversión puede verse incrementada cuando el coeficiente estequiométrico es negativo y disminuye cuando el coeficiente es positivo.

5) Para todas las reacciones la disminución de inertes actúa del mismo modo que un aumento de presión en las reacciones en fase gaseosa. (ref. 1, 2, 3)

CAPITULO II

II.1 FUNDAMENTO DEL DISEÑO DE REACTORES

Al diseñar un reactor se deben considerar los siguientes factores: **tipo y tamaño** necesario, **características del intercambio de energía con los alrededores** y **condiciones de operación** (temperatura, presión, composición y velocidades de flujo).

Un análisis de costos es necesario para determinar el diseño más provechoso, y éste debe considerar materiales de construcción, corrosión, requerimientos de agua y energía y mantenimiento.

Para lograr un máximo de utilidades es necesario determinar la instrumentación y los métodos de control para una operación óptima.

El diseño óptimo depende también, indirectamente, de las estimaciones de las condiciones del mercado, (relaciones precio-volumen de los reactores y productos). En consecuencia, en el diseño más adecuado ha de considerarse la economía global del proceso.

En el diseño de un reactor químico se ha de responder a dos preguntas principales:

1. *Cambios esperados*
2. *Rapidez con la que tendrán lugar.*

La primera cuestión concierne a la termodinámica y la segunda a los diferentes procesos de velocidad. La termodinámica suministra dos fuentes importantes de información necesarias para el diseño: el calor desprendido o absorbido durante la reacción y la extensión máxima posible de la misma.

Clasificación de los Reactores

Los reactores químicos pueden tener una gran variedad de tamaños, formas y condiciones de operación. Uno de los más comunes es el pequeño matraz o vaso que se usa en el laboratorio químico para las reacciones en fase líquida. En el vaso de laboratorio se agrega una carga de reactivos que se lleva a la temperatura de reacción, se mantiene en estas condiciones por un determinado lapso de tiempo, y después se extrae el producto de la reacción. Este reactor por lotes o intermitente se caracteriza por la variación en el grado de reacción y en las propiedades de la mezcla reaccionante con el transcurso del tiempo.

En un reactor que opera en forma continua con un flujo estable tanto de entrada de reactivos como de salida de productos, el grado de reacción puede variar con respecto a la posición en el reactor, pero no en función del tiempo.

Otra de las clasificaciones se refiere a la forma. Si el recipiente de laboratorio está equipado con un agitador eficiente, la composición y la temperatura de la masa reaccionante tenderán a ser iguales en todas las zonas del reactor. Un recipiente en el cual existe uniformidad de propiedades recibe el nombre de reactor de tanque agitado (o con buen mezclado). Si no existe mezclado en la dirección del flujo en el recipiente cilíndrico esto constituye un flujo ideal. En este caso, la masa reaccionante consiste de elementos de flujo que son independientes entre sí, teniendo cada uno diferentes composición, temperatura, etc. Las dos clasificaciones, por lotes o continuos y de tanque o tubo son independientes.

Los reactores que se manejan en el diseño preliminar y que, posteriormente se adaptan a un modelo de desviación del comportamiento ideal son:

- *Reactor de flujo en pistón (PFR)*

Se caracteriza porque el flujo del fluido a su través es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después de aquel; en realidad, en este reactor puede haber mezcla lateral de fluido, pero nunca ha de existir mezcla o difusión a lo largo de la trayectoria de flujo. La condición necesaria y suficiente para que exista flujo en pistón es que el tiempo de residencia en el reactor sea el mismo para todos los elementos del fluido.

- *Reactor de mezcla completa, reactor de retromezclado, o reactor CSTR.*

Es el reactor en el cual su contenido está perfectamente agitado, y su composición en cada instante es la misma en todos los puntos del reactor.

La ecuación de diseño para el reactor en mezcla completa se obtiene a partir del balance de materia referido a cualquier reactivo (o producto).

$F_{A0} = Q_0 C_{A0}$ es el caudal molar del componente A en la alimentación al reactor y C_{A0} es la concentración del reactivo limitante a la entrada al reactor. X_A y R_A se evalúan para las condiciones de la corriente de salida, que son iguales a las

existentes dentro del reactor.

$$V / F_{A0} = \Delta X_A / R_{AS} = X_{Af} - X_{Ai} / R_{AS} \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

Entonces, en el diseño, el tamaño de reactor necesario para una función determinada, o el grado de conversión en un reactor de tamaño conocido, se calculan directamente. En los estudios cinéticos cada experiencia en estado estacionario dará, sin integración, el volumen de la unidad. La determinación de la velocidad de reacción de un reactor de mezcla completa hace que su empleo sea muy atractivo en los estudios cinéticos, particularmente en reacciones complejas (reacciones múltiples y catalizadas por sólidos).

En los casos requeridos es necesario involucrar la variación de volumen en el cálculo del volumen del reactor determinado.

En un reactor de flujo en pistón la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV . (Ref. 1)

El balance de materia se expresa como:

$$\tau = V / Q_0 = C_{A0} \int_0^{X_A} dX_A / R_A \dots\dots\dots \text{Ecuación 2}$$

Para el caso especial de sistemas de *densidad constante*:

$$X_A = 1 - C_A / C_{A0} \quad \text{y} \quad dX_A = -d C_A / C_{A0} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3}$$

La relación de tamaños entre los reactores de mezcla completa y los de flujo en pistón, para un fin determinado, depende de la extensión de la reacción, de la estequiometría, y de la forma de la ecuación cinética.

Para iguales composiciones y caudales de alimentación (C_{A0} y F_{A0}) en ambos tipos de reactores, la ordenada de la siguiente representación da directamente la relación entre el volumen del reactor de mezcla completa y el de flujo en pistón, para cualquier conversión dada.

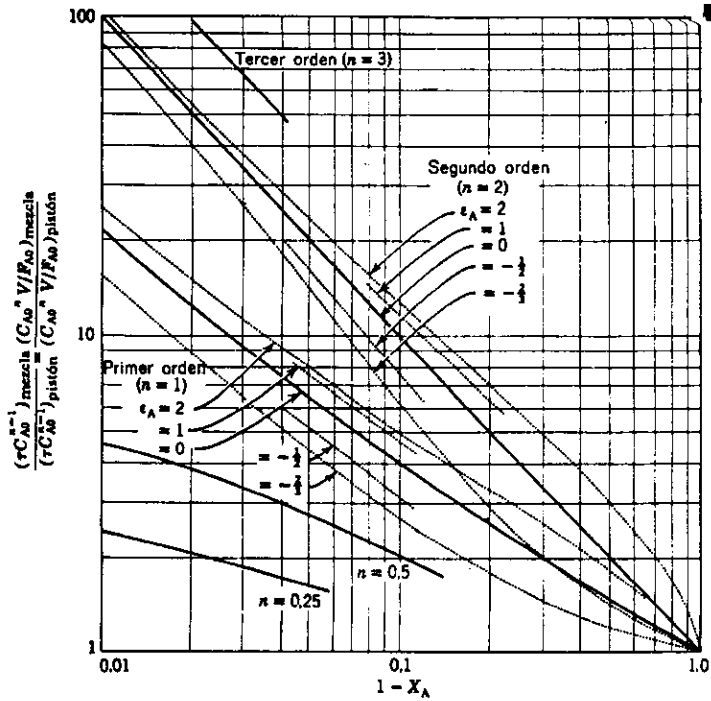


FIG. II. 1 Representación de la relación de volúmenes para CSTR y PFR con respecto a la conversión

De la figura se deduce lo siguiente:

1. Para cualquier fin determinado y para todos los órdenes positivos de reacción, el reactor de mezcla completa es siempre mayor que el reactor de flujo en pistón. La relación de volúmenes aumenta con el orden de reacción, y para reacciones de orden cero, el tamaño del reactor es independiente del tipo de flujo.
2. Cuando la conversión es pequeña el comportamiento del reactor está sólo ligeramente afectado por el tipo de flujo, la relación de volúmenes tiende a uno cuando la conversión tiende a cero. Esta relación aumenta muy rápidamente cuando la conversión es alta: por consiguiente, si la conversión ha de ser alta será muy importante conocer la representación adecuada del tipo de flujo.
3. La variación de densidad durante la reacción afectará al diseño; sin embargo, en general, su importancia es secundaria en comparación con la de los distintos tipos de flujo. La expansión durante la reacción hace que aumente la relación de volúmenes, o en otras palabras, disminuye la eficacia del reactor de mezcla completa con respecto al reactor de flujo en pistón.

Reactores de flujo en pistón en serie y/o paralelo

En ocasiones es necesario acoplar una serie de reactores para favorecer la operación, reducir los costos y asimismo incrementar una conversión determinada. Estos arreglos permiten aumentar la eficiencia del sistema reactivo y aunque necesiten una serie de instrumentos adicionales, estos pueden hacer que el manejo del proceso sea más fácil y que los productos se ven supeditados en su rendimiento al manejo de variables fáciles de modificar o controlar.

Para reactores de flujo en pistón conectados en paralelo o en una combinación de paralelo serie, podemos tratar el sistema global como un solo reactor de flujo en pistón y volumen igual al volumen total de las unidades individuales, si la alimentación está distribuida de tal manera que las corrientes de fluido tienen la misma composición. Así para reactores en paralelo, el valor de V/F o tiempo de residencia ha de ser el mismo para cada una de las ramas en paralelo. Cualquier otro modo de alimentación es menos eficaz.

Reactores de mezcla completa de igual tamaño conectados en serie

En un reactor de flujo en pistón la concentración de los reactivos disminuye progresivamente a medida que el fluido se desplaza a través del sistema; en un reactor de flujo en mezcla completa, a concentración desciende inmediatamente a un valor bajo. Debido a ésto, el reactor de flujo en pistón es más eficaz que el reactor de mezcla completa para reacciones cuya velocidad aumenta con la concentración de los reactivos, tales como las reacciones irreversibles de orden, siendo $n > 0$.

En un sistema constituido por N reactores de mezcla completa conectados en serie, aunque la concentración es uniforme en cada reactor, hay una variación de concentración al pasar el fluido de un reactor a otro. Este descenso escalonado de la concentración nos indica que cuanto mayor sea número de reactores en serie el comportamiento del sistema se aproximará más al de flujo en pistón.

Puede hacerse una comparación entre N reactores en serie con un reactor de flujo en pistón o con un reactor de mezcla completa para reacciones de primer orden cuando las variaciones de densidad son despreciables, tanto para reacciones de primer orden como para las de segundo orden.

Para una cinética cualquiera, en reactores de mezcla completa de tamaños diferentes se han de considerar dos aspectos: el cálculo de la conversión final en un sistema reactor determinado, y la determinación de la disposición más adecuada para alcanzar una conversión dada.

Para el procedimiento gráfico deducido por Jones (Ref. 1) se necesita solamente disponer de la curva R_A frente a C_A , para representar la velocidad de reacción a diferentes concentraciones.

Determinación del sistema más adecuado para una conversión dada

Para el primer reactor

$$\tau_1/C_0 = X_{A1} / R_1 \dots \dots \dots \text{Ecuación 4}$$

y para el segundo reactor

$$\tau_2/C_0 = X_{A2} - X_{A1} / R_2 \dots \dots \dots \text{Ecuación 5}$$

Trazando para dos disposiciones alternativas de los reactores y para la misma conversión final X_2 , existirá una conversión intermedia X_1 distinta, así como la relación de tamaños de los reactores (representados por dos áreas sombreadas en una curva $1/R_A$ vs. X_A , y el volumen total de los dos recipientes, área total sombreada)

Si se instalan reactores de tipos diferentes en serie, tales como un reactor de mezcla completa seguido de un reactor de flujo en pistón que a su vez va seguido de un reactor de mezcla completa, las relaciones entre los tres reactores pueden trazarse para poder predecir las conversiones intermedias entre los reactores individuales.

Disposición más adecuada de un sistema de reactores ideales

Para el empleo más eficaz de un conjunto determinado de reactores ideales se utilizarán las siguientes reglas generales:

1. Para una reacción cuya curva velocidad-concentración crece de modo continuo (cualquier reacción de orden n , con $n > 0$) los reactores deberán conectarse en serie, disponiéndose de tal modo que la concentración de los reactivos se mantenga lo más elevada posible, si la curva velocidad-concentración es cóncava ($n > 1$) y tan baja como sea posible si la curva es convexa ($n < 1$).
2. Para reacciones en las que la curva velocidad-concentración presenta un máximo o un mínimo, la disposición de las unidades dependerá de la forma de la curva, de la conversión deseada y de las unidades disponibles.
3. Cualquiera que pueda ser la cinética y el sistema de reactores, el examen de la curva $1/R_A$ frente a C_A constituye un buen método para encontrar la disposición más adecuada de las unidades.

Conversión de equilibrio

La composición de equilibrio, como depende de la constante de equilibrio, varía con la temperatura. Termodinámicamente esta variación viene dada por la ecuación de van't Hoff:

$$d(\ln K)/dT = \Delta H_r/RT^2 \dots\dots\dots \text{Ecuación 6}$$

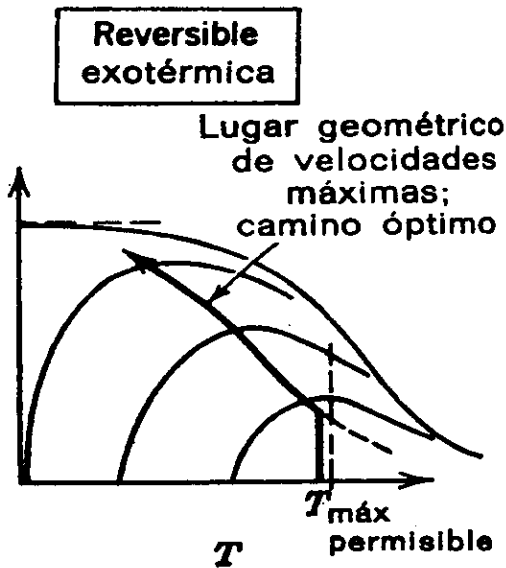
Así se obtiene la variación de la constante de equilibrio con la temperatura. Cuando el calor de reacción ΔH_r pueda considerarse constante en el intervalo de temperatura dado, la integración conduce a:

$$\ln K_2/K_1 = -\Delta H_r/R(1/T_2 - 1/T_1) \dots \dots \dots \text{Ecuación 7}$$

Procedimiento gráfico general de diseño

En una reacción en general están relacionadas la temperatura, la composición y la velocidad de reacción; esta relación puede representarse gráficamente por la representación composición-temperatura, que es el más conveniente para representar datos, para calcular el tamaño del reactor y para comparar diseños alternativos.

Para una alimentación dada y empleando la conversión del reactivo limitante como medida de la composición y extensión de la reacción la representación de X_A frente a T tiene la forma general siguiente:



Esta representación puede construirse a partir de una expresión termodinámicamente consistente de la velocidad de reacción o bien por la interpolación de datos cinéticos y con la información termodinámica sobre el equilibrio.

El tamaño del reactor de flujo en pistón necesario para una función dada y para una progresión de temperatura determinada, se determina por el balance de materia, que representa la integral de $1/R_A$ en función de X_A y el cual se puede obtener por un método gráfico con la siguiente secuencia:

1. Se traza la trayectoria de reacción en la gráfica de X_A frente a T , utilizando las ecuaciones del balance de materia y de energía, siendo ésta la línea de operación.
2. Se calcula la velocidad para varios valores de X_A a lo largo de este camino.
3. Se representa la curva de $1/R_A$ vs. X_A para este camino.
4. Se calcula el área bajo esta curva, que nos da V/F_{A0} .

Este procedimiento se utiliza para diferentes tipos de operación de un reactor, por ejemplo: para flujo en pistón con un perfil arbitraria de temperatura, el camino para flujo en pistón no isotérmico y para mezcla completa.

La progresión de temperatura óptima es aquella progresión que hace mínimo el valor de V/F_{A0} para una determinada conversión de reactivo. El óptimo puede corresponder a condiciones isotérmicas o a una determinada pauta de temperatura que puede variar con el tiempo en un reactor discontinuo y/o con la longitud en un reactor integral, o de un reactor a otro en una serie de reactores diferenciales. La determinación de las características de la progresión de temperatura óptima en un tipo dado de reactor se efectúa teniendo en cuenta que, para el sistema siempre hay una temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima, cualquiera que sea la composición.

Cuando el calor absorbido o desprendido por la reacción puede modificar significativamente la temperatura de los fluidos reaccionantes, ha de tenerse en cuenta en el diseño.

En el caso de operaciones adiabáticas, el tamaño de reactor necesario para un fin determinado se calcula del modo siguiente: para reactores integrales se tabulan los valores de la velocidad para distintos valores de X_A leídos sobre la línea de

operación adiabática, se representa $1/R_A$ frente a X_A , y se integra; para flujo en mezcla completa se utiliza simplemente la velocidad correspondiente a las condiciones existentes en el reactor.

Para las reacciones irreversibles, la velocidad aumenta siempre con la temperatura para cualquier composición, por consiguiente la velocidad máxima corresponde a la temperatura máxima permisible. Esta temperatura máxima está limitada por los materiales de construcción, o por el posible aumento de la importancia relativa de las reacciones secundarias.

Para las reacciones endotérmicas una elevación de la temperatura hace aumentar tanto la conversión de equilibrio como la velocidad de reacción. Por consiguiente, del mismo modo que para las reacciones irreversibles, hemos de emplear la temperatura más alta permisible.

Para las reacciones exotérmicas reversibles hay dos factores en oposición: cuando se eleva la temperatura aumenta la velocidad de la reacción directa, pero disminuye la conversión máxima: la de equilibrio.

En consecuencia, cuando el sistema está lejos del equilibrio resulta ventajoso emplear una temperatura elevada para la cual la velocidad es alta; cuando se han alcanzado condiciones próximas a las del equilibrio la temperatura debe ser más baja para que se desplace el equilibrio hacia valores más favorables. Por lo tanto, en general, para las reacciones exotérmicas reversibles la progresión óptima corresponde a una variación de temperatura, empezando por una temperatura alta que va disminuyendo al aumentar la conversión.

En cuanto a los efectos caloríficos si la reacción es exotérmica y el cambiador de calor es incapaz de disipar todo el calor liberado, la temperatura del fluido reaccionante se elevará a medida que va aumentando la conversión. Para las reacciones endotérmicas, el fluido se enfriará a medida que aumenta la conversión.

Operaciones adiabáticas

El procedimiento antes mencionado para determinar el tamaño de reactores necesario para un fin determinado se obtiene resolviendo simultáneamente las ecuaciones del balance de materia y energía que rigen el proceso. A lo largo de la línea de operación adiabática se satisface el balance de energía; calculando las velocidades a lo largo de esta línea y evaluando V/F_{A0} se satisface el balance de materia.

El mejor método de operación en condiciones adiabáticas para un reactor de flujo en pistón se encuentra trasladando la línea de operación adiabática (variando la temperatura de entrada) de modo que la velocidad alcance el valor medio más elevado.

Con unos cuantos ensayos se determina la temperatura óptima de entrada que hace mínimo el valor de V/F_{A0} . Para el reactor de flujo en mezcla completa se ha de operar en el lugar geométrico de velocidades máximas.

El tipo óptimo de reactor, que hace mínimo V/F_{A0} se determina directamente a partir de estas gráficas de X_A frente a T . Cuando la velocidad disminuye progresivamente con la conversión hemos de utilizar flujo en pistón. Este es el caso que se presenta en las reacciones endotérmicas y se aproxima a las reacciones exotérmicas que se efectúan isotérmicamente. Para las reacciones exotérmicas que experimentan una gran elevación en la temperatura durante la reacción, la velocidad aumenta desde un valor bajo hasta un valor máximo que corresponde a una conversión intermedia X_A , y después desciende. Este comportamiento es característico de las reacciones autocatalíticas.

CAPITULO III

III.1 INTRODUCCIÓN A LA SIMULACIÓN DE PROCESOS

III.2 DESCRIPCIÓN DE LOS SIMULADORES DE PROCESOS

III.3 ESTRATEGIA MODULAR SECUENCIAL

III.4 MANEJO DE REACTORES DEL SIMULADOR DE PROCESOS ASPEN PLUS

III.1 INTRODUCCIÓN A LA SIMULACIÓN DE PROCESOS

Un simulador de procesos es un programa de computadora digital que realiza los balances de materia y energía de diversos procesos, y la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de las corrientes involucradas, proporcionando información suficiente que permite efectuar la ingeniería básica de un proyecto industrial como es el diseño de equipos y tuberías, cálculo del sistema de servicios auxiliares, estimación de costos, etc.

Mediante un simulador de procesos, también es posible estudiar el comportamiento de plantas existentes bajo diversas condiciones de operación y analizar la respuesta del proceso a las modificaciones en las variables consideradas. Para poder llevar a cabo la simulación de un proceso se debe conocer cuál es la naturaleza de las corrientes de proceso.

III.2 DESCRIPCIÓN DE LOS SIMULADORES DE PROCESOS

Los simuladores de proceso pueden ser clasificados como de régimen estacionario, dinámicos, de diseño, de evaluación económica o de optimización y control. La mayoría de los simuladores tienen más de uno de los usos mencionados. Sin embargo, son los simuladores de procesos a régimen estacionario los que mayor desarrollo han tenido, gracias a la simplicidad de su formulación matemática y a su estabilidad numérica. Estos simuladores estudian el comportamiento de un proceso propuesto o una planta existente, cuando han llegado a un estado de operación invariante con respecto al tiempo, es decir un estado estacionario.

Los simuladores dinámicos llevan a cabo la simulación de una planta de proceso, cuya operación varía con respecto al tiempo. Los simuladores cuyo propósito es el diseño dinámico son más complicados y de menor estabilidad numérica, debido a que el flujo de información es de sentido inverso al flujo de materia o energía. La información de entrada y los parámetros de diseño de un equipo se calculan a partir de la información de salida.

Los simuladores para optimización y control de proceso son todavía de uso muy específico, enfocándose a problemas particulares de transferencia de calor, de separación de multicomponentes, o para el control y supervisión automática de una planta por iteración directa entre la computadora y los instrumentos de la planta.

Los simuladores de proceso tiene una clasificación por:

TIPO: donde se delinear las características de los programas a utilizar durante la simulación. Una vez que se ha escogido el tipo, ya sea general o específico, se asume la forma de la ESTRUCTURA y por último el USO que se le dará a la simulación.

Existen otras clasificaciones o características que definen el tipo al que pertenece un simulador. En otra de sus clasificaciones están los de configuración modular y pueden ser modulares secuenciales o modulares no secuenciales según su capacidad de realizar cálculos hacia adelante o hacia atrás, respectivamente, siempre y cuando se satisfagan los grados de libertad.

Los simuladores de proceso más conocidos en México son los siguientes:

1.HYSIM: Licenciado por la compañía canadiense Hyprotech LTD. Es un simulador termo- dinámico, tipo modular no secuencial, orientado para el cálculo de corrientes a régimen permanente o estático y configurado en lenguaje C. Cuenta con un banco de datos de dos mil componentes. Es un simulador ampliamente usado gracias a sus características de rapidez y simplicidad de operación. Sus aplicaciones se encuentran en el campo de procesos químicos, petroquímica y refinación del petróleo.

2.ASPEN PLUS: Licenciado por la compañía estadounidense Aspen Tech. Es un simulador termodinámico, tipo modular secuencial bidireccional, orientado para el cálculo de corrientes a régimen permanente y cuenta con la opción de realizar cálculos a régimen dinámico. Esta configurado en lenguaje Fortran y cuenta con una base de datos de cuatro mil componentes. Actualmente es el simulador comercial más completo gracias a su capacidad de realizar cálculos de optimización, análisis de sensibilidad y cálculo de costos.

3. PRO II (Pro-Vision) : Licenciado por la compañía estadounidense Sim SCI. Es un simulador termodinámico, tipo modular secuencial, orientado para el cálculo de corrientes a régimen permanente y cuenta con la opción de realizar cálculos a régimen dinámico. Esta configurado en lenguaje Fortran y cuenta con una base de datos de dos mil quinientos componentes. Este simulador cuenta también con opción de cálculo de optimización.

Los simuladores en orden de viabilidad de desarrollo de la ingeniería de procesos son Aspen Plus, Pro II y Hysim.

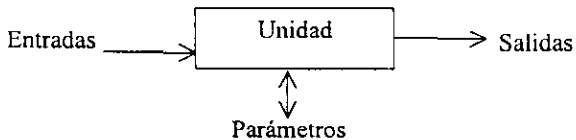
III.3 ESTRATEGIA MODULAR SECUENCIAL

Simuladores Basados En La Estrategia Modular Secuencial

Los simuladores de procesos basados en la estrategia modular secuencial resuelven varios procesos y permiten flexibilidad en el cambio de variables dependientes a independientes o viceversa, a diferencia de los programas orientados a ecuaciones, dedicados a un sistema particular.

Un simulador de procesos, en mayor o menor grado permite:

- Introducir como dato la interconexión de los equipos de procesos.
- Seleccionar ciertas variables como dependientes, las cuales fungieron como independientes y viceversa. En un simulador de Estrategia Modular Secuencial se tiene el siguiente esquema:



$$\text{Salidas} = f(\text{entradas, salidas, parámetros})$$

Los datos que deben suministrarse a este tipo de simuladores son:

1. Valores de las variables independientes de las entradas globales.
2. Información sobre cómo están interconectadas las unidades del proceso.
3. Secuencia de cálculo
4. Valores iniciales (supuestos) de las variables independientes de las corrientes de corte.

(Cuando hay recirculación)

5. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias, o datos fisicoquímicos de las sustancias

y/o parámetros de las ecuaciones para obtener esos datos. Selección del tipo de ecuación para estimar las variables fisicoquímicas.

6. Información que indique qué módulo simulará a cada una de las unidades del proceso.

7. Valor de la(s) variable(s) restringidas y valores iniciales (suposiciones) de cada una de las variables de las que dependa cada una de las anteriores.

8. Especificación del método numérico para resolver las ecuaciones no lineales, implícitas, para obtener los valores de las variables independientes de las corrientes de corte, y de las variables de las que dependen las restricciones (cuando éstas se imponen) y cuando el proceso tiene recirculaciones).

9. Tolerancia para decidir el punto de convergencia de la variable que se itera.

A continuación se presentará la descripción de los modelos de reactores químicos utilizados por el Aspen Plus, para determinar las características de cada modelo y aplicarlas al diseño de reactores en un sistema de reacción específico. En base al tipo de reacción y al tipo de variables a manejar, será la selección del modelo a utilizar para su simulación.

III.4 MANEJO DE REACTORES DEL SIMULADOR DE PROCESOS ASPEN PLUS

MODELO	DESCRIPCIÓN	PROPÓSITO	USO
RSTOIC	Reactor Estequiométrico	Reactor Esteq. Con extensión o conversión de reacción especificada	Cuando la cinética de la reacción es desconocida o poco importante pero la estequiometría y la extensión de la reacción se conocen.
RYIELD	Reactor de rendimiento	Reactor con rendimiento especificado.	Cuando la estequiometría y la cinética son desconocidas o poco importantes pero se conoce una distribución de productos.
RGIBBS	Reactor de equilibrio (Minimización de la energía de Gibbs)	Equilibrio químico y de fase por minimización de la energía de Gibbs	Equilibrio químico. Equilibrio simultáneo de fases isn reacciones químicas. Equilibrio de fases para sistemas vapor-líquido-sólido y soluciones con sólidos.
REQUIL	Reactor de equilibrio	Equilibrio químico y de fases para cálculos estequiométricos.	Equilibrio químico simple y de dos fases y equilibrio simultáneo de fases.
RCSTR	Reactor continuo de tanque agitado	Reactor continuo de tanque agitado	Reactores de tanque agitado de una o dos fases con reacciones en el vapor o la fase líquida. La cinética de reacción se conoce.
RPLUG	Reactor de flujo en pistón	Reactor de flujo en pistón	Reactores de flujo en <i>pistón de una o dos</i> fases con reacciones en el vapor o en la fase líquida. Reacciones de flujo en pistón con enfriamiento externo. Cinéticas de reacción conocidas.
RBATCH	Reactor batch	Reactor batch o semibatch	Reactores batch o semibatch.

Tabla 2. Modelos utilizados para simular reacciones químicas en Aspen Plus

Los modelos RSTOIC, RYIELD, RGIBBS y REQUIL se aplican cuando la cinética de la reacción es desconocida o poco importante y sólo es importante la estequiometría o el equilibrio químico de fases.

En este tipo de reactores las especificaciones de las corrientes serán, en forma general:

- Parámetros para el balance de materia
- Se suprimen los cálculos de balance de energía
- En el caso de sólidos es necesario especificar datos tales como calores de formación y capacidades caloríficas ya que debe determinarse si el sólido interviene o no en la reacción. No se necesita especificar calores de reacción, porque el ASPEN PLUS usa la entalpía elemental como estado de referencia para la definición del calor de formación del componente. Por lo tanto, los calores de reacción se cuenta para los cálculos de entalpía en la mezcla para los reactivos contra los productos.

BALANCE DE MATERIA PARA SIMULACIONES

Se pueden suprimir los cálculos del balance de energía por especificación de Energy-Bal= NO sobre la forma Setup. Sim.Options. Si se hace ésto:

- No se puede usar REQUIL y RGIBBS
- Se puede usar RPLUG y RBATCH solamente si el perfil de temperaturas está especificado.
- Se puede usar un RSTOIC, RYIELD y RCSTR, solamente si la función Duty o una corriente de calor no se usan como especificaciones.
- Se pueden ejecutar cálculos solamente de una fase.

PARÁMETROS REQUERIDOS PARA SÓLIDOS.

Si los cálculos del balance de energía se llevan a cabo, todos los sólidos convencionales participantes en las reacciones deben tener uno de los siguientes parámetros:

- Un calor de formación (DHSFRM) y una capacidad calorífica polinomial (CPSP01)
- Una capacidad calorífica polinomial extendida para el sólido. (CPSX01)

Todos los componentes no convencionales deben tener los atributos y parámetros necesarios para calcular el calor de formación.

RSTOIC (Reactor estequiométrico)

Su representación se muestra en la figura III.1

Se usa el RSTOIC para modelar un reactor cuando:

- La cinética de la reacción no se conoce o es poco importante.
- La estequiometría de la reacción es conocida.
- Se puede especificar la extensión de la reacción o la conversión de un componente clave.

El RSTOIC puede manejar cualquier número de reacciones simultáneas o reacciones en serie.

Corrientes de materia

Entrada Por lo menos una corriente de materia

Salida Una corriente de producto

Una corriente de agua de decantación (opcional)

Corrientes de calor

Entrada Cualquier número de corrientes de calor (opcional)

Salida Una corriente opcional

Si se da solamente una especificación sobre la forma principal Rstoic. (temperatura o pre-sión), RSTOIC usa la suma de las corrientes de calor de entrada como una especificación debida.

Se puede usar una corriente de calor de salida para el calor necesario neto.

Especificación RSTOIC

Usar la forma Rstoic. Main para especificar:

- Estequiometría de la reacción.
- Extensión de la reacción o conversión de un componente clave.

Cuando los sólidos se crean o se cambian por la reacción, se puede especificar sus atributos de componentes y/o distribución del tamaño de partícula en la corriente de salida usando la forma Rstoic. Comp-Attr o Rstoic. PSD.

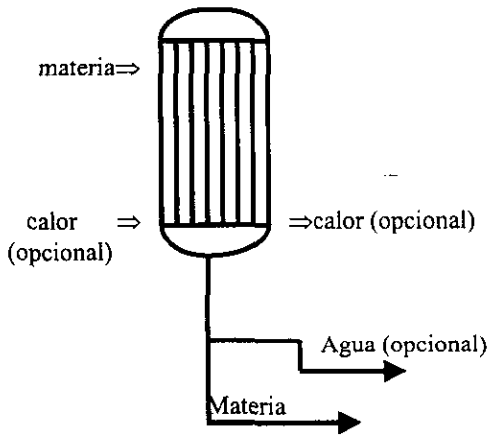


FIG. III.1 MODELO DE REACTOR RSTOIC

RYIELD (Reactor de rendimiento)

Su representación se muestra en la figura III.2

El reactor de rendimiento se utiliza principalmente cuando se obtienen varios productos y alguno de ellos debe obtenerse con una composición conocida o un rendimiento especificado y se encuentra disponible una distribución de producto o una correlación.

Los reactores de rendimiento y estequiométrico pueden realizar cálculos de una, dos o tres fases. Sin embargo no es necesario especificar todos los datos acerca de las fases. Cuando sean necesarios se especifica si existen o no sólidos, el número de fases y la fase principal, donde se encuentra el reactivo limitante en mayor proporción o donde se encuentra el reactivo del que se pretende obtener un alto rendimiento.

Las rutinas o subrutinas que se utilizan son:

RYIELD.- Ryield.Main, Ryield.Com-Attr, Ryiel.PSD

Corrientes de materia

Entrada Por lo menos una corriente de materia

Salida Una corriente de producto

Una corriente de agua de decantación (opcional)

Corrientes de calor

Entrada Cualquier número de corrientes de calor (opcional)

Salida Una corriente de calor (opcional)

Si se da solamente una especificación sobre la forma principal Ryield (temperatura o presión), RYIELD usa la suma del calor de las corrientes de entrada como una debida especificación. Por otro lado, RYIELD usa las corrientes de calor de entrada solamente para calcular el calor neto necesario. El calor neto necesario es la suma de las corrientes de calor de entrada menos el calor necesario real calculado. Se puede usar una corriente de calor de salida para la necesidad de calor neta.

Especificaciones de RYIELD

Usar la forma Ryield. Main para especificar las condiciones del reactor y el rendimiento de un componente. Debe especificarse el rendimiento por masa de la alimentación total para cada producto de reacción.

Los rendimientos calculados se normalizan para mantener un balance de materia global. Por esta razón, las especificaciones de rendimiento establecen una distribución de rendimiento mayor al rendimiento absoluto. RYIELD no mantiene balances atómicos porque se entra la distribución de rendimiento fija.

Cuando los sólidos se crean o cambian por las reacciones se pueden especificar sus atributos de componentes y/o distribución del tamaño de partícula en la corriente de salida usando Ryield. Comp-Attr o la forma Ryield.PSD.

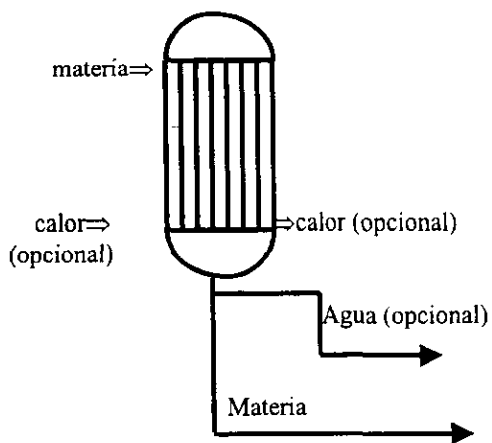


FIG. III.2 MODELO DE REACTOR RYIELD

REQUIL (Reactor de Equilibrio)

Su representación se muestra en la fig. III.3

El reactor de Equilibrio sólo se utiliza bajo la suposición de que se alcanza el equilibrio en las reacciones, ya sea en algunas o en todas. Como debe alcanzarse el equilibrio, se especifican una corriente de materia, una corriente de calor y la temperatura o la presión.

Las subrutinas son:

REQUIL.- Requil.Main

Realiza también cálculos de extensión molar para cualquier reacción, y una temperatura aproximada al equilibrio químico para reacciones individuales o el sistema entero, así como cálculo de una, dos o tres fases. Puede requerirse cálculo de sólidos convencionales, y si no participan en las reacciones como inertes.

Corrientes de materia

Entrada Por lo menos una corriente de materia

Salida Una corriente de materia para la fase vapor

Una corriente de materia para la fase líquida.

Corrientes de calor

Entrada Cualquier número de corrientes de calor(opcional)

Salida Una corriente de calor (opcional)

Si se da solamente una especificación sobre la forma Requil. Main (temperatura o presión), REQUIL usa la suma de las corrientes de calor de entrada como una especificación debida. Por otro lado, REQUIL usa las corrientes de calor de entrada solamente para calcular el calor neto necesario. El calor neto necesario es la suma de las corrientes de calor de entrada menos el calor real necesario calculado. Se puede usar una corriente de calor de salida para el calor neto necesario.

Especificación de REQUIL

Se debe especificar la estequiometría de la reacción y las condiciones del reactor. Si no se dan las especificaciones adicionales, REQUIL asume que las reacciones alcanzan el equilibrio.

REQUIL calcula las constantes de equilibrio para la energía de Gibbs. Puede restringirse el equilibrio por especificación de lo siguiente:

- La extensión molar para cualquier reacción.

REQUIL desarrolla cálculos apropiados de fase simple o cálculos de flash de dos fases encajado dentro de un ciclo de equilibrio químico. REQUIL no puede desarrollar cálculos de 3 fases.

SÓLIDOS

Las reacciones pueden incluir sólidos convencionales. REQUIL trata cada componente sólido participante como una fase sólida pura separada, no como un componente en una solución que involucren sólidos.

Los sólidos no participantes en reacciones, incluyendo cualesquiera componentes no convencionales, se tratan como inertes. Estos sólidos no tienen efecto sobre los cálculos de equilibrio excepto sobre el balance de energía.

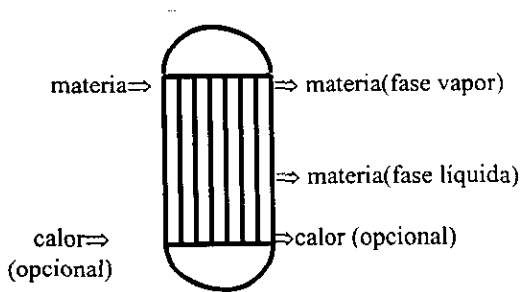


FIG. III.3 MODELO DE REACTOR REQUIL

RGIBBS (Reactor de equilibrio [Minimización de la energía de Gibbs])

La representación se muestra en la figura III.4

El reactor de Gibbs se refiere a cálculos de equilibrio químico de fase, con o sin reacciones químicas. Aunque no es necesario especificar la estequiometría de la reacción. Sin embargo puede usarse para el caso en que el sistema no alcanza equilibrio completo.

Las subrutinas son Rgibbs. Key y Rgibbs. Main

Sin embargo RGIBBS necesita especificar la fórmula molecular de cada componente. Para restringir el equilibrio químico debe especificarse la extensión molar de la reacción, una temperatura para el equilibrio y otra para el sistema entero y la cantidad de salida de cualquier componente en Rgibbs. Reac, Rgibbs. Main y Rgibbs. Products.

La estequiometría debe darse como dato cuando se especifica la extensión molar de una reacción o la temperatura apropiada para una reacción individual.

El número de reacciones requeridas se obtiene con el número de productos especificados sobre la forma Rgibbs. Prod o la forma Rgibbs. Phases y restando el número de átomos presentes en el sistema.

RGIBBS puede manejar sólidos como componentes en una fase formando parte de una solución o como fases sólidas puras. Los sólidos no convencionales se tratan como inertes.

Usar RGIBBS para calcular:

- Equilibrio químico de una sola fase.
- Equilibrio de fase y químico simultáneos.
- Equilibrio de fase y/o químico con fases sólidas en solución.
- Equilibrio de fase sin reacciones químicas, particularmente fases líquidas múltiples. (Cualquier número de fases líquidas están disponibles).

RGIBBS calcula el equilibrio por minimización de la energía de Gibbs con división de fases. Se puede usar RGIBBS cuando el sistema no alcanza equilibrio completo.

Corrientes de materia

Entrada Por lo menos una corriente de materia

Salida Por lo menos una corriente de materia

Corrientes de calor

Entrada Cualquier número de corrientes de calor (opcional)

Salida Una corriente de calor (opcional)

Si se especifica solamente presión sobre la forma Rgibbs. Main, RGIBBS usa la suma de las corrientes de calor de entrada como una especificación debida. Por otro lado, RGIBBS usa la(s) corriente(s) de calor de entrada, solamente para calcular el calor neto debido. El calor neto es la suma del calor de las corrientes de entrada menos el requerimiento real de calor(calculado). Se puede usar una corriente de calor de salida para el calor neto necesario.

Especificación RGIBBS

Solamente Equilibrio de fases

Para realizar solamente cálculos de equilibrio de faes, se especifica Chemeq=NO sobre la forma Rgibbs. Main. Se usa Nphase sobre la forma Rgibbs. Main para especificar el número máximo de fases fluidas que RGIBBS deba considerar. Usar Npsol. sobre esta forma para especificar el número máximo de fases sólidas en solución.

RGIBBS distribuye todas las especies entre todas las fases o soluciones por hecho. Se puede usar la forma Rgibbs. Phases para signar diferentes conjuntos de especies para cada fase en solución . Se pueden también separar diferentes opciones termodinámicas de grupos para cada una de estas fases.

Si una fase sólida en solución puede existir, usar la forma Rgibbs. Phases para identificar las especies las cuales existirán en esta fase.

RGIBBS necesita la fórmula molecular para cada componente que se presente en una corriente de alimentación o corriente de producto. RGIBBS recupera esta información a partir del banco de datos del componente. Para componentes sin banco de datos, se usa la forma Properties Molec-Struct.Formula para entrar:

-Atomo (el tipo de átomo) y número de ocurrencias de los mismos

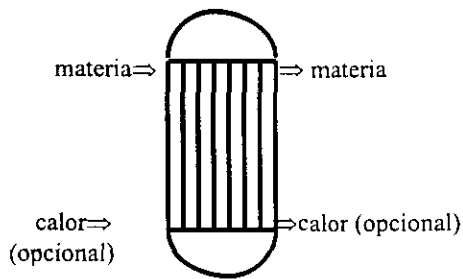


FIG. III.4 MODELO DE REACTOR RGIBBS

RCSTR (Reactor continuo de tanque agitado)

Su representación se esquematiza en la figura III.5

Para realizar los cálculos deben especificarse datos de las corrientes, el volumen del reactor y las condiciones del mismo, así como la fase. Además la cinética de la reacción.

Las subrutinas del RCSTR son:

- Rcstr.Main
- Rcstr. *Kinetics*
- Rcstr.Reactions
- Rcstr.Flow.Est. Esta subrutina ayuda a la convergencia del algoritmo de Broyden.

RCSTR calcula el requerimiento de calor dada la temperatura o, alternativamente, la temperatura de reacción dado el calor requerido.

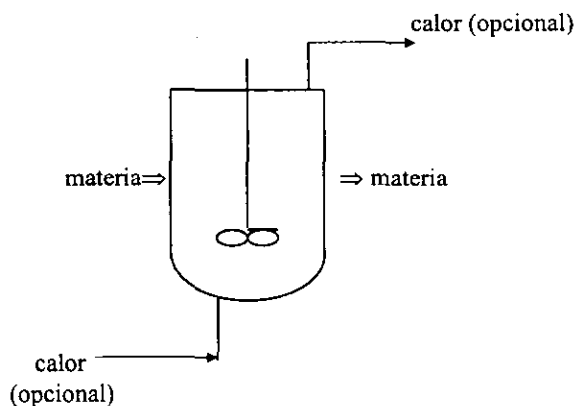


FIG. III.5 MODELO DE REACTOR RCSTR

RPLUG

La representación de este modelo está en la figura III.6

El RPLUG se usa cuando se conoce la cinética de reacción.

Dentro de las especificaciones adicionales se encuentra la longitud del reactor y el diámetro, así como la caída de presión. Los requerimientos adicionales dependen del tipo de reactor.

Las subrutinas que lo simulan son Rplug.Main, Rplug.Kinetics. Puede utilizarse enfriamiento intermedio o de entrada. También realiza cálculos para sólidos.

Es un modelo riguroso para la simulación de reactores de flujo en pistón. RPLUG puede opcionalmente tener una corriente de enfriamiento alrededor del reactor.



FIG. III.6 MODELO DE REACTOR RPLUG

RBATCH

La representación está en la figura III.7

El RBATCH usa tiempo cíclico y tanques de residencia para las operaciones discretas, es decir, las que forman parte del tiempo de carga y descarga de los lotes de reacción.

Dependiendo del tipo de reactor serán las variables adicionales a especificar.

Las principales son:

- Criterios de paro
- Límite superior del tiempo de reacción
- Tiempo de ciclo
- Condiciones de reacción

Las subrutinas principales son Rbatch.Main, Rbatch.Operations y Rbatch.Time-Prof.

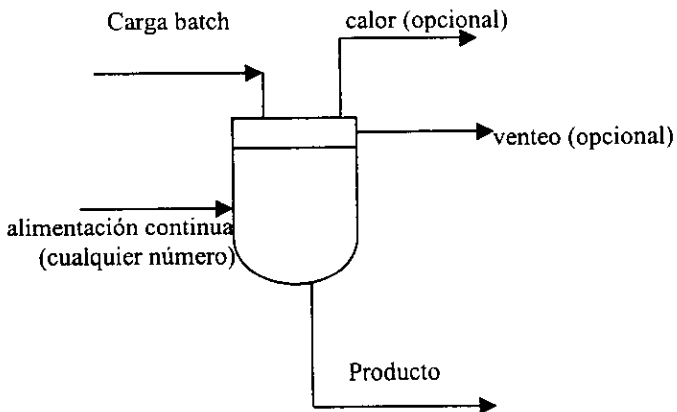


FIG. III.7 MODELO DE REACTOR RBATCH

A fin de establecer contacto con las variables a manejar y a los módulos de simulación, los datos necesarios se establecen en las ventanas de acceso de datos, a fin de que éstos sean enviados directamente a las subrutinas del programa y se puedan cargar a un método o algoritmo de solución. Una vez hecho lo anterior, el simulador hace una corrida o cálculo con los datos accedidos y presenta un informe de los resultados, del método de convergencia que utilizó, de la precisión y del error, y las veces que realizó los cálculos hasta encontrar la solución exacta. Esto a fin de que el ingeniero obtenga resultados cada vez más precisos y por medio de un análisis posterior pueda discernir sobre los resultados que para él y el sistema que maneja son apropiados.

Los módulos de simulación manejan diferentes formas para la selección del tipo de cálculo que se va a realizar. Éstos pueden ser por bloques o por un tipo específico de representación. La diferencia básica radica en la utilización del diagrama de flujo, pues los de bloques se utilizan por lo general para operaciones y las demás representaciones para equipo específico.

Los reactores son un tipo especial de módulo, pues cada uno maneja varias representaciones para la misma función. En algunos casos la representación es distinta si se va a controlar una variable en forma particular, como puede ser calor, trabajo o si va a ser a régimen estacionario o en estado transitorio.

Una interconexión adecuada permite que se visualice el problema en forma más adecuada y la simulación se lleve a cabo en forma más simplificada y ordenada, a fin de llegar a la convergencia más rápidamente.

La ventaja principal para el usuario en el manejo del programa es la de poder acceder los datos necesarios en forma sencilla sin sobre-especificar o sub-especificar un sistema, pues el programa está desarrollado de tal manera que el usuario puede observar en qué momento un módulo está completamente especificado, y así desarrollar la simulación y poder modificar aquella variable de interés para él sin incurrir en error en la especificación de las variables involucradas.

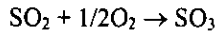
CAPITULO IV

IV.1 DESARROLLO DE UN EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL MANEJO DE REACTORES IDEALES (FORMA MANUAL)

IV.1 DESARROLLO DE UN EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL MANEJO DE REACTORES IDEALES (FORMA MANUAL)

Los conceptos anteriores se verán mejor comprendidos y analizados con el siguiente ejemplo:

Para la reacción



Construir la gráfica de X_A contra T par la reacción

Nota: La ecuación de velocidad de reacción presenta la siguiente forma:

$$R_{\text{SO}_2} = k_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{SO}_2} [- P_{\text{SO}_3} / P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{SO}_2} K_p] [=] \text{kmol/m}^3\text{hr}$$

$$k_1 = \exp [12.16 - 5473/T] \text{ donde } T [=] \text{ Kelvin}$$

$$K_p = \exp [11300/T - 10.68]$$

Se considera volumen constante, asimismo una mezcla reactiva de alimentación con 7.8% mol de SO_2 (reactivo limitante); el resto de O_2 . $P_1 = 1 \text{ atm}$. $T = 37^\circ\text{C}$.

$$\Delta H_r = -21.4 \text{ Kcal/mol}$$

Trazar la gráfica en un intervalo de temperaturas entre 500 K y 1500 K

Solución.

Utilizando la ecuación de velocidad de reacción y los valores de temperatura entre 500 y 1500 K se obtienen los valores de las constantes k_1 y K_p

A continuación se plantea el balance de materia de la reacción entres diferentes momentos: al inicio, lo que reacciona y la composición de salida. Con lo cual se determinarán las conversiones al equilibrio a cada uno de los intervalos de temperatura, pues dichas conversiones son las máximas alcanzables en el sistema a cada temperatura y con la composición de alimentación determinada.

	SO_2	+	$1/2\text{O}_2$		SO_3
inicio)	P_{A_0}		$b P_{A_0}$		
reacciona)	$P_{A_0} X_A$		$1/2 P_{A_0} X_A$		
salida)	$P_{A_0}(1-X_A)$		$P_{A_0}(b - 1/2 X_A)$		$P_{A_0} X_A$

Tabla 8. Tabla de variación de presiones de los componentes

Colocando las composiciones en función de la conversión el reactivo limitante en la expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales se obtiene dicha constante de equilibrio en conversiones la cual puede utilizarse para el cálculo de las condiciones de equilibrio. (Ref. 5).

Los resultados se presentan a continuación y la gráfica de X_A contra T en las condiciones de equilibrio se mostrará en la gráfica completa para todas las velocidades de reacción alcanzadas en todo el intervalo.

Utilizando la expresión dada en los datos y sustituyendo las presiones parciales nos queda:

$$R_A = R_{SO_2} = 0.02178(11.82 - 0.5X_A)^{1/2}(1-X_A) \left[1 - \frac{X_A}{(1 - X_A)(0.2793)} \right] (11.82 - 0.5X_A)^{1/2} K_p$$

[=] $\text{kmol/m}^3 \text{ hr}$

donde R_A = velocidad de reacción en función del reactivo limitante

X_A = conversión fraccional en función del reactivo limitante (adimensional)

K_p = constante de equilibrio expresada en función de presiones parc. (atm^{-n})

Los resultados para las velocidades de reacción entre $1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3 \text{ hr}$ y $50 \text{ kmol/m}^3 \text{ hr}$ se presentan en la gráfica G-0 que a continuación se presenta:

Las curvas de velocidad de reacción se obtienen encontrando la raíz de $R_A(X_A, T) - C = 0$ para un valor de temperatura dada. La pendiente de estas trayectorias es intuitivamente clara: a una conversión constante, la velocidad primero se incrementa con la temperatura pero entonces decrece conforme la influencia del equilibrio se siente más fuertemente.

La figura también contiene la curva del POT. Esta curva es la localización de los puntos a los cuales la velocidad es máxima, por la apropiada selección de la temperatura. $(\partial R / \partial T) = 0$.

Con los resultados obtenidos podemos variar algunos parámetros tales como el volumen de los reactores, el tiempo de residencia y el arreglo de los reactores para obtener cierta conversión o modificar la conversión a la salida para obtener el tamaño óptimo del sistema reactor.

Los cálculos mostrados en la gráfica de velocidad de reacción se realizan de acuerdo con el siguiente diagrama de flujo:

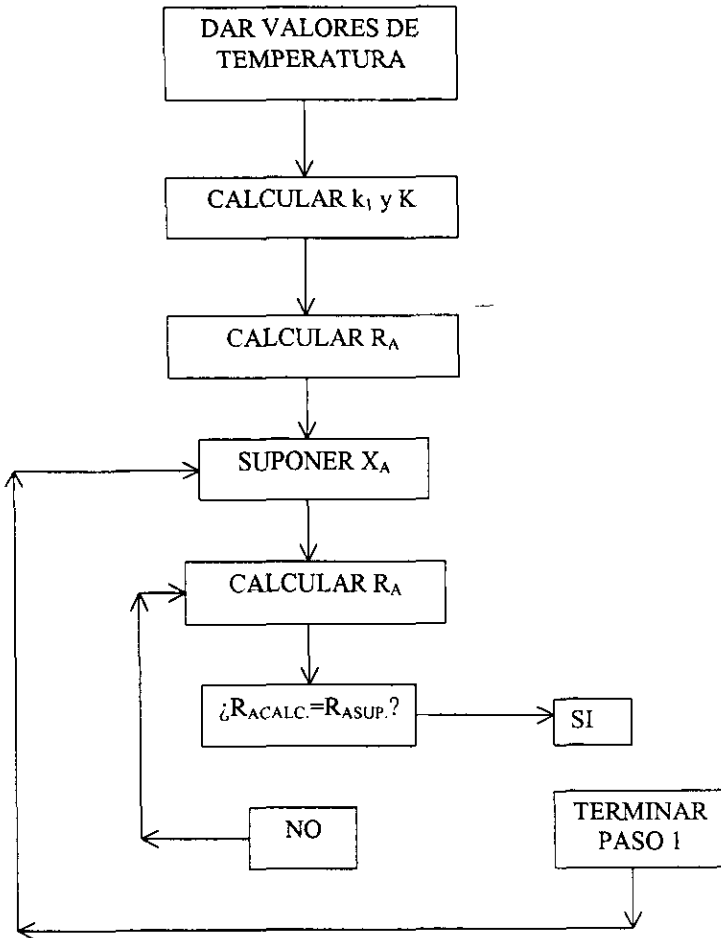


Fig. IV.I Diagrama de flujo para la obtención de la gráfica de conversión contra temperatura

Para la reacción anterior

- a) Calcular el tiempo de residencia mínimo de un reactor de flujo en pistón isotérmico para alcanzar una conversión del 70%.
- b) Calcular el tiempo de residencia mínimo de un reactor de flujo en mezcla completa isotérmico para alcanzar una conversión del 70%.
- c) Calcular el tiempo de residencia mínimo de un reactor de flujo en mezcla completa adiabático.

En cada caso definir la temperatura de operación del reactor.

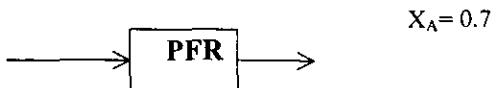
Cada uno de los parámetros del sistema reaccionante se variarán de manera tal que se analizarán las diferentes formas en que cada parámetro afecta al sistema reaccionante en cuestión, a fin de establecer la relación entre las diferentes variables y la magnitud de las variaciones de parámetros dependientes de aquellos que se modifican en cada conjunto de datos.

Para analizar la variación de cada uno de los parámetros en forma aleatoria o sistemática se hará una combinación de tiempos de residencia, temperaturas de alimentación y flujos de alimentación a cada reactor.

En los problemas-ejemplo considerados se tomará el número de reactores necesarios para cada parte.

EJEMPLO 1

- 1.a) Calcular el tiempo de residencia mínimo de un reactor de flujo en pistón isotérmico para alcanzar una conversión del 70%.



Trazando el perfil óptimo de velocidades de reacción en función de la conversión, en base a la siguiente ecuación del balance de materia tenemos

$$\tau_{\min} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{R_A}$$

Sólo hay una temperatura que ofrece para obtener una conversión del 70% un máximo en la curva de velocidad de reacción correspondiente.

La temperatura que da la velocidad de reacción más alta posible es de 900 K y el valor de velocidad es de 6 kmol/hr m^3 . El intervalo de temperatura para el cual

se obtiene la conversión de 0.7 está entre 500 y 970 K. Esto se obtiene trazando las trayectorias isotérmicas y encontrando la velocidad más alta posible para la conversión del 70%.

Ahora procedemos a trazar la línea de operación isotérmica. Desde $X_A = 0$ hasta $X_A = 0.7$ se determinan las velocidades de reacción a cada conversión y se integra.

Leyendo sobre la línea vertical trazada a $T = 900$ K desde $X_A = 0$ hasta $X_A = 0.7$ pueden determinarse las siguientes velocidades de reacción:

X_A	R_A	$1/R_A$
0	40	0.025
0.07	30	0.0333
0.34	20	0.05
0.46	15	0.0666
0.59	10	0.1
0.7	6	0.1666

Tabla 4. Datos del perfil de velocidades. Ejemplo 1

La integral se obtiene haciendo pequeños incrementos de la conversión a los cuales le corresponden promedios de los inversos de las velocidades puede hacerse utilizando la regla de Simpson o del Trapecio.

Sin embargo puede hacer uso de la aproximación a la integral tomando incrementos ΔX_A y haciendo la aproximación de que $dX_A \approx \Delta X_A$ y $(1/R_A)_{prom} = (1/R_A dX_A)$ para cada ΔX_A de manera que: $(1/R_A dX_A) \approx \sum (1/R_A)_{prom} \Delta X_A$

Utilizando esta aproximación tenemos los siguientes valores:

dX_A	$1/R_A$	$1/R_A * dX_A$
0.07	0.02915	0.0020105
0.27	0.04165	0.0112455
0.12	0.0583	0.006996
0.13	0.0833	0.010829
0.11	0.1333	0.014663
		$\Sigma = 0.045774$

Tabla 5. Datos de la integración

$$C_{A0} = 0.078 \text{ atm} / 82.06 (\text{atm cm}^3/\text{mol K}) \times 1 \text{ m}^3 / (100 \text{ cm})^3 \times 1000 \text{ mol} / 1 \text{ kmol} \times (900 \text{ K})$$

$$= 0.001056 \text{ kmol/m}^3$$

$$\tau_{\min} = 0.001056 \text{ kmol/m}^3 \times 0.045774 \text{ m}^3\text{hr/kmol} = 4.833 \times 10^{-5} \text{ hr} = 0.174 \text{ s.}$$

Para el caso de un reactor CSTR isotérmico se tiene sólo un punto de operación. La ecuación que describe el comportamiento de dicho tipo de reactor es

$$\tau = C_{A0} X_A / R_A$$

Para el tiempo de residencia mínimo

$$\tau_{\min} = C_{A0} X_A / R_{A\max}$$

Localizamos la velocidad máxima para la conversión de 0.7 en el intervalo de temperaturas entre 500 y 970 K, aproximadamente.

La temperatura correspondiente al perfil óptimo de velocidades máximas es

$$R_{A\max} = 6 \text{ kmol/m}^3\text{hr para una } T = 900 \text{ K}$$

$$X_A = 0.7 \quad C_{A0} = 0.001056 \text{ kmol/m}^3$$

$$\tau_{\min} = 0.001056 \text{ kmol/m}^3 (0.7) / 6 \text{ kmol/m}^3\text{hr} = 0.0001232 \text{ hr} = 0.443 \text{ s}$$

Para un CSTR adiabático

Para un reactor de mezcla completa se ha de operar en el lugar geométrico de velocidades máximas; el tamaño mínimo de reactor se determina directamente a partir de la gráfica X_A vs. T . Para la localización de la línea óptima de operación adiabática, para flujo en mezcla completa no son necesarios tanteos.

Es necesario determinar la pendiente de la línea de operación adiabática. Para lo cual es necesario resolver el balance de materia y el balance de energía.

Las variables a manejar son la temperatura de salida, la conversión de salida y la temperatura de entrada de la alimentación al reactor.

Las variables totales son: X_{AS} , T_S , T_0 , X_{A0} . Si $X_{A0} = 0$ las variables son 3. El no. de ecuaciones independientes son 2: el balance de materia y el balance de energía. Los grados de libertad = Variables - Ecuaciones Independientes $4 - 2 = 2$

Por lo tanto sólo es necesario especificar una variable en el sistema, que podría ser la temperatura de la alimentación.

La conversión a la salida ya definida determina la temperatura de salida del reactor sobre el perfil óptimo de temperaturas y la línea de pendiente adiabática establece la relación entre dichas variables

La línea de pendiente adiabática se determina en base al C_p prom de la mezcla reactiva con respecto a una unidad de moles del reactivo limitante.

Para la mezcla reactiva considerada tenemos los siguientes datos:

$$C_{p_{\text{reactivo}}} = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

$$C_{p_{\text{SO}_2}} = 7.116 + 9.512 \times 10^{-3} T + 3.511 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p_{\text{O}_2}} = 6.148 + 3.102 \times 10^{-3} T - 0.923 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p_{\text{SO}_3}} = 6.077 + 23.537 \times 10^{-3} T - 0.687 \times 10^{-6} T^2$$

El C_p de la mezcla reactiva [=] Kcal/mol K se calcula de la sig. manera:

$$\begin{aligned} C_{p_{\text{mezcla reactiva}}} &= [15.5416 \text{ cal/mol K} (0.078) + 7.855 (0.922)] / 0.078 \\ &= 0.10839 \text{ Kcal/mol SO}_2 \text{ K} \end{aligned}$$

El ΔH_r a la temperatura de salida se considerará prácticamente constante en el intervalo de temperaturas entre 500 K y 1500 K.

∴ la pendiente de la línea de operación adiabática

$$\lambda = 0.10839 \text{ Kcal/mol SO}_2 \text{ K} / (-21.4 \text{ Kcal/mol SO}_2) = 0.00506 \text{ 1/K}$$

Haciendo uso del balance de materia y energía tenemos:

$$\Delta X_A = \lambda \Delta T$$

$$X_{AS} - X_{Ao} = +0.00506 (900 - T_o)$$

$$0.7 = +0.00506 (900 - T_o)$$

$$138.34 = (900 - T_o) \quad T_o = 761.66 \text{ K} = 762 \text{ K}$$

$$C_{Ao} = 0.001247 \text{ Kmol/m}^3 \quad \tau = 0.001247(0.7)/6 = 0.0001455 \text{ hr} = 0.52 \text{ s}$$

A continuación se planteará un esquema donde se harán variaciones del tiempo de residencia y la temperatura para determinar el efecto de ambos factores sobre la conversión a la salida.

Para un reactor de flujo en pistón isotérmico se tienen las siguientes combinaciones:

Tiempo de residencia (τ)(seg.)	Temperatura de operación del PFR (K)			
	600	700	800	900
0.5	0.174	0.47	0.81	0.83
1	0.27	0.65	0.93	0.94
2	0.46	0.92	1	1
5	0.775	1	1	1

Tabla 6. Resultados de conversión variando tiempo de residencia y temperatura

Trazando el perfil de velocidades de reacción en función de la conversión, en base a la ecuación del balance de materia es posible calcular los valores de conversión anteriores.

Los cuatro valores de concentraciones del reactivo limitante al inicio de cada sistema para las 4 temperaturas consideradas son:

Temperatura [=] K	Concentración (C_{A0}) [=] Kmol/m^3
600	0.0015884
700	0.0013577
800	0.001188
900	0.001056

Tabla 7. Concentración para cada temperatura

Para un reactor de flujo en mezcla completa se tiene las siguientes combinaciones:

Tiempo de residencia (τ)(seg.)	Temperatura (K)			
	600	700	800	900
0.5	0.149	0.37	0.63	0.69
1	0.23	0.56	0.77	0.78
2	0.37	0.73	0.83	0.84
5	0.601	0.874	0.88	0.89

Tabla 8. Resultados de conversión para variaciones en tiempo de residencia y temperatura en el caso de un reactor de mezcla completa

Las concentraciones para cada temperatura son las siguientes:

TEMPERATURA (K)	CONCENTRACIÓN DE SO ₂ (Kmol/m ³)
600	1.584X 10 ⁻³
700	1.3577 X10 ⁻³
800	1.188 X10 ⁻³
900	1.056 X 10 ⁻³

Tabla 9. Concentraciones del reactivo limitante a las diferentes temperaturas trabajadas

Haciendo una comparación entre los reactores de flujo en pistón y de mezcla completa isotérmicos se tienen las siguientes consideraciones:

- Para una misma temperatura, con un aumento del tiempo de residencia en el reactor, la conversión a la salida es mayor en el reactor de flujo en pistón que en el reactor de mezcla completa.
- Para un mismo tiempo de residencia, con un aumento de la temperatura se observa un aumento mayor en la conversión a la salida en el reactor de flujo en pistón que en el de mezcla completa.
- En el reactor de flujo en pistón es posible alcanzar altas conversiones, pero eso implica mayores volúmenes de reactor, por lo que se deben analizar las diferencias entre tiempos de residencia del mismo orden de magnitud para economizar en un reactor de menor tamaño, o en dado caso favorecer con un cambio en el tipo de

reactor, si el caso fuera no alcanzar conversiones tan altas y favorecer temperaturas de operación alejadas de las condiciones de equilibrio, y en el caso de unidades de volumen ya determinado reducir las velocidades de flujo requeridas.

En el caso de un reactor adiabático es posible modificar la temperatura de alimentación al reactor, el volumen del reactor o el tiempo de residencia, o modificar la temperatura de salida o controlarla. El balance de materia y el balance de energía determinan los parámetros adicionales.

Se hará una combinación de parámetros a fin de determinar el efecto de cada uno de ellos. En el caso de un reactor de flujo en mezcla completa adiabático, la situación es diferente, debido a deben cumplirse dos ecuaciones en forma simultánea: el balance de materia y el balance de energía. Por lo tanto los grados de libertad deben quedar bien especificados debido a que el sistema podría sobreespecificarse.

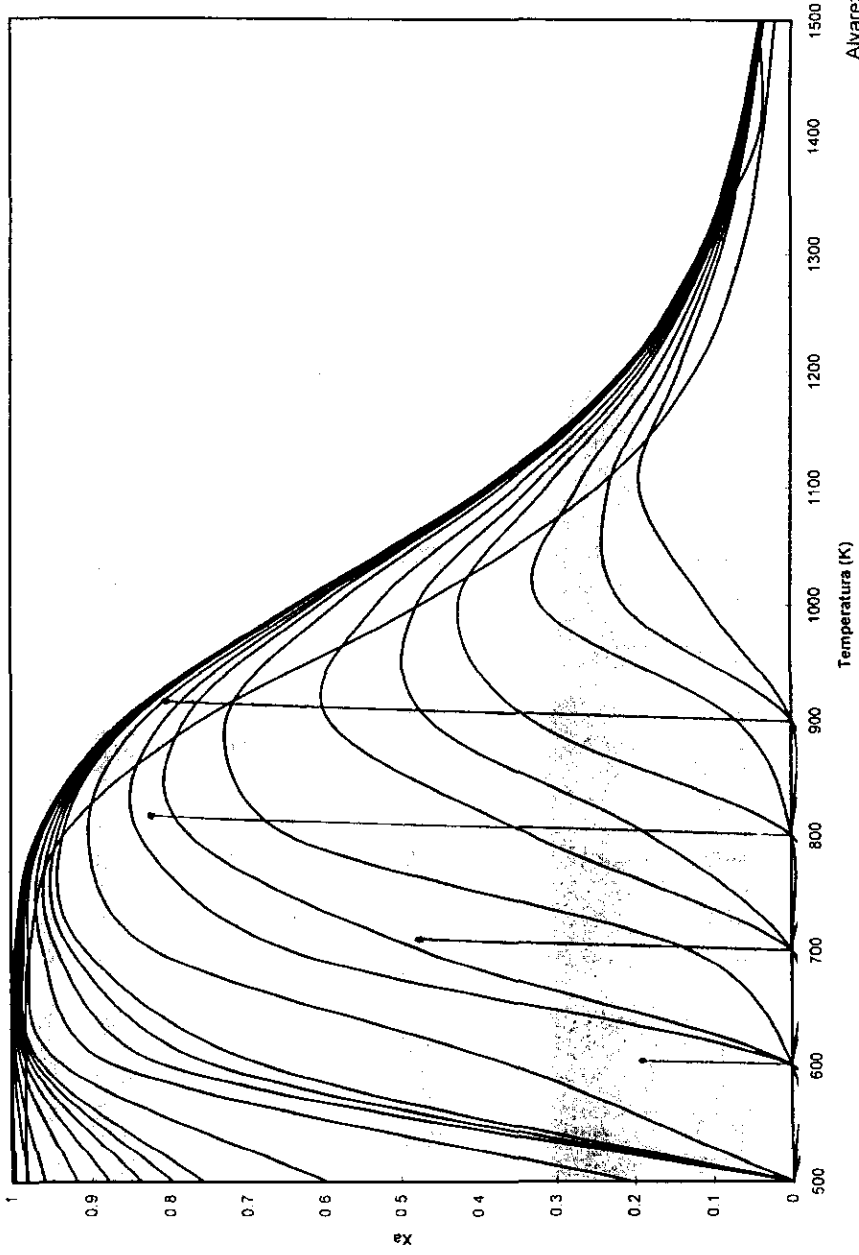
En la Gráfica 1 de conversión contra temperatura donde se observa la forma en que se representa el comportamiento de los reactores anteriores se representan los casos de reactores de flujo en pistón isotérmicos y del reactor de conversión obtenible de 0.7 mínimo.

En la Gráfica 2 se observa el comportamiento de reactores de mezcla completa y el de un reactor CSTR adiabático de volumen mínimo en la Gráfica 1.

En este caso no se puede partir de asignar al sistema a la vez un tiempo de residencia o un volumen de unidad y una temperatura de salida o de alimentación, porque los grados de libertad pueden ser cero, el sistema está sobreespecificado y no existe ninguna variable que deba determinarse. Por lo tanto se seguirá el siguiente algoritmo de cálculo.

Gráfica Xa vs. T
Gráfica 1

Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$



ALGORITMO DE CÁLCULO (Caso de Temperatura de Salida especificada)

Paso 1. Especificar T salida

Paso 2. Especificar tiempo de residencia o volumen de reactor

Paso 3. Suponer T entrada

Paso 4. Calcular C_{A0}

Paso 5. Ajustar X_{AS} al balance de materia para la temperatura de salida.

Paso 6. Con X_{AS} y el balance calcular T entrada.

Paso 7. ¿ $T_{entrada_{calc}} = T_{entrada_{supuesta}}$? → No

↓
Si
↓
Terminar

Haciendo las suposiciones pertinentes se tienen para dos temperaturas de salida pertinentes, se tienen los siguientes resultados. En la gráfica 2 se trazó el caso 2 para la temperatura de salida de 900 K.

Temperatura de salida = 800 K

Tiempo de residencia (τ) [=] seg.	X_{AS}	T entrada
1	0.748	652.2
2	0.827	636.5
5	0.8627	629.5
10	0.8652	629

Temperatura de salida = 900 K

Tiempo de residencia (τ) [=] seg.	X_{AS}	T entrada
1	0.76	750
2	0.825	736
5	0.857	730.5
10	0.893	725

Tabla 10. Conversiones y temperaturas de entrada a diferentes temperaturas de salida especificadas y tiempos de residencia para el caso adiabático

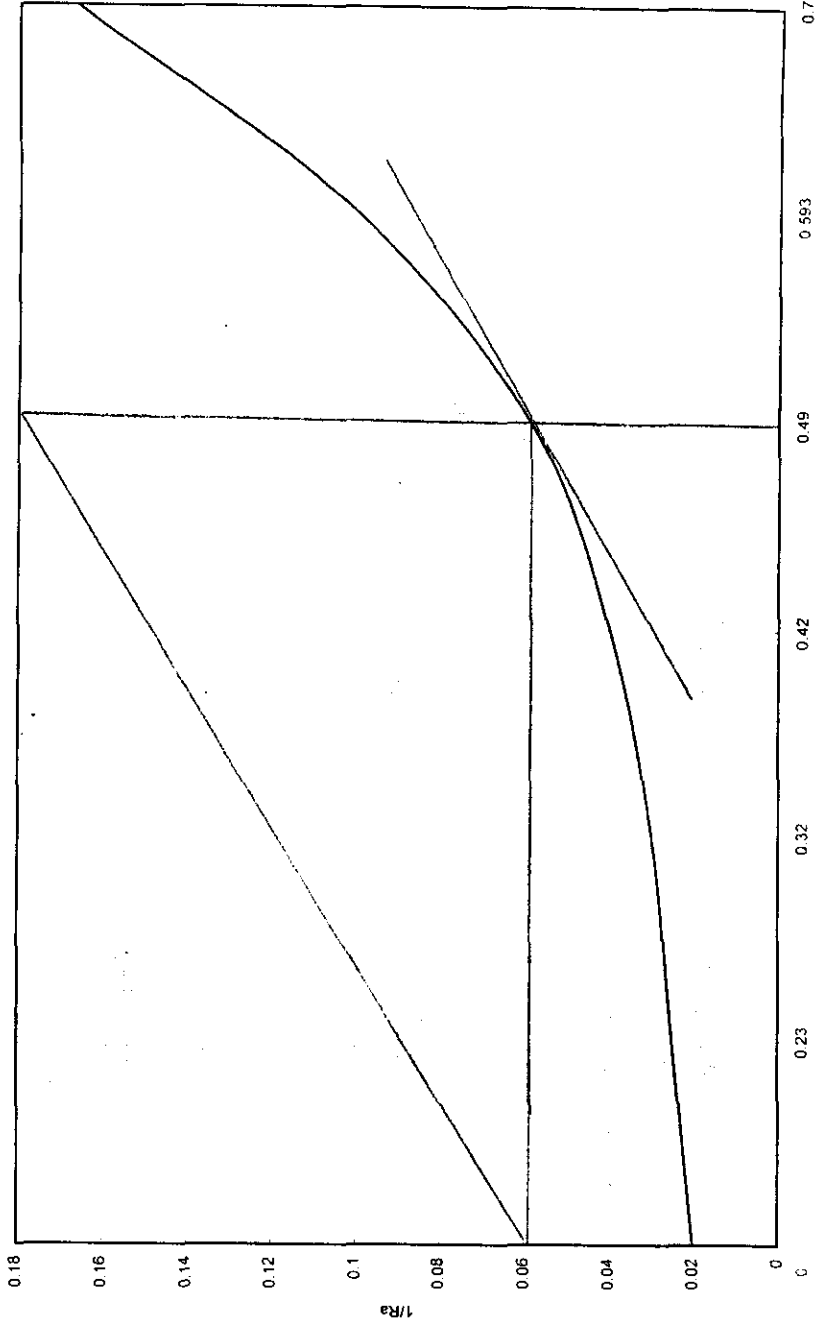
Como puede observarse en los resultados anteriores, haciendo una comparación entre valores de temperatura de entrada y las conversiones a la salida, se puede determinar que al aumentar la temperatura de salida especificada, la conversión a la salida va aumentando, con el consiguiente aumento en la temperatura de entrada necesaria para alcanzar dicha conversión siguiendo una trayectoria adiabática. Esto se debe además al aumento en el tiempo de residencia ya que, para una temperatura de salida constante, al aumentar el tiempo de residencia va aumentando la conversión a la salida.

En cuanto a la temperatura de entrada, a una temperatura de salida constante considerada, al aumentar el tiempo de residencia disminuye la temperatura de entrada necesaria para alcanzar la conversión determinada. Comparando entre temperaturas de salida, las temperaturas de entrada en cada una de ellas, disminuye, puesto que esto cumple con el balance de energía.

Por lo tanto, es preferible trabajar a temperaturas de salida relativamente bajas o que se encuentren lejos del valor de equilibrio, ya que así son necesarias temperaturas de entrada más bajas para un mismo sistema de volumen constante y los requerimientos de intercambio de calor serán más económicos.

Gráfica B

Gráfica 1/Ra vs. Xa basada en el perfil óptimo de temperaturas



EJEMPLO 2.

En dos reactores en serie se requiere una conversión del 70%.

a) Calcule el tamaño mínimo de 2 reactores de flujo en mezcla completa (CSTR) adiabáticos.

Para este caso es necesario probar con algunos valores hasta encontrar el valor mínimo.

Las ecuaciones para el tiempo de residencia expresadas en función de los parámetros conocidos son:

$$\tau_{\min} = C_{A0} \left[\frac{(X_{A1} - X_{A0})}{R_{A1}} + \frac{(X_{A2} - X_{A1})}{R_{A2}} \right]$$

$$\tau_{\min} = C_{A0} \left[\frac{X_{A1}}{R_{A1}} + \frac{(0.7 - X_{A1})}{R_{A1}} \right]$$

Para encontrar el tiempo mínimo y la conversión intermedia las condiciones de operación de los 2 reactores deben estar sobre el perfil óptimo de temperaturas.

Para encontrar la conversión intermedia, se obtienen las velocidades de reacción del perfil óptimo de temperaturas. Los valores son los siguientes:

X_A	R_A	$1/R_A$
0	50	0.02
0.19124	50	0.02
0.23	40	0.025
0.32	33.3	0.03
0.42	25	0.04
0.49	17	0.0588
0.593	10	0.1
0.7	6	0.16666

Tabla 11. Perfil de velocidades para obtener el volumen mínimo

En la Gráfica B se observa el perfil de velocidades.

Con esta gráfica es posible determinar por medio del uso de los rectángulos de área máxima cuál es la conversión intermedia para la cual se cumple que la pendiente de la tangente a la curva en ese punto sea igual a la pendiente de la diagonal inscrita en el cuadrado formado por los dos reactores.

Para determinar cuál es la conversión intermedia se hará algunas suposiciones y se corroborarán con las pendientes de las dos líneas. Posteriormente se procede a calcular el tiempo de residencia mínimo.

Para encontrar el tiempo mínimo y la conversión intermedia las salidas de los 2 reactores deben estar sobre el perfil óptimo de temperaturas.

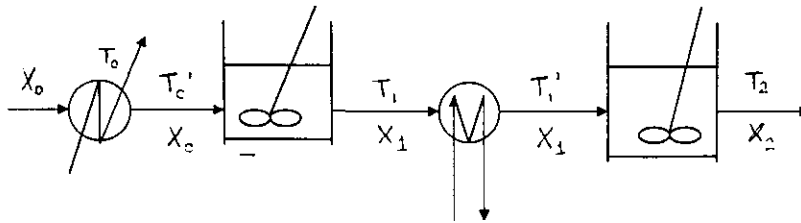
A continuación determinamos la conversión intermedia comenzando nuestras suposiciones; las suposiciones se harán desde 0.4 en adelante, ya que en este valor se obtiene la conversión donde la curva presenta su pendiente igual a la pendiente de la diagonal que forman la representación de los dos reactores.

Después de varias suposiciones, gráficamente se localiza la conversión que cumple con los requerimientos antes mencionados en 0.49. Para esta conversión $R_A = 17 \text{ kmol/m}^3 \text{ hr}$.

Para el primer reactor $T_S = 920 \text{ K}$. Utilizando la ecuación del balance de energía la temperatura de entrada a este reactor será de 823 K.

Para el segundo reactor, para la conversión a la salida de 0.7, utilizando la ecuación del balance de energía, la temperatura de entrada para una temperatura de salida de 900 K será de 858.5 K.

Por lo tanto, la mezcla reactiva se precalienta desde 306 K hasta 823 K; sale a 920 K; posteriormente se enfría hasta 859 K y sale a 900K; por lo tanto el esquema de reacción es el siguiente:



El tiempo de residencia mínimo para los dos reactores se obtiene del balance de materia:

$$7.3712 \times 10^{-5} \text{ hr} = 0.2653 \text{ s}$$

En la Gráfica 2 se observa el diagrama para la resolución del reactor de volumen mínimo.

En la Gráfica 3 se observa el diagrama para la resolución de los problemas similares.

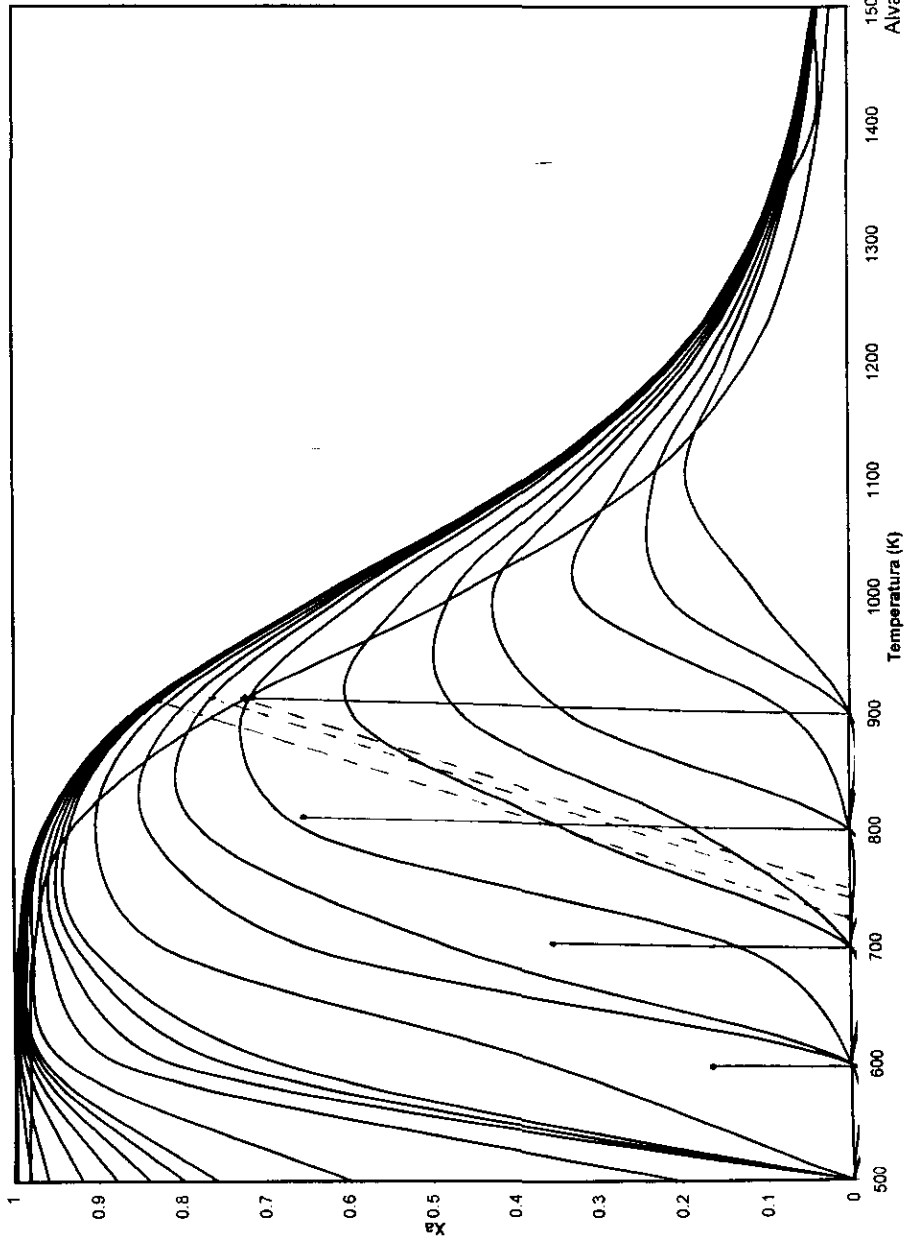
b) Realizar el mismo cálculo pero para 2 reactores de flujo en pistón (PFR) en serie.

En este caso debemos buscar una línea de operación tal que se cumpla un valor mínimo. Para lo cual deberían hacerse varios ensayos hasta encontrar el tiempo mínimo. Deberían hacerse varios ensayos pero puede optarse por encontrar una línea que sobrepase el perfil óptimo de temperatura para asegurar que en todo el reactor y no sólo al final se alcanzará el valor mínimo. Por lo tanto buscamos un intervalo y trazamos líneas de operación adiabática que se encuentren entre el POT y la curva de equilibrio.

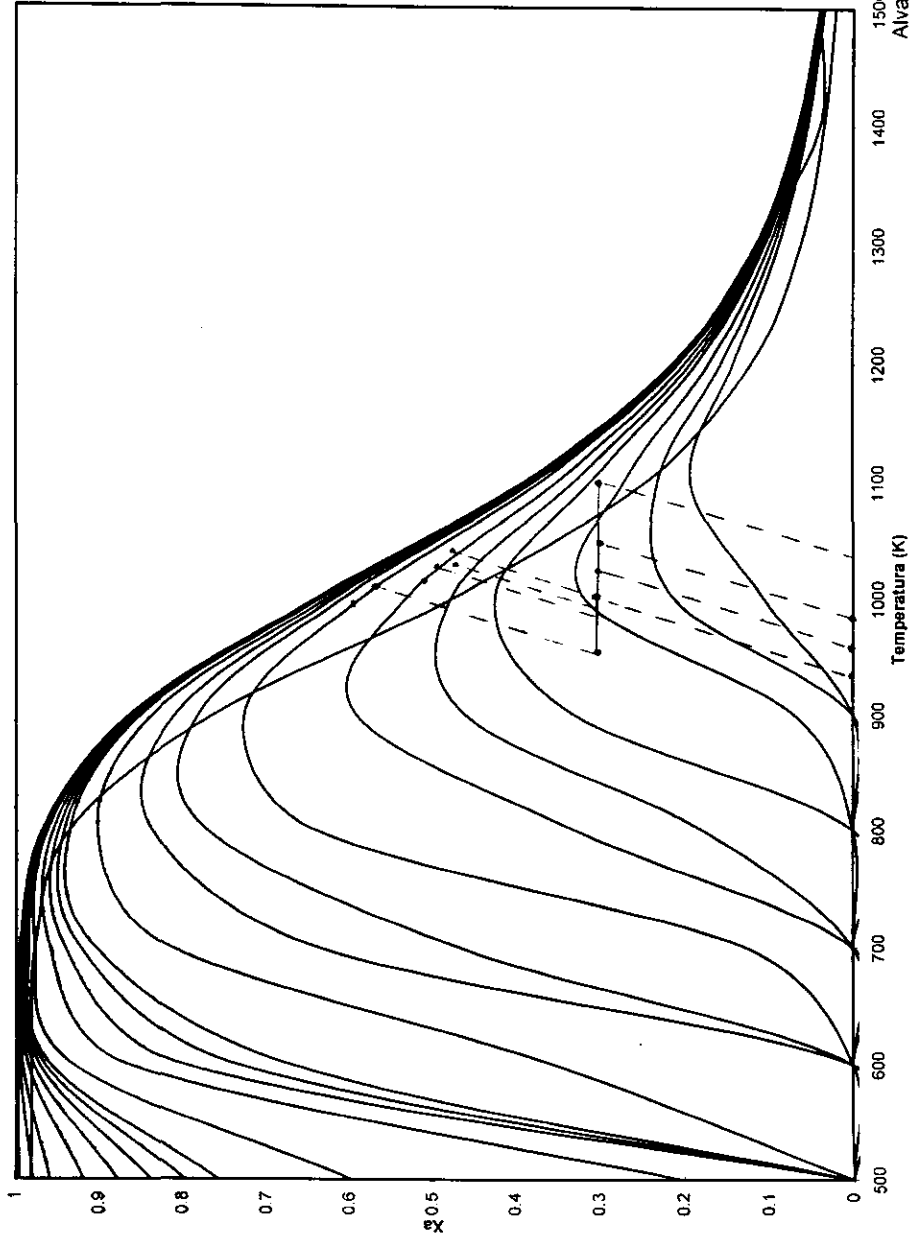
Siempre la mejor línea sobrepasa siempre el lugar de las velocidades máximas, y satisface la condición

$$\partial / \partial T(1/R_A) dX_A = 0$$

Gráfica X_a vs. Temp. para la reacción homogénea $SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$



Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$

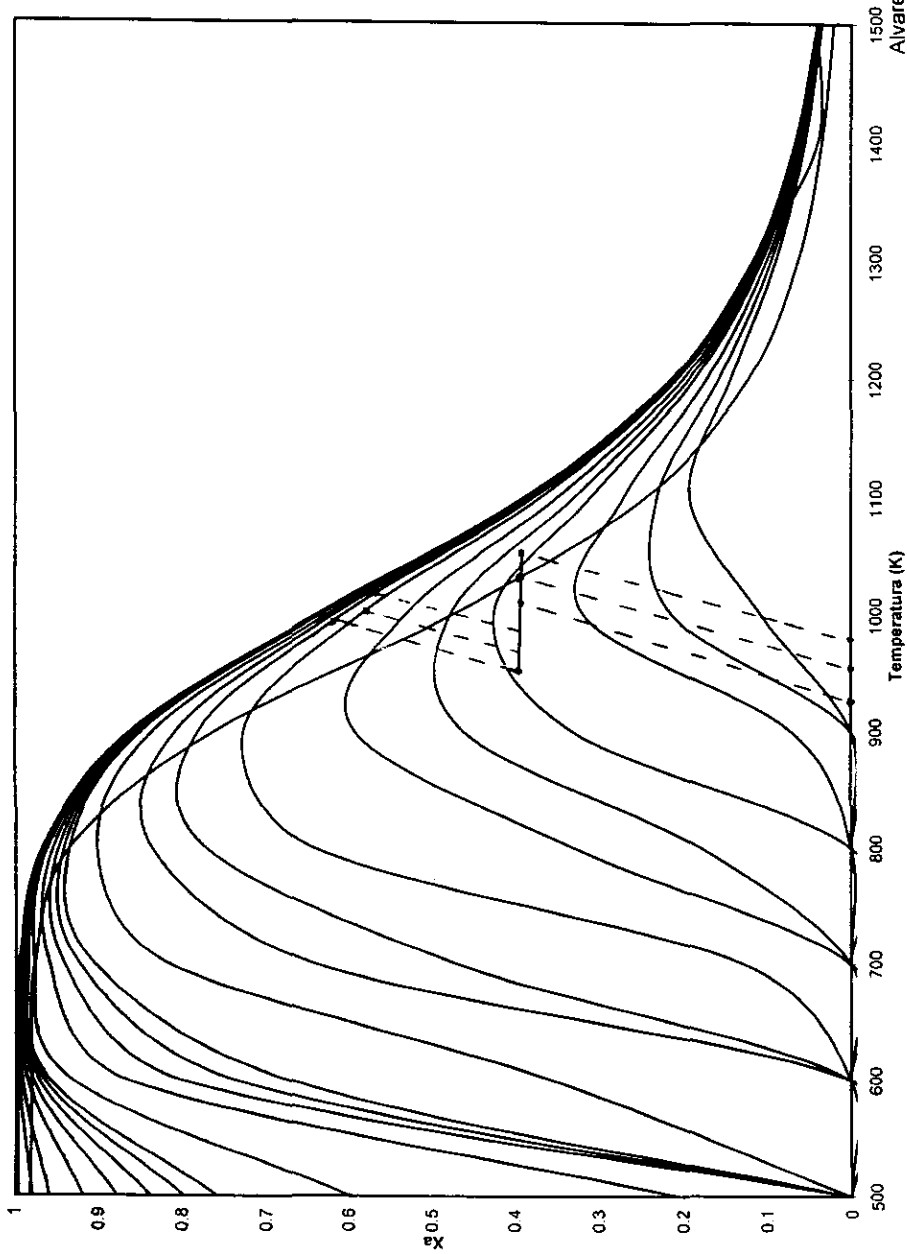


En la práctica no es útil ensayar utilizando esta condición. Se ensayan justo unas pocas líneas y se encuentra cuál da un V/F_{A_0} mínimo. Esto para el caso de un solo reactor.

Una serie de reactores de flujo en pistón adiabáticos con intercambio de calor entre etapas se aproxima a la progresión óptima de temperatura; cuantos más etapas más se acerca al ideal.

En el caso de reacciones exotérmicas para un flujo en pistón óptimo, se tendrá un calentamiento inicial hasta la temperatura inicial de reacción. El reactor seguirá una trayectoria de reacción que sobrepase el perfil óptimo de velocidades; posteriormente se enfriará hasta una conversión \bar{x} tal que se mantenga la misma velocidad de reacción alcanzada para esta conversión, de ahí entrará al segundo reactor y saldrá a la conversión de salida estipulada; por lo tanto se tendrá una trayectoria similar a ésta:

Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$



1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500

Temperatura (K)

Alvarez Fernández Paula
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
UNAM

Para el esquema de reacción con una conversión a la salida de 0.7, haremos las siguientes consideraciones:

Esquema 1

Haremos que la temperatura de salida del primer reactor sea de $T_S = 1050$ K. Asimismo suponemos X_{A1} . Utilizando la ecuación del balance de energía determinamos la conversión de salida y la temperatura de entrada. Para una $X_{A1} = 0.4$ $T_0 = 970.95$ K

Posteriormente se enfriará hasta 875 K. Ahora se determina la temperatura de salida para el segundo reactor:

$$(0.7 - 0.4) = 0.00506 (T_S - 875) \quad T_S = 934.3 \text{ K}$$

Ahora calculamos el tiempo total y para cada reactor:

$$C_{A0} = 0.00104689$$

$$\tau_1 = 0.0115616 \text{ m}^3 \text{ hr} / \text{Kmol} \times 0.00104689 \text{ Kmol} / \text{m}^3 \times 3600 \text{ s} / 1 \text{ hr} = 0.04357 \text{ s}$$

Para el segundo reactor:

$$C_{A0} = 0.00104689$$

$$\tau_2 = 0.031022 \times 0.00104689 \times 3600 = 0.116906 \text{ s}$$

$$\tau_{\text{total}} = 0.16048 \text{ s}$$

Esquema 2

La temperatura de salida será $T_S = 1025$ K y $X_{A1} = 0.5$

Utilizando la misma ecuación del balance de energía con una conversión de 0.5 la $T_0 = 926$ K. Se refrigerará hasta 835 K. Para el segundo reactor $T_S = 874.25$ K

$$C_{A0} = 0.0909748 \text{ Kmol} / \text{m}^3$$

$$\tau_{\text{total}} = 0.1862 \text{ s}$$

De acuerdo con los cálculos anteriores podemos observar que el esquema 1 se aproxima al valor mínimo.

Para el caso presente pueden hacerse varios cálculos con combinaciones de tiempos de residencia y temperaturas, tomando en cuenta que deben cumplirse tanto el balance de materia como el balance de energía.

Se presenta la Gráfica 5 para la representación del ejemplo anterior.

Se estipulan varias temperaturas de salida para los reactores, el número de unidades o temperaturas de alimentación.

En el caso de dos etapas:

La primera etapa está definida por 2 variables, las cuales deben establecerse.

El número de variables del sistema son 4, a saber:

T_0, T_1, X_A y τ_1

El número de ecuaciones independientes es 2: Balance de materia y Balance de energía.

Por lo tanto los grados de libertad son: $GL = \# \text{ variables} - \# \text{ ec. independientes} = 2$

De esta manera se establece la primera etapa especificando sólo 2 variables, la temperatura de salida y la conversión de la primera etapa, o la temperatura de salida y el tiempo de residencia.

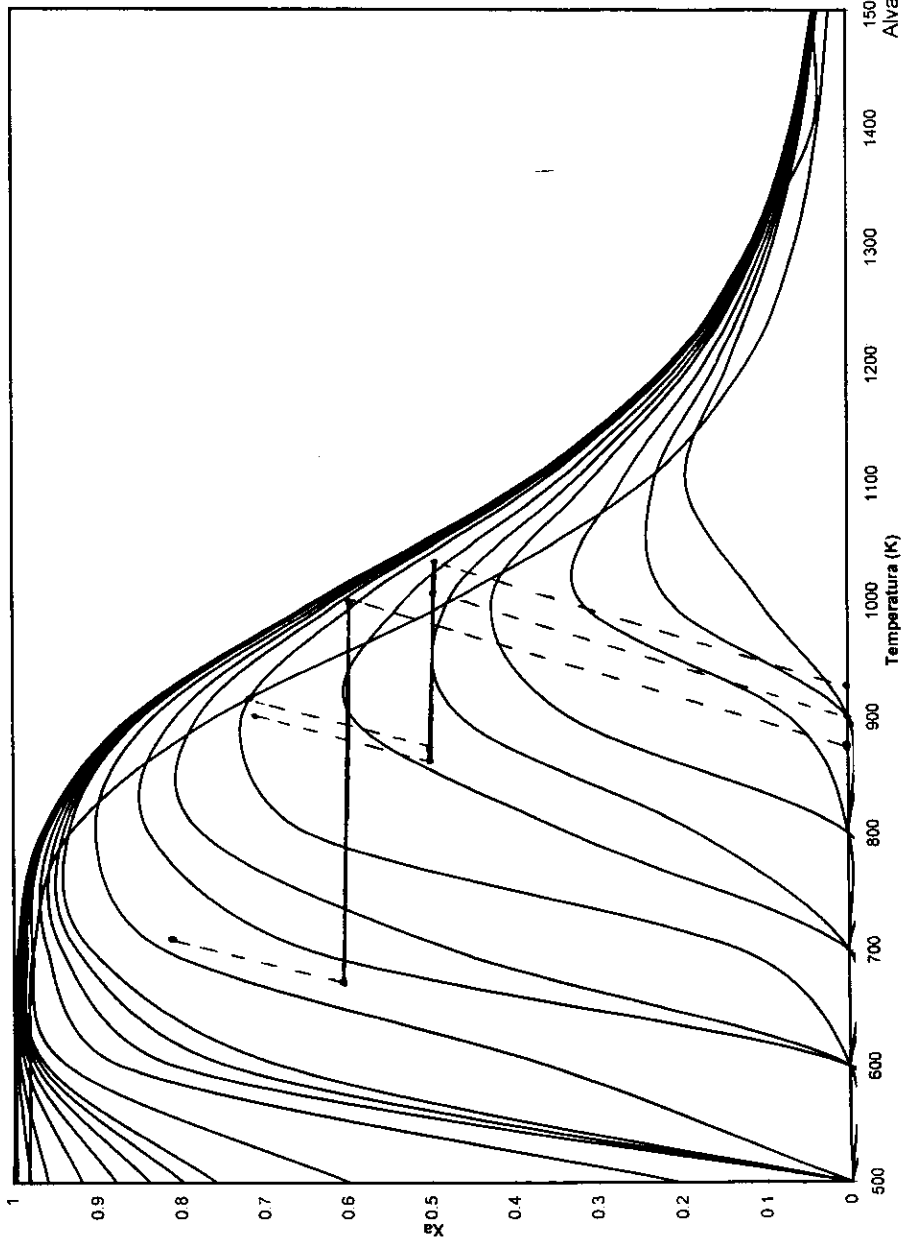
Se establecerán varias temperaturas de salida por arriba del perfil óptimo de temperaturas.

Con una alimentación $F_{A0} = 1 \text{ Kmol/hr}$ se pueden establecer o especificar los volúmenes de las unidades, o en otro caso determinar los volúmenes necesarios para las dos variables a establecer.

Considerando la opción de especificar Temperaturas de salida y conversiones, que es la opción más sencilla, se realizarán varias combinaciones.

En cada una de ellas se hará uso del balance de energía y posteriormente del balance de materia.

Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$



Ejemplo ilustrativo:

$$(X_{AS} - X_{a0}) = 0.00506(1000 - T_0)$$

Para una conversión de 0.3 $(0.3 - 0) = 0.00506(1000 - T_0)$ $T_0 = 940.7 \text{ K}$

Calculando el volumen del primer reactor tenemos

$$V/F_{A0} = \int dX_A / R_A$$

$$V/F_{A0} = 0.0073365 \text{ m}^3/\text{Kmol}$$

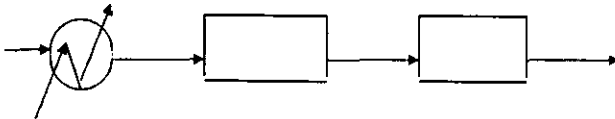
$$V = 0.0073365 \text{ m}^3 \text{ hr} / \text{Kmol} \times 1 \text{ Kmol/hr} = 0.0073365 \text{ m}^3 \times 1000 \text{ lt/m}^3$$

La temperatura de entrada 2 = temperatura de salida 1. Esta consideración permite conservar la misma velocidad de reacción sin enfriamiento y sin cambios adicionales en la conversión.

Ahora calculamos T_S para una conversión = 0.46 (sin llegar al equilibrio).

$$(X_{AS} - 0.3) = 0.00506(T_S - 1000) = (0.46 - 0.3) \quad T_S = 1031.6 \text{ K}$$

El esquema de reacción será el siguiente:



El volumen del segundo reactor será:

$$V/F_{A0} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} dX_A / R_A$$

$$V = 8.237 \text{ lt}$$

$$V_{\text{total}} = 15.6 \text{ lt}$$

De la misma manera se realizan los cálculos para los otros sistemas, obteniéndose los resultados que se presentan a continuación:

Volúmenes de la primera etapa para las condiciones impuestas				
	Temperaturas de salida (K)			
Conv. 1	1000	1020	1050	1100
0.3	7.34	7.07	6.89	6.85
0.4	12.5	11.7	10.94	-----
0.5	19.52	19.49	-----	-----
0.6	48.76	-----	-----	-----

Tabla 12. Resultados de volumen para conversiones y temperaturas de salida especificadas.

Para cada uno de los sistemas anteriores los valores correspondientes a las temperaturas de entrada y los volúmenes de la segunda etapa :

SISTEMA	Volumen 2da. etapa	Temp. de entrada 1	Temp. de entrada 2
1 ($X_{A1}=0.3$)	8.237	940.7	1000
2 ($X_{A1}=0.3$)	13.01	960.7	990
3 ($X_{A1}=0.3$)	23.4	990.7	985
4 ($X_{A1}=0.3$)	30.55	1040.7	925
5 ($X_{A1}=0.4$)	18.2	920.95	950
6 ($X_{A1}=0.4$)	15.95	940.95	930
7 ($X_{A1}=0.4$)	15.67	970.95	900
8 ($X_{A1}=0.5$)	23.24	901.2	860
9 ($X_{A1}=0.5$)	26.39	921.2	850
10 ($X_{A1}=0.6$)	104.7	881.42	685

Tabla 13. Volumen para cada sistema y temperaturas de entrada

De los cálculos anteriores puede inferirse lo siguiente:

Para un sistema de dos etapas, donde se especifican las conversiones a la salida del primer reactor y temperaturas de salida del primer reactor, los volúmenes correspondientes van disminuyendo para una conversión constante y van aumentando con la conversión a una temperatura constante

Con respecto a las consideraciones de seguridad y aplicabilidad, no es recomendable buscar obtener conversiones muy altas en la primera etapa, puesto que el volumen de la primera unidad se hace muy grande; asimismo no debe operarse a temperaturas muy altas para conversiones muy altas, puesto que el sistema puede tender a la conversión de equilibrio en ese punto y la temperatura de entrada a ese reactor será muy alta lo que hace de los requerimientos de intercambio de calor algo más costoso y por lo tanto, el proceso será menos rentable.

Asimismo, al aumentar las temperaturas de entrada y salida la conversión de salida del segundo reactor será más baja y posiblemente no se alcance una conversión aceptable, por lo que entonces será necesario modificar el no. de etapas, a fin de reducir el volumen total y evitar alcanzar condiciones de intercambio de calor muy drásticas.

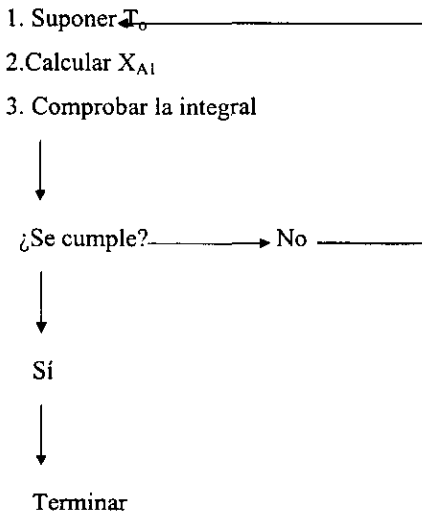
Ahora se considerará el caso en el que se especifican la temperatura de salida y el volumen de la primera unidad. Por lo tanto se tendrá las siguientes combinaciones:

Conversiones a la salida de la primera etapa				
	Temperaturas de salida de la primera etapa (K)			
Volumen (R1) (lt)	1000	1020	1050	1100
5	0	0.2277	0.24	0.25
10	0.37	0.375	0.38	-----
15	0.45	0.455	-----	-----
20	0.51	0.480	-----	-----

Tabla 14. Conversiones para volúmenes y temperaturas de primera etapa especificados.

Los resultados anteriores fueron obtenidos realizando los cálculos utilizando el siguiente algoritmo de cálculo:

ALGORITMO DE CÁLCULO



Para efectos ilustrativos se realizarán los cálculos para una de las combinaciones.

Suponemos $T_o = 950$ K para una temperatura de salida de 1020 K. La conversión de salida del primer reactor es de 0.3542. La integral nos da los siguientes resultados:

$$V/F_{A0} = 9.09 \text{ L}$$

Suponemos $T_o = 975$ K y la conversión a la salida es 0.2277

$$V/F_{A0} = 4.95 \text{ L}$$

Por lo tanto este valor es el correcto. Las demás combinaciones se resuelven de la misma manera.

De acuerdo con los datos obtenidos se observa que al aumentar el tiempo de residencia a una temperatura constante aumenta la conversión como es de esperarse, pero no pueden ocuparse unidades mayores pues puede llegarse a la conversión de equilibrio. Asimismo, para un volumen constante, al aumentar la temperatura aumenta la conversión a la salida del primer reactor; sin embargo puede llegarse a una temperatura crítica donde sería difícil retornar a la misma conversión a una misma velocidad de reacción, pues los requerimientos de intercambio de calor son difíciles de cumplir o cubrir.

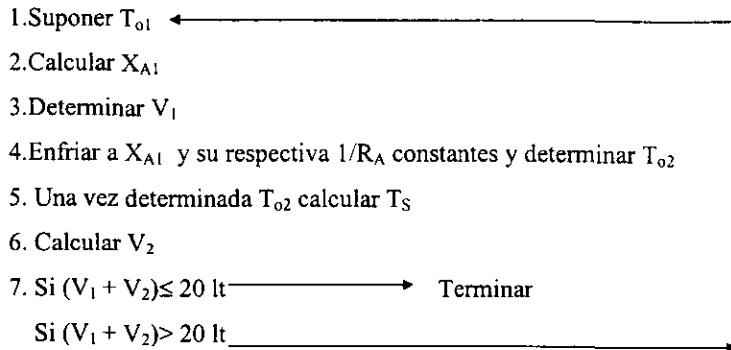
Los mismos cálculos pueden realizarse en el caso de restringirse la conversión a la salida del segundo reactor. En este caso el volumen de las unidades no se encuentra restringido pues la conversión a la salida debe ajustarse sólo a las temperaturas de salida que se establezcan como restricciones. Sin embargo, operativamente, es recomendable restringir el tamaño de las unidades necesarias por cuestiones de espacio en planta o por economía.

Del caso anterior se realizará un cálculo ilustrativo:

Se tendrán varias combinaciones, variando la conversión a la salida del segundo reactor y variando la temperatura de salida del primer reactor. Como el volumen de las unidades no está restringido se aplicará una restricción adicional, donde el volumen de las dos unidades o etapas no debe pasar de 20 lt. Otra restricción que impone la misma reacción es el no trabajar por abajo del POT, lo cual no es recomendable ni adecuado.

Las ecuaciones involucradas son el balance de materia y energía para cada reactor. Se establecerá un algoritmo de cálculo y se presentará un ejemplo donde éste se aplique.

ALGORITMO DE CÁLCULO



Suponemos $T_{01} = 950 \text{ K}$

De acuerdo con la ecuación del balance de energía para el primer reactor $X_{A1} = 0.3542$

Para el segundo reactor $T_{02} = 980 \text{ K}$ (obtenida gráficamente)

Utilizando el balance de energía para este reactor determinamos la temperatura de salida:

$$(0.4 - 0.3542) = 0.00506(T_S - 980)$$

$$T_S = 989.05 \text{ K}$$

El volumen total, considerando un flujo de alimentación de $\text{SO}_2 = 1 \text{ Kmol/m}^3 = 10.73 \text{ lt}$

Por lo tanto se cumple la restricción y no son necesarias suposiciones adicionales.

Basándose en el mismo algoritmo de cálculo se obtienen los resultados presentados en la siguiente tabla:

Temperaturas de entrada al primer reactor (K)				
Conversión 2	Temperaturas de salida del primer reactor (K)			
	1000	1020	1050	1100
0.4	-----	960	980	1050
0.5	940	950	975	1040
0.6	915	920	965	1030*

Tabla 15. Resultados de temperaturas de entrada 1 con conversiones especificadas y temperaturas de salida 1

De acuerdo con el cálculo ilustrativo y con los resultados obtenidos se observa que la temperatura de entrada al primer reactor va aumentando con la temperatura de salida del primer reactor y va disminuyendo conforme la conversión a la salida del sistema aumenta. Esto se debe a que la línea adiabática se va desplazando a través de las diferentes temperaturas y conversiones. Algunos sistemas no pueden obtenerse debido a que van mas allá de la conversión de equilibrio para la temperatura considerada, así como el caso donde se sobrepasa la restricción del volumen máximo a ocupar.

La restricción en el volumen total viene dada en el caso del diseño del equipo, así como del caso del equipo ya en planta. Cuando está ya en planta un reactor deben cuidarse los demás parámetros para optimar el uso del equipo o favorecer una operación con productos en cantidades aceptables.

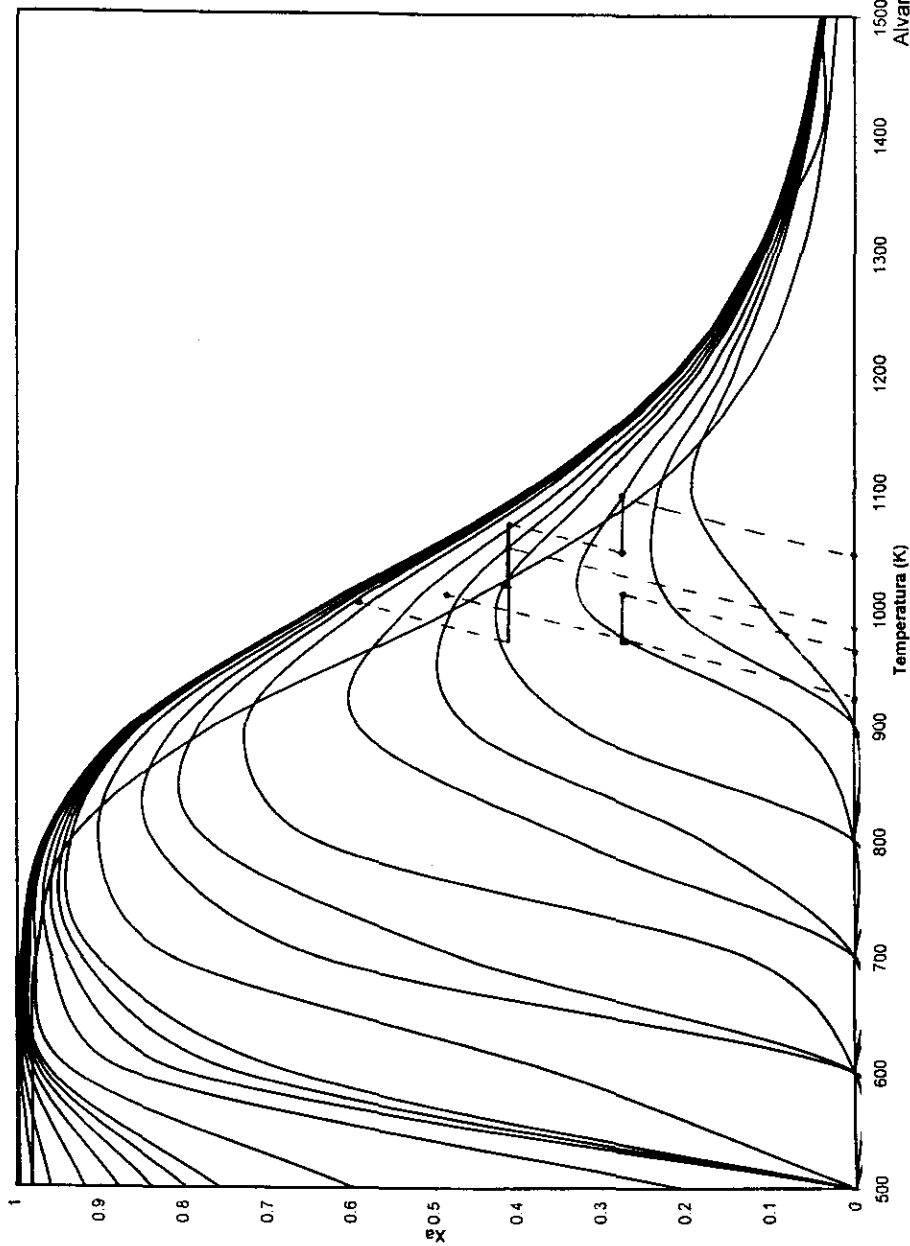
Lo anterior se representa en la Gráfica 6

En el caso del diseño, además del volumen necesario, entran consideraciones de resistencia de materiales, instrumentación, control y estimación de costos. Cuando se diseña un reactor para un volumen definido debe cuidarse el intervalo de temperaturas alcanzadas para seleccionar los materiales del equipo y tubería, así como de los instrumentos de operación y protección, además de que determina los productos a obtener, las condiciones bajo las cuales se producen y el material

mismo puesto que ciertos materiales pueden no ser adecuados o utilizables para alguna o algunas sustancias en particular.

Asimismo un análisis de costos determinará si el proceso será rentable, tomando en cuenta el volumen del reactor o el sistema de reactores y considerando las variaciones o desviaciones de la idealidad.

Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$



c) Realizar el cálculo del tiempo de residencia mínimo para 2 reactores de mezcla completa (CSTR) isotérmicos.

En este caso existe bastante libertad puesto que pueden escogerse diversas temperaturas de operación para varios sistemas. En este caso la restricción es la conversión a la salida del segundo reactor y el cálculo se simplifica, debido a que la salida de cada reactor solamente será un punto sobre el perfil óptimo de temperaturas y la conversión a la salida del primer reactor se verá determinada por el rectángulo de área máxima cuya pendiente es igual a la pendiente de la curva en ese punto.

Se realizará un cálculo ilustrativo de la conversión intermedia para este tipo de reactores y posteriormente se seleccionarán temperaturas diferentes combinándolas con conversiones intermedias a fin de observar la variación en el tiempo de residencia total para las dos etapas.

Caso 1. Tiempo de residencia mínimo para $X_{A2} = 0.7$

Para una temperatura constante de 900 K, leemos todas las velocidades para diferentes conversiones y trazamos una gráfica de $1/R_A$ contra X_A .

X_A	R_A	$1/R_A$
0	50	0.02
0.06	30	0.03333
0.36	20	0.05
0.46	15	0.066667
0.57	10	0.1
0.7	6	0.16666

Tabla 16. Perfil de velocidades

Suponiendo diferentes conversiones intermedias localizamos hasta que se cumple la condición de paralelismo entre las pendientes y se calcula posteriormente el tiempo de residencia mínimo.

La conversión intermedia es aproximadamente: 0.51

Por lo tanto el tiempo de residencia mínimo será:

$$\tau_{\min} = C_{A0} [0.512 \times 0.0825 + (0.7 - 0.512) \times 0.1666] = 7.77 \times 10^{-5} \text{ hr} = 0.28 \text{ s}$$

En el caso de reactores de flujo en pistón isotérmicos es necesario hacer varios ensayos.

En el caso anterior no se consideró enfriamiento entre etapas. En este caso consideraremos un enfriamiento entre etapas y haremos algunas suposiciones para encontrar el tamaño mínimo.

A continuación se presenta una tabla con los valores obtenidos al suponer diferentes temperaturas de entrada para conocer la tendencia del tiempo de residencia y determinar en dónde se encuentra el valor mínimo.

Temperaturas de entrada al primer reactor para una conversión $x = 0.7$ (K)				
Parámetros	900	925	950	975
X_{A1}	0.63	0.55	0.495	0.44
T_{o2}	870	870	870	870
τ (s)	0.3437	0.256	0.2553	0.2577

Tabla 17. Resultados de conversión, temperatura de entrada 2 y tiempo de residencia

Por lo tanto el óptimo estará entre $T_0 = 950$ y 975 K. Esto se debe a que el tiempo total va disminuyendo, llega a un mínimo y vuelve a ascender, pues el tiempo requerido para uno de los reactores disminuye, pero en la misma medida aumenta el del otro reactor.

Esto se ve reflejado principalmente en el tamaño de las unidades a utilizar, para un flujo volumétrico manejado en forma constante y está representado claramente en la gráfica del inverso de la velocidad de reacción contra la conversión, donde el tamaño de los rectángulos que representan a cada reactor se va desplazando con la conversión aumentando la altura de un rectángulo pero disminuyendo su ancho; lo inverso sucede con el otro rectángulo donde su longitud aumenta y su ancho disminuye, hasta que uno de ellos presenta un área mayor que hace que la tendencia global sea un aumento creciente.

En el caso de dos reactores de flujo en pistón isotérmicos con enfriamiento interetapas debemos operar por arriba del perfil óptimo de temperaturas. Para lograr obtener el valor mínimo sería necesario hacer ensayos exhaustivos que en forma práctica son innecesarios por lo que, en realidad, podemos escoger una o dos combinaciones y determinar cuál es la tendencia de los sistemas, a fin de evitar acercarnos al equilibrio, pero considerando el no operar por abajo del POT.

Ahora se supondrá temperaturas y se localizarán conversiones que permitan trayectorias isotérmicas a fin de determinar el tiempo mínimo y los parámetros correspondientes

$$\tau_1 = 0.0009504 [0.01462] \times 3600 = 0.05 \text{ s}$$

Para el segundo reactor tenemos:

$$\tau_{\text{total}} = 0.1311 \text{ s}$$

Para una $T = 950$ K $X_{A1} = 0.58$

Enfriamos hasta 875 K

$$\tau_{\text{total}} = 0.0010004 (0.015305) = 0.1460 \text{ s}$$

Para 1025 K:

Para el primer reactor:

$$V/F_{A_0} = 12.84$$

Enfriamos hasta 870 K

$$V/F_{A_0} = 27.07$$

$$\tau_{\text{total}} = 0.1332 \text{ s}$$

Por lo tanto el valor de la temperatura de operación que acerca el mínimo tiempo de residencia está entre 1000 y 1025 K.

Se observa lo anterior en la gráfica 7 y 8

Ahora se hará un combinación de temperaturas de alimentación, para una conversión a la salida de las dos etapas de 0.7, variando asimismo la conversión a la salida de cada reactor, considerando que los reactores son CSTR isotérmicos y que se opera por arriba del POT.

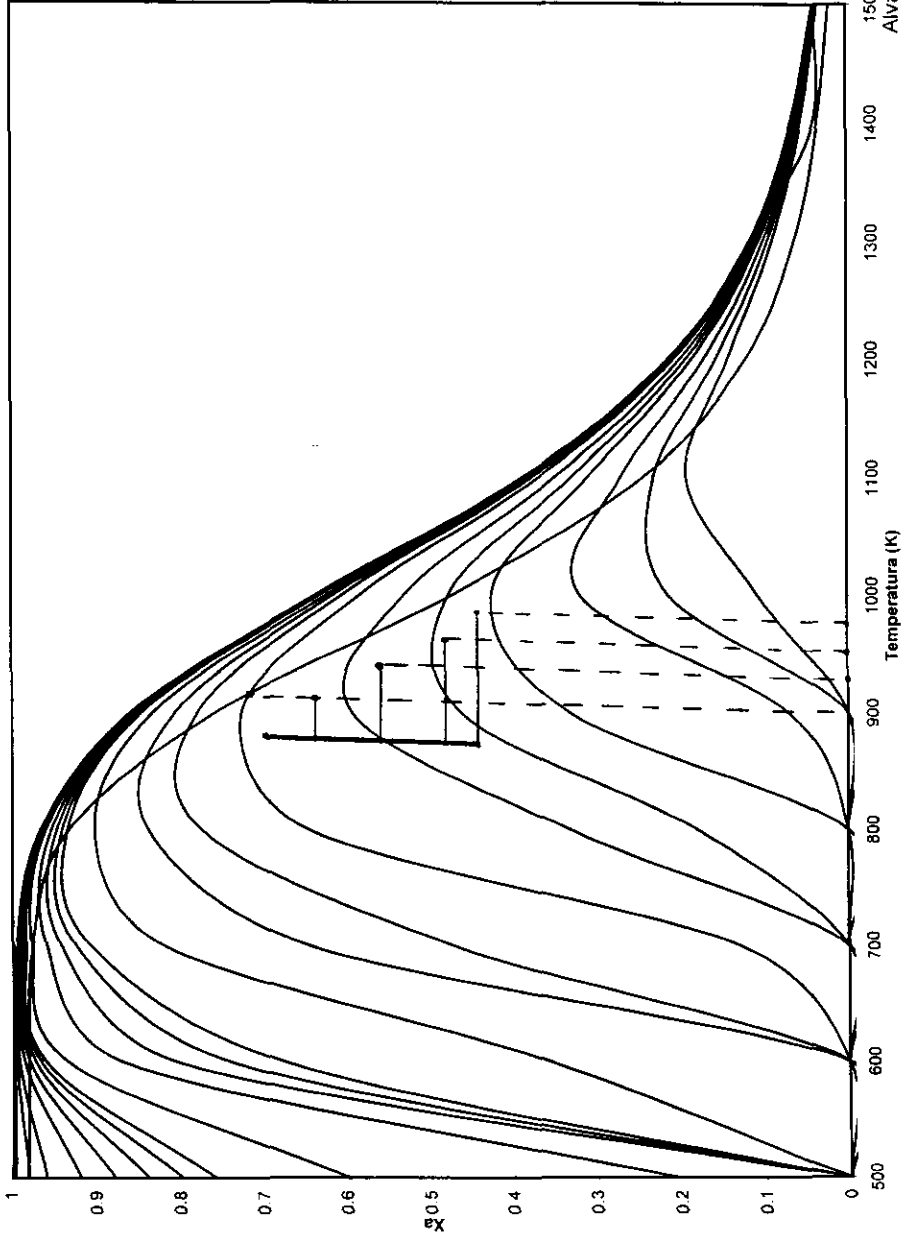
TEMPERATURAS DE ALIMENTACION AL PRIMER REACTOR(K)			
1000	1025	1050	1100
0.47	0.43	0.36	0.29
900	875	860	830
0.23836032	0.24589861	0.2433024	0.2726784

Tabla 18. Temperaturas de alimentación

En base a la tabla anterior puede llegarse a las siguientes consideraciones:

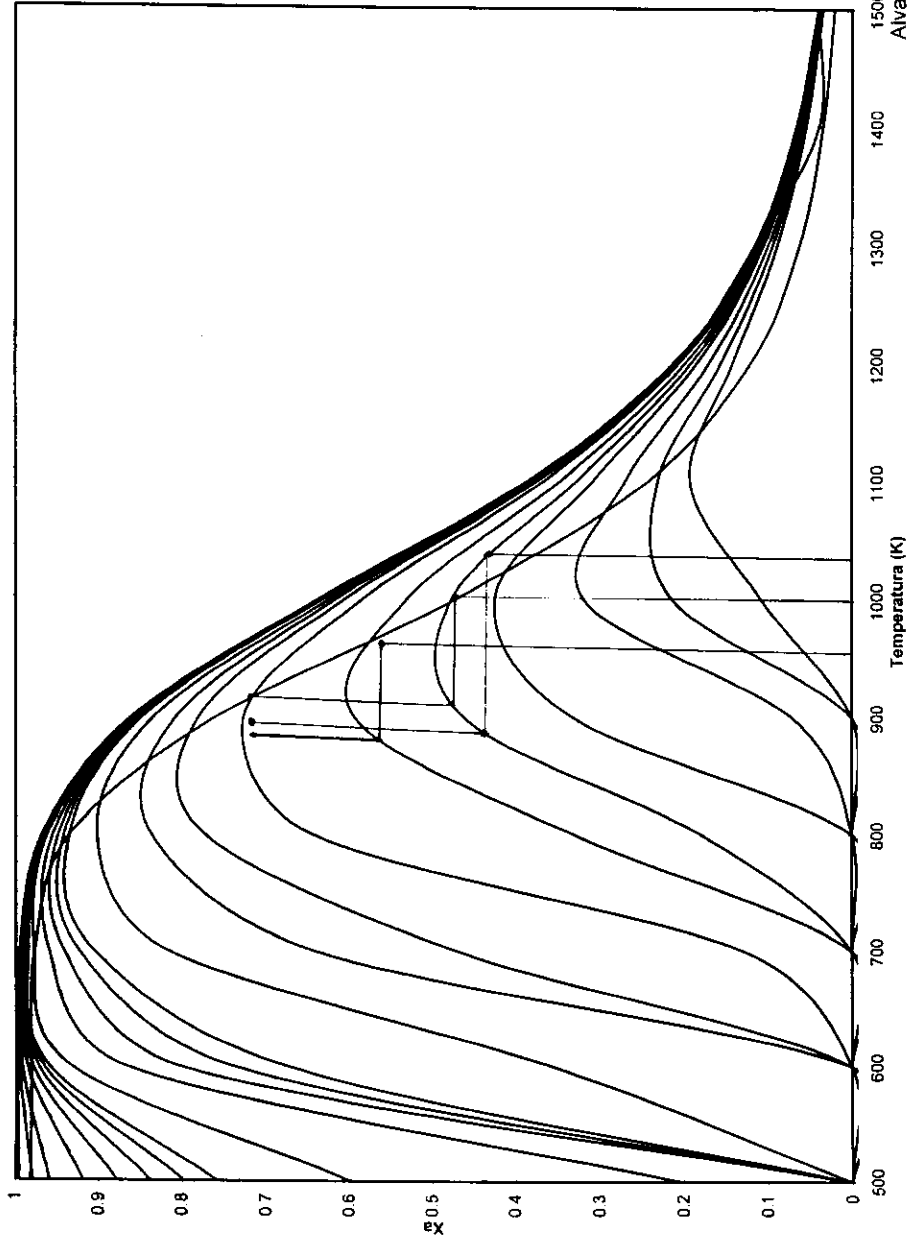
Podemos observar que con un aumento de la temperatura de entrada aumenta el tiempo de residencia global, porque las áreas se van complementando; asimismo la temperatura de entrada al segundo reactor va disminuyendo, y la conversión a la salida del primer reactor va disminuyendo, reduciéndose así el tiempo de residencia de dicho reactor.

Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$



Alvarez Fernández Paula
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
UNAM

Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$



No hay que olvidar que cada sistema puede variar de acuerdo con la decisión que se tome al determinar el punto de salida del segundo reactor y por lo tanto el tiempo total a obtenerse.

Por lo tanto, habrá diferentes combinaciones que permitan determinar un tiempo considerable y efectivo.

Se presentaron una serie de combinaciones de temperaturas de operación con enfriamiento interno, ya que sus temperaturas serán diferentes pero cada reactor por sí mismo será isotérmico. Esto hace que el tamaño se reduzca. Se combinaron las temperaturas de operación con las conversiones intermedias a fin de determinar la variación en el tiempo total de residencia.

A continuación se abordará la determinación de parámetros de sistemas de reactores para la misma mezcla reactiva, en específico del número de etapas necesarias para obtener una conversión determinada ya sea en forma isotérmica o adiabática.

En el diseño y la determinación de las características de un sistema reactor es necesario establecer cuáles son las necesidades principales y los efectos sobre el rendimiento de una reacción al seleccionar determinadas variables a modificar, puesto que algunas serán más fáciles de manejar que otras, y algunos en forma práctica no pueden ser modificadas.

En el siguiente ejemplo veremos la determinación del número de etapas para alcanzar la conversión del 70% en reactores de mezcla completa adiabáticos.

Los datos suministrados son:

$$X_{A0} = 0 \quad X_{AS} = 0.7 \quad V/F_{A0} = 0.01 \quad T_n = 900 \text{ K}$$

Utilizando el balance de materia y el de energía determinamos la temperatura de entrada de la última etapa

$$(0.7 - X_{An-1}) = 0.00506(900 - T_{n-1}^*) \quad 0.01 = V/F_{A0} = (0.7 - X_{An-1})/R_{An}$$

Leyendo en el diagrama X_A vs T para la reacción analizada para la conversión final de 0.7 a la temperatura de 900 K, la velocidad de reacción final es 6 Kmol/hr m³.

Con las dos ecuaciones anteriores determinamos que $X_{A_{n-1}} = 0.64$ y $T_{n-1}^* = 888.1$ K

La relación entre T_{n-1}^* y T_{n-1} será que ambas a la misma conversión deberán tener la misma velocidad de reacción. Por lo tanto en la gráfica se va a la temperatura siguiente donde la velocidad de reacción es igual para las dos temperaturas y se determina que T_{n-1} es igual a 910 K. La siguiente velocidad de reacción correspondiente a la nueva conversión es de $R_{A_{n-1}} = 8$

$$(X_{A_{n-1}} - X_{A_{n-2}}) = 0.00506(T_{n-1} - T_{n-2}^*) \quad 0.01 = V/F_{A_0} = (0.64 - X_{A_{n-2}})/8$$

$$X_{A_{n-2}} = 0.56$$

$$T_{n-2}^* = 894.2 \text{ K} \quad \text{De la misma manera se determina que } T_{n-2} = 940 \text{ K}$$

Así sucesivamente se determinan las conversiones y las temperaturas correspondientes a las diferentes etapas hasta llegar a la conversión de 0. Si no se alcanza con las condiciones propuestas la conversión directa de cero para una conversión con valor entero se aproximará al valor de la etapa entera siguiente.

$$X_{A_{n-3}} = 0.44$$

$$T_{n-3}^* = 916.3 \text{ K}$$

$$T_{n-3} = 1010 \text{ K}$$

$$X_{A_{n-4}} = 0.265$$

$$T_{n-4}^* = 975.4 \text{ K}$$

$$T_{n-4} = 1090 \text{ K}$$

$$X_{A_{n-5}} = 0$$

La temperatura inicial del sistema resulta ser $T_0 = 1037$ K

Por lo tanto el número de etapas ideales será 4.85. El valor real será de 5 etapas, y el volumen del primer reactor será sólo de 8.5 lt. Ésto para ajustar el número de etapas.

Si la restricción hubiese sido la temperatura inicial se debió haber determinado la temperatura de salida del sistema hasta que se ajustase a un valor de etapas adecuado.

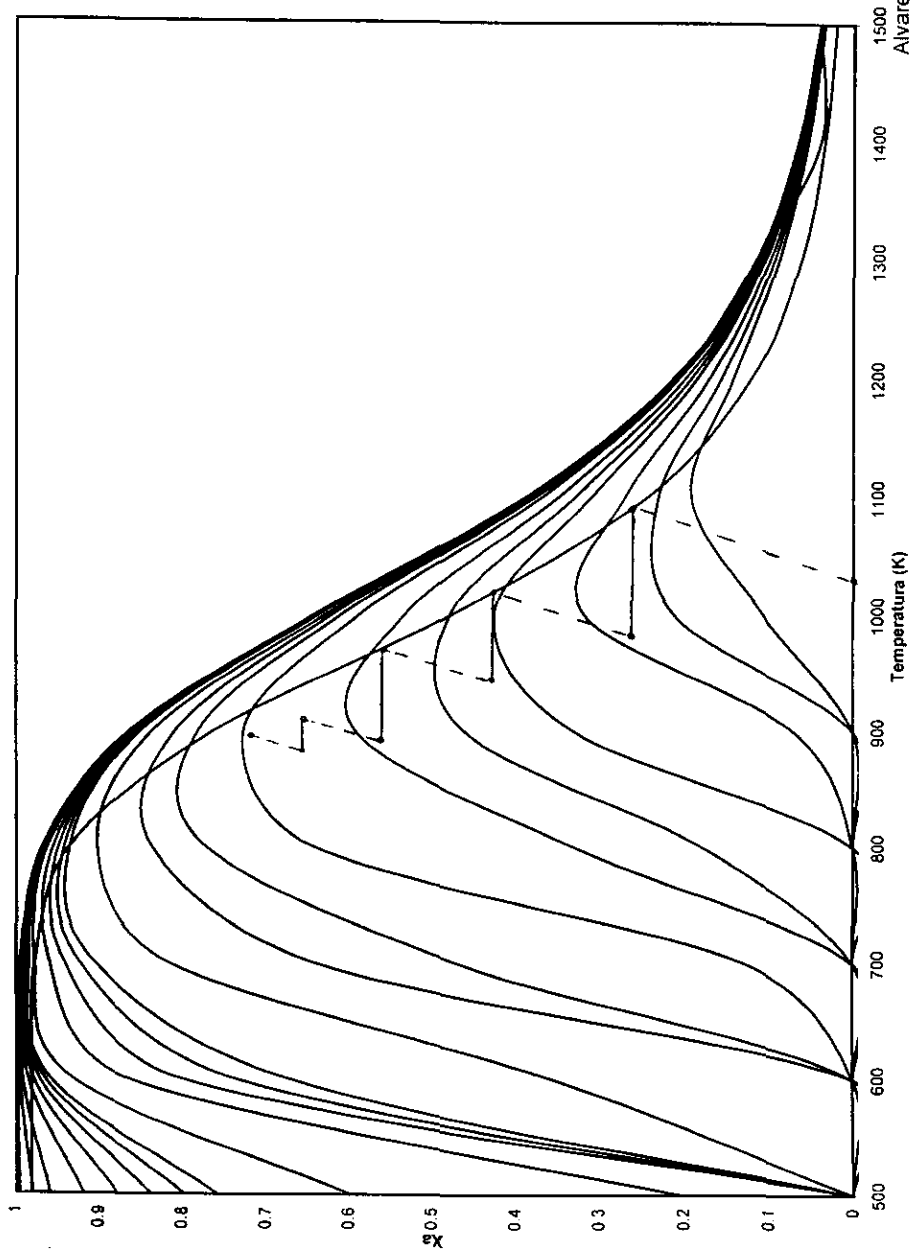
Lo mismo puede realizarse utilizando el método deducido por Jones, cambiando las conversiones por concentraciones y el volumen por el tiempo de residencia. En este caso, para un sistema isotérmico el perfil de velocidades está dado para una sola temperatura, pero en el caso de un sistema adiabático debe partirse del perfil óptimo de temperaturas para obtener temperaturas óptimas o seleccionar las diferencias de temperatura entre cada reactor y especificar los niveles de enfriamiento entre cada etapa. Una modificación adicional más adecuada es el uso del perfil óptimo de temperaturas adiabático. Este se traza con tangentes a las curvas de velocidad de reacción constante.

Generalizando se hace la determinación del número de variables a especificar para cada sistema, ya que en la práctica no puede partirse en forma inversa, conociendo las condiciones solamente, sino debe partirse del número de unidades necesarias y el tipo de las mismas:

No. Etapas	No. de Variables	No. Ec. Independ.	No. G. L
1	T_0, T_1, X_A, V (4)	B. M. y B. E. (2)	$G.L. = 4 - 2 = 2$
2	1era. Etapa: T_0, T_1, X_{A1} y V_1 2do. Etapa: X_{A2}, T_2, V_2 (7)	B. M. y B. E. (2) B.M. y B.E. (2) (4)	(2) (1) $G.L.=(2+1)$
3	1era. Etapa: T_0, T_1, X_{A1} y V_1 2do. Etapa: X_{A2}, T_2, V_2 (7) 3er. Etapa: X_{A3}, T_3, V_3 $=(7+3)=10$	2 2 2 $= 6$	$G.L. = 4$
n	$3n+1$	$2n$	$n+1$

Tabla 19. Grados de libertad para un número n de etapas

Gráfica Xa vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$



Se observa este ejemplo representado en la gráfica 9

Otra modificación a la determinación de nuevos esquemas de reacción son las recirculaciones en diferentes puntos.

La recirculación permite evitar temperaturas muy pequeñas a la entrada.

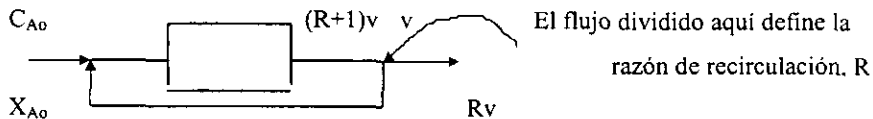
En algunos casos es conveniente dividir la corriente del producto procedente de un reactor de flujo en pistón, haciendo retornar parte de ella a la entrada del reactor. Se define la relación de recirculación R como:

$R = \text{caudal de fluido que retorna a la entrada del reactor} / \text{caudal que sale del sistema}$

Esta relación de recirculación puede variar de cero a infinito. A medida que aumenta la relación de recirculación, el comportamiento pasa de flujo en pistón ($R=0$) a flujo en mezcla completa. La recirculación suministra un modo de obtener distintos grados de retromezcla en un reactor de flujo en pistón.

El reactor con recirculación es un dispositivo que permite aproximarnos al comportamiento de flujo en mezcla completa, empleando un reactor de flujo en pistón. Se utiliza particularmente en reacciones catalizadas por sólidos en el contacto con lechos fijos

Para flujo en pistón



Un balance de materia conduce a

$$V/F_{A0} = (R+1) \int_0^{X_{Af}} dX_A / R_A \quad X_{Af} = (R/R+1)X_{Af}$$

En general $R = (X_{Aen} - X_{A0}) / (X_{Af} - X_{Aen})$

Cuando $R \rightarrow 0$ se tiene flujo en pistón; cuando $R \rightarrow \infty$ se tiene flujo mezclado.

Los reactores de recirculación constituyen una manera de conseguir que un reactor de flujo en pistón se comporte de todas las maneras posibles hasta llegar incluso al tipo de flujo mezclado. Solo aumentando R. El reactor de recirculación es importante particularmente en el diseño de reactores catalíticos donde se desea utilizar un lecho relleno (flujo en pistón) pero que en alguna ocasión convendría que se comportase casi como de flujo mezclado (flujo en mezcla completa).

Para un reactor de flujo en pistón en el caso adiabático con recirculación, la línea de operación adiabática no comenzará desde cero sino desde una conversión más alta debido al mezclado; la línea de operación adiabática que representa las condiciones dentro del reactor sobrepasa siempre el lugar de los máximos. La mejor velocidad de recirculación viene dada de la siguiente forma.



El valor óptimo de recirculación se determina donde

$$\left. \frac{1}{R_A} \right|_{X_{ai}} = \int_c^{X_{ai}} (1/R_A)_{\text{prom reactor}}$$

Se elige X_{Aen} y su correspondiente R a fin de que se cumpla dicha condición.

El sistema de etapas múltiples lleva a una serie de alternativas de intercambio de calor.

Para un reactor con recirculación el intercambiador puede colocarse en una serie de sitios. Diversos factores influyen la elección de la localización:

- el deseo de maximizar ΔT a través del intercambiador, desde un fluido al otro fluido.
- el deseo de un caudal elevado a través del intercambiador.
- Evitar los problemas de puesta en marcha (el alimento puede tener que calentarse inicialmente).

Como puede observarse el gráfico X_A vs. T puede utilizarse para establecer las características de un sistema con recirculación, puesto que muestra la velocidad de reacción en función de la temperatura y la conversión, y pueden elegirse las condiciones para una operación óptima. Asimismo puede representarse también el balance de energía.

El gráfico de X_A frente a T es esencialmente un diagrama entalpía-composición. Esto es útil en recirculación, ya que para representar la mezcla de dos corrientes se utiliza la regla de la palanca.

Cuando dos corrientes se mezclan, entonces la resultante está sobre la recta que los une.

Los reactores de flujo en pistón aplicados a reacciones exotérmicas reversibles como la presente pueden utilizarse mejor con recirculaciones y se aplican al caso donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador en reactores de lecho de relleno.

Para cualquier número de etapas conocido, las condiciones óptimas de operación se reducen a hacer mínimo el volumen del reactor o mínima la cantidad total necesaria de catalizador.

Igual que en el caso de una reacción homogénea, como la reacción exotérmica reversible que se está estudiando, cuando se dispone de muchas etapas podemos aproximarnos mucho a la progresión óptima.

El área total bajo la curva representativa de $1/R_A$ frente a X_A , siendo R_A para la reacción homogénea como para la heterogénea ha de hacerse mínima.

Para la determinación del óptimo se tienen tres variables que se pueden modificar a voluntad: la temperatura de entrada (punto T_0), el volumen del primer reactor o la cantidad de catalizador empleado en la primera etapa (y así está determinado el segundo punto sobre la adiabática) y la cantidad de calor intercambiado entre las dos etapas (localizado así el punto de salida del enfriamiento a lo largo de la línea de conversión constante).

El procedimiento a seguir es el mismo que para los reactores homogéneos de flujo en pistón.

El número de etapas a emplear estará determinado por consideraciones de costo global, de modo que en la práctica efectuaremos el estudio primero para 1 etapa, después par 2, hasta obtener el costo mínimo.

Cuando se trata de recirculaciones se tiene un sistema flexible que puede aproximarse al flujo en mezcla completa y, como tal, es capaz de evitar regiones de velocidad baja. Para el diseño previo serán suficiente unos cuantos tanteos adecuados para aproximarnos a las condiciones óptimas.

En las operaciones con recirculación puede situarse los cambiadores de calor en distintos lugares, sin que afecten a lo que ocurre en el reactor.

La mejor localización dependerá de la conveniencia para la puesta en funcionamiento y de que esta localización conduzca al coeficiente de transmisión de calor más alto.

La determinación de la relación óptima de recirculación se calcula con la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{1}{R_A} \right|_{X_{Ai}} = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} dX_A / R_A / (X_{Af} - X_{Ai})$$

La relación óptima de recirculación introduce en el reactor una alimentación cuyo valor de $(1/R_A)$ es igual al valor medio de $(1/R_A)$ considerando el reactor como un todo.

Por comparación con un sólo reactor de flujo en pistón o de mezcla completa tenemos:

1. Para conversiones finales más pequeñas que la del punto de velocidad máxima, el reactor de mezcla completa es mejor que cualquier reactor con recirculación.
2. Para conversiones más altas que la del punto de velocidad máxima, el reactor con recirculación, con una relación de recirculación adecuada, es mejor que el reactor de flujo en pistón o el de mezcla completa.

Reactores con separación y recirculación del reactivo no convertido.

Ahora abordaremos los casos de recirculación. El objetivo principal de esto es la determinación de los efectos de una recirculación en un sistema reactivo, a fin de seleccionar el arreglo más adecuado para las necesidades propias de dicho reactor y las ventajas adicionales que ese mismo arreglo presenta en comparación con otros.

Si el reactivo no convertido puede separarse de la corriente de producto y retornar al reactor, todo el proceso puede efectuarse a una composición para cualquier grado de conversión. En este caso, el mejor procedimiento es utilizar un *reactor de mezcla completa que opere con la composición del punto de máxima velocidad de reacción*. Sin embargo, la economía global, incluyendo el costo de operación y recirculación, determinará cuál es el dispositivo óptimo global.

En los módulos utilizados en el simulador de procesos en algunos planteamientos es necesario utilizar esta separación y recirculación del reactivo no convertido para lograr la convergencia de la solución hacia una distribución de productos deseada y para lograr que en forma real, no se lleguen a tener complicaciones operativas para el manejo de reactivos o productos. Esto también dependerá del tipo de reacción que se estudia y se analiza.

En el caso de reactores heterogéneos continuos por lo tanto, mientras la actividad del catalizador no decaiga y las condiciones de reacción no se modifiquen en cada experiencia se va a obtener una conversión a la salida. En el caso continuo se alimenta a diferentes condiciones de reacción y en cada experiencia se mantienen.

En el caso de un reactor batch el reactor opera a diferentes condiciones en cada corrida, pero en cada tiempo el reactor se descarga y se vuelve a cargar.

Un reactor de recirculación con catalizador puede operar recirculando el reactivo no convertido.

Si la circulación del fluido es suficientemente rápida entonces la conversión por paso es pequeña y este reactor se aproxima al de flujo mezclado, en cuyo caso:

$$\tau = WC_{A0}/F_{A0} = C_{A0}X_{Af}/R_A$$

Si la velocidad de circulación no es suficientemente elevada se deben utilizar las ecuaciones de los reactores de recirculación.

$$\tau = (R+1)C_{A0} \int dX_A/R_A$$

En la práctica si se supone flujo mezclado, se hacen una serie de ensayos a velocidades de recirculación fijadas ya que de otro modo no se ajustarían a la cinética correcta. Por lo tanto para Q_R constante se utiliza el mismo Q_0 para todos los ensayos, cambiando la composición del alimento de ensayo en ensayo.

Por lo tanto, si se utiliza una recirculación en un reactor que trate un fluido en una reacción homogénea se reducirá el volumen del reactor y el perfil de temperaturas se acercará al valor óptimo de acuerdo con las velocidades de recirculación manejadas.

Ahora se hará una combinación de recirculaciones con temperaturas a la entrada del reactor, a fin de determinar cuál es la variación del tiempo de residencia con la velocidad de recirculación y determinar la mejor velocidad de recirculación que obtenga un tiempo de residencia y por lo tanto un volumen óptimo.

Las combinaciones de recirculación y temperaturas de entrada para obtener una conversión del 70% a la salida del sistema reactivo; se tomará en cuenta enfriamiento interetapas.

En base a la cinética y a la termodinámica de las reacciones se determina la posibilidad de usar recirculación.

En el caso de reacciones endotérmicas reversibles no debe usarse recirculación.

En reacciones exotérmicas irreversibles es mucho mejor utilizar recirculación, a fin de ayudar al sistema a obtener conversiones más altas en cada etapa y con el enfriamiento interetapas pueden integrarse los requerimientos de eliminación de calor y mantener un ΔT_{\min} que sea práctico y que se ajuste a un diseño basado en reglas heurísticas.

Para el funcionamiento por etapas de la reacción exotérmica, los cambiadores de calor pueden situarse en distintos puntos .

Hacer un esquema de la gráfica correspondiente a X_A frente a T_1 representado todos los puntos pertinentes, considerando reactores de flujo en pistón con recirculación y las siguientes condiciones:

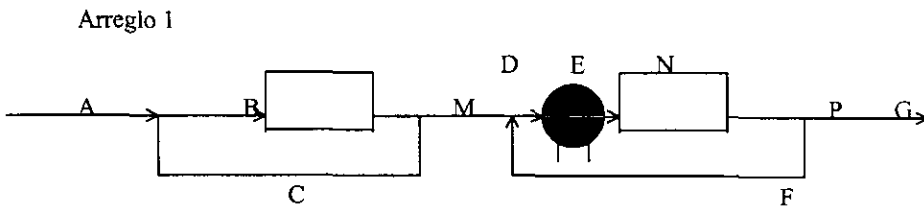
$$X_A=0 \quad X_{A1}=0.4 \quad X_{A2}=0.7.$$

Se considerará para cada combinación 4 diferentes arreglos.

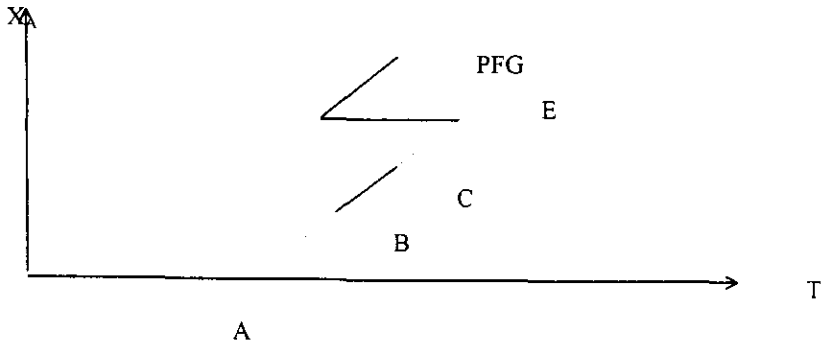
Calcular el volumen de los reactores requerido. La recirculación constante considerada en el segundo reactor será de $R=1$.

	Temperatura de entrada al sistema (K)				
R (primer reactor)	800	825	850	875	900
0.5					
1					
2					

Tabla 20. Esquema de recirculación / temperatura



El esquema representado en la gráfica de X_A vs. T es el siguiente:



A continuación se realizará el cálculo para la combinación de temperatura de 800 K con $R=0.5$.

$$X_{A1}' = X_{A1} (R/R+1) \quad X_{A1}' = 0.4 (0.5/1.5) = 0.1333$$

$$(X_{A1}' - X_{A0}) = 0.00506(T_1' - T_0)$$

$$(0.1333) = 0.00506(T_1' - 800)$$

$$T_1' = 826.35 \text{ K}$$

$$(X_{A1} - X_{A1}') = 0.00506 (T_1 - 826.3)$$

$$T_1 = 879.0513 \text{ K}$$

Haciendo un balance de materia en el punto anterior a la segunda etapa en el punto de recirculación tenemos:

$$F_{A0}(0.4) + F_{A0}(0.7) = 2 F_{A0} X_{A2}'$$

$$X_{A2}' = 0.55$$

$$(0.55 - 0.4) = 0.00506 (T_2' - 779) \quad T_2' = 908.695 \text{ K}$$

La velocidad de reacción, si se enfría hasta 900 K (a la misma curva de velocidad de reacción) $R_A = 12.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ hr}$

Por lo tanto:

$$(0.7 - 0.55) = 0.00506(T_S - 900 \text{ K}) \quad T_S = 929.6 \text{ K}$$

Ahora calculamos el volumen de cada reactor y el volumen total

El procedimiento general a seguir, igual que para el caso sin recirculación es el siguiente:

1. Se supone un valor de T_0 .
2. Se hace un cálculo en base a los datos proporcionados, determinando la conversión obtenida después del mezclado, procurando mantenernos alejados de las condiciones de velocidad baja, para un buen diseño, próximo al óptimo.
3. Enfriamos hasta el punto que tiene la misma velocidad de reacción que el punto de salida de la adiabática, por lo tanto:

$$(R_A)_{\text{que sale del reactor}} = (R_A)_{\text{que entra en el siguiente reactor}}$$

4. Nos desplazamos a lo largo de la línea adiabática hasta que si cumpla la misma condición, obteniendo el punto de salida.

En forma general, el número de etapas a emplear estará determinando por consideraciones del costo global, de modo que en la práctica se debe efectuar el estudio primero para 1 etapa, después para 2, hasta obtener el costo mínimo.

Por lo tanto, se operará por arriba del perfil óptimo de temperaturas, a fin de obtener los volúmenes más cercanos al mínimo, aun en las condiciones de operación especificadas.

A continuación se presenta un cuadro con los valores de la conversión inicial alcanzada debida al mezclado, para las recirculaciones de 0.5, 1 y 2.

X_{A1}'
0.13333333
0.2
0.26666667

Ahora se presentan los valores de la temperatura 1 alcanzada en el mezclado en forma adiabática:

T1'(800 K)
826.350461
839.525692
852.700922

Ahora se presentarán los valores de la temperatura alcanzada a la salida del primer reactor y la temperatura a la salida del segundo punto de mezclado.

T1(800 K)
879.051383
879.051383
879.051383
T2'(800 K)
908.695652
908.695652
908.695652

La temperatura y la velocidad de reacción mostrada a continuación son la temperatura a la que se enfría después de la segunda recirculación y la velocidad de reacción que debe mantenerse antes y después del enfriamiento.

T	900
Ra	12.5

La siguiente temperatura se obtiene a partir de utilizar el balance de energía al nivel de conversión de salida de 0.7.

Ts(800 K)
929.644269

Ahora se presentan los cálculos para obtener el volumen de cada unidad para la temperatura de alimentación de 800 K y la velocidad de recirculación $R=0.5$

Volumen del reactor 1 alimentando a 800 K ($R=0.5$)= 34.88 L

Los demás resultados se presentan en la tabla de combinaciones.

	Temperaturas de alimentación al primer reactor (K)			
	800	825	850	900
R(React. 1)				
0.5	34.88	32.45	30.93	75.36
1	31.41	29.27	28.36	73.12
2	27.93	26.09	25.7	70.83

Tabla 21. Resultados de volúmenes a diferentes recirculaciones

De acuerdo con lo anterior puede observarse que al aumentar la recirculación a temperatura de alimentación constante disminuye el volumen del reactor requerido, puesto que nos acercamos al flujo mezclado conforme aumenta la recirculación. A una velocidad de recirculación constante disminuye el volumen del reactor al aumentar la temperatura de alimentación, a excepción del valor de temperatura de 900 K, ésto se debe a que nos acercamos a las condiciones de equilibrio, y por lo tanto el tamaño de los reactores, en específico del reactor 2 se hace muy grande, pudiendo tender a infinito; por lo que es recomendable operar a una temperatura máxima de alimentación por abajo de 900 K a fin de evitar este tipo de problemas.

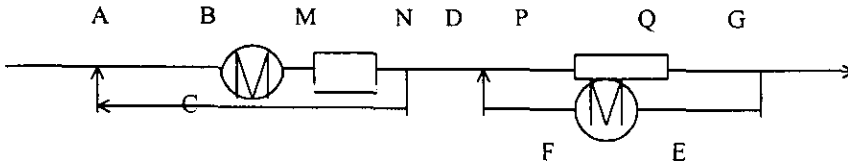
Para los otros esquemas se muestra a continuación la tabla con los valores de volumen del sistema de reactores, el esquema sobre la gráfica de X_A vs. T .

Arreglo 2

$$X_{A0}=0 \quad X_{A1}=0.4 \quad X_{A2}=0.7$$

Los ΔT_{\min} que se manejarán serán de 20

$$R_2=1$$

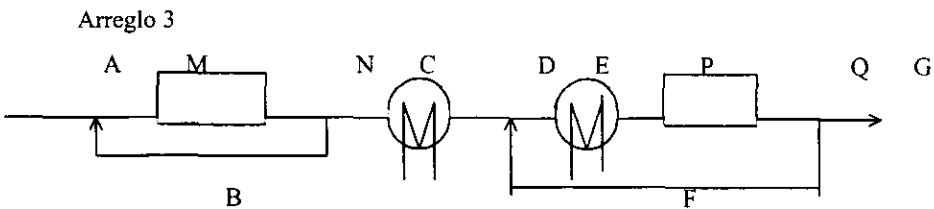


Las gráficas de X_A vs. T para la reacción considerada, donde se muestran las líneas representativas del arreglo propuesto se presentan en la parte final de las gráficas (Gráficas 10).

Ahora se presenta una tabla con los valores obtenidos para los volúmenes de las dos unidades de reactores y las temperaturas en los diversos puntos del arreglo 2.

	Temperatura de entrada al sistema reactor (K)			
	800	825	850	875
Recirc. 1				
0.5	36.49	33.23	32.7	38.7
1	32.45	30.05	29.73	36.3
2	28.16	26.7	26.61	33.76
	Temp. del sistema en diferentes puntos (R1=0.5)			
	800	825	850	875
T1'	826.34	851.34	876.34	901.34
T1*	806.34	831.34	856.34	881.34
T1	859.05	884.05	909.05	934.05
T2'	839.05	864.05	889.047	914.05
T2	868.7	893.7	918.7	943.7
T2*	819.05	844.05	869.05	894.05

Tabla 22. Resultados de temperatura



En la siguiente gráfica se presenta el esquema resuelto

Datos: $X_{A0} = 0$ $X_{A1} = 0.4$ $X_{A2} = 0.7$

Los ΔT_{\min} que se manejarán serán de 20

$R_2 = 1$

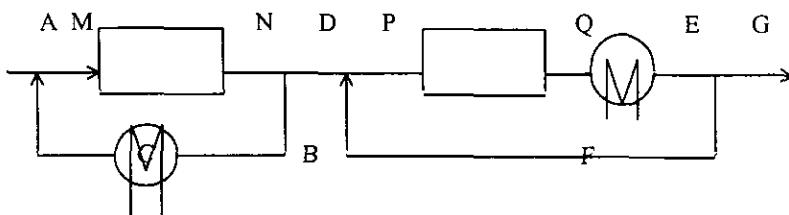
$X_{A1}' = 0.1333, 0.2$ y 0.2667 (Para $R_1 = 0.5, 1$ y 2)

$X_{A2}' = 0.55$

	Temperatura de entrada al sistema reactor (K)			
	800	825	850	875
Recirc. 1				
0.5	33.84	32.86	42.843	#####
1	29.87	29.68	39.91	#####
2	26.5	26.48	36.905	#####

Tabla 23. Resultados de volúmenes para recirculaciones y temperaturas de entrada especificadas.

Arreglo 4



	Temperatura de entrada al sistema reactor (K)			
	800	825	850	875
Recirc. 1				
0.5	39.88	36.206	33.22	32.0128
1	38.53	33.0036	30.31	28.974
2	36.7031	30.274	26.94	26.642

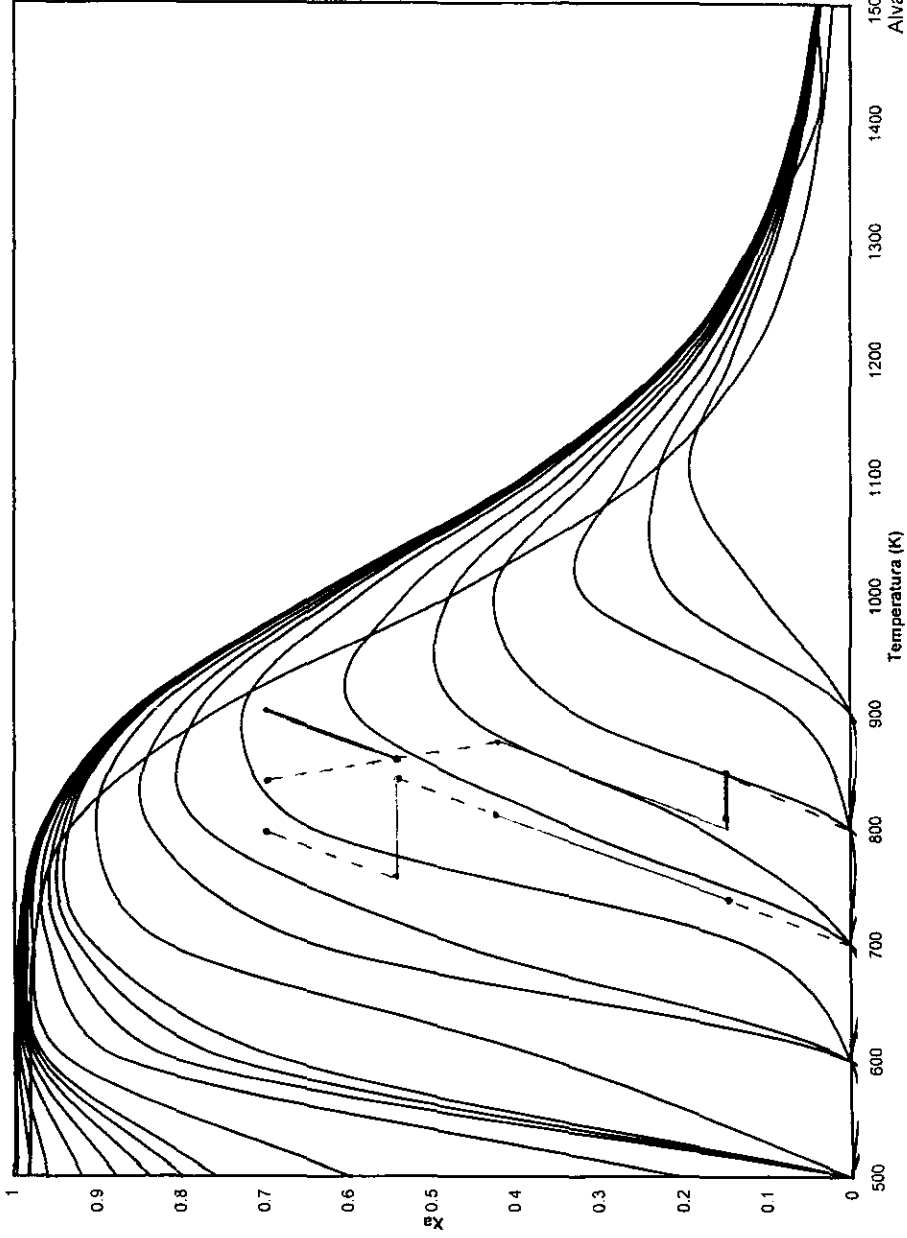
Tabla 24. Resultados de volúmenes para recirculaciones y temperaturas de entrada especificadas

Como puede observarse en los arreglos anteriores, es necesario tomar en consideración el alejarnos lo más posible de la curva de equilibrio, pues esto hace el tamaño de las unidades más grande y difíciles de operar, así como los requerimientos de intercambio de calor se incrementan.

De los 4 arreglos anteriores el mejor es el cuarto debido a que, con enfriamientos antes de cada etapa nos alejamos de la zona de equilibrio y le permitimos a cada reactor llegar a una temperatura no muy crítica a la conversión desea y operamos a velocidades de reacción altas favoreciendo el que se tengan unidades más económicas.

Si se tiene un alimento frío a reactores de flujo en pistón se puede entonces minimizar el intercambio de calor utilizando fuentes externas mediante una adecuada distribución de las corrientes.

Gráfica X_a vs. Temp. para la reacción homogénea $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$



CAPITULO V

V.1 DESARROLLO DEL EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL MANEJO DE REACTORES IDEALES UTILIZANDO EL SIMULADOR DE PROCESOS ASPEN PLUS.

-VARIABLES MANEJADAS EN CADA MÓDULO UTILIZADO POR EL ASPEN PLUS

-PARÁMETROS UTILIZADOS EN CADA MÓDULO

-CARACTERIZACIÓN DEL SIMULADOR DE PROCESOS.

a)Reacción de formación del HI en fase gaseosa a partir de H_2 y I_2

b)Reacción de descomposición en fase gaseosa del Bromuro de etilo

-EJEMPLOS ILUSTRATIVOS PARA LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL TRIÓXIDO DE AZUFRE A PARTIR DE DIÓXIDO DE AZUFRE Y OXÍGENO EN FASE GASEOSA HOMOGÉNEA.

-EJEMPLOS DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA (FORMA MANUAL)

-EJEMPLOS DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA (ASPEN PLUS)

V.1 DESARROLLO DEL EJEMPLO ILUSTRATIVO DEL MANEJO DE REACTORES IDEALES ULIZANDO EL SIMULADOR DE PROCESOS ASPEN PLUS

-VARIABLES MANEJADAS EN CADA MÓDULO UTILIZADO POR EL ASPEN PLUS

Las variables que se manejan están en función de propiedades intensivas o extensivas de la materia. Las variables que se especifican son las variables independientes. Cada parámetro que establece las características de un módulo necesita un conjunto de variables para completar la rutina y realizar los cálculos.

El número de variables totales a especificar debe corresponder al número de grados de libertad del sistema.

En la tabla siguiente se presentan los parámetros involucrados en cada tipo de módulo y las variables a especificar en cada parámetro.

MODULO	PARAMETRO	VARIABLES A ESPECIFICAR
CSTR	Corriente de alimentación Corriente de salida Condiciones de operación del reactor Cinética de reacción	Presión, Temperatura, Unidades de Concentración, Concentración o flujo, No. de fases y fases. No especificar Volumen, Temperatura, tipo de reactor o cantidad de calor extraído o suministrado por unidad de masa Estequiometria: Coeficientes estequiométricos por cada componente y clave de cada componente Términos Cinéticos: Tipo de cinética (según subrutina)
PFR	Corriente de alimentación Corriente de salida Condiciones de operación del reactor Cinética de reacción	Las mismas que CSTR No especificar Longitud, diámetro, tipo de reactor (en base a ésto, perfil de temperaturas en varias posiciones del reactor, o cantidad de calor suministrada o extraída Igual que en CSTR
BATCH	Corriente de alimentación Corriente de salida Condiciones de operación del reactor Cinética	Para opción de alimentación continua o batch las mismas variables que para los otros módulos. No especificar Criterios de Paro, tiempo de reacción limite superior, presión (de preferencia constante). Volumen o temperatura o cantidad de calor. Tiempo de ciclo y tiempo de alimentación Igual que en los otros

Tabla 25. Módulos de reactores de ASPEN PLUS y sus especificaciones.

Parámetros adicionales como método de convergencia, nivel de tolerancia y número de iteraciones son establecidas por omisión. Cuando sea necesario pueden, sin embargo modificarse a voluntad.

Los tipos de reactores pueden escogerse por medio de la interfase, a partir de los nombres ya establecidos, los cuales pueden seleccionarse. En la parte inferior de la pantalla se muestra para cada selección su descripción a fin de escoger la que se desee utilizar para el caso particular.

En la siguiente tabla se presentan los tipos de subrutinas que simulan las cinéticas, su descripción y los parámetros que involucran cada una de ellas.

SUBROUTINA	DESCRIPCIÓN	PARAMETROS
POWERLAW	Basada en ecuaciones de leyes de potencias	Estequiometría Términos cinéticos
LHHW	Para ecuaciones del tipo Langmuir, Hinshelwood, Hougen y Watson	Estequiometría Términos de fuerzas impulsoras Adsorción
REACT-DIST	Casos donde algún componente se separará por medio de un proceso de destilación	Estequiometría Términos cinéticos Perfil de conversiones Parámetros de separación
USER	Para casos aislados y el usuario puede dar los parámetros necesarios	Estequiometría Nombre de la subrutina cinética

Tabla 26 Subrutinas que simulan las cinéticas de reacción en ASPEN PLUS

Si la cinética especificada es POWERLAW es necesario proporcionar la estequiometría de la reacción, los valores de los exponentes a los que se encuentran elevados los reactivos y productos en la ley de velocidad y la constante de velocidad en función de factor preexponencial, energía de activación e inverso de la temperatura.

Si la cinética es LHHW se usan las formas de las dos constantes, tanto la de la reacción directa como la inversa, y en el caso de adsorción, se deben proporcionar las constantes de adsorción de los reactivos y/o los productos.

Si se especifica cinética USER se da la estequiometría de los componentes y parámetros de la constante de velocidad, y debe especificarse la subrutina del ASPEN PLUS que simulará esa reacción.

En los ejemplos anteriores, debido a las ecuaciones de balance de materia y energía utilizadas el manejo de las variables que afectan a la reacción es tedioso, debido a que la determinación de los diferentes parámetros se tiene que hacer para cada reactor o conjunto de datos considerado, ya que de ello depende la representación esquemática del sistema.

En el caso presente la dificultad principal está presente en la diferencia que existe en las variables especificadas en la utilización de un conjunto de ecuaciones y un programa de computadora como lo es el ASPEN PLUS debido a que es necesario y además más fácil de usar en forma operativa y económico desarrollar cálculos con la ayuda del simulador de procesos con los parámetros que dicho programa solicita como entradas, que crear un programa dedicado que se deba crear para cada reacción que se desee tratar. Por lo tanto se utilizarán dos parámetros de acceso de cada rutina del ASPEN PLUS para simular los reactores que se están estudiando.

-PARÁMETROS UTILIZADOS EN CADA MÓDULO.

Para un CSTR

Se tendrán las siguientes combinaciones de parámetros:

1.- Especificar corriente de alimentación.

- Volumen, temperatura y presión del reactor

- Condiciones de la corriente 2 (fracción mol del componente en el producto).

Las variaciones que pueden hacerse en cada caso son las siguientes:

a) Variaciones en la temperatura de la alimentación

b) Variaciones en el volumen del reactor

c) Variaciones en la temperatura del reactor

d) Variaciones en la fracción mol del componente 1 en la corriente 2 (dependen de las variaciones anteriores).

Asimismo es necesario especificar la cinética a desarrollar.

DETERMINACIONES PARA UN CSTR.

- Dar corriente de entrada de materia.
- Dar corriente de salida de materia
- Dar condiciones del reactor
- Especificar la cinética.
- a) Variaciones en la temperatura de la corriente de entrada.
- b) Variaciones en la temperatura de la corriente de salida.
- c) Variaciones en el volumen del reactor CSTR

DETERMINACIONES PARA UN PFR

- Dar corriente de entrada de materia
- Dar corriente de salida de materia
- Para el reactor especificar temperatura en diferentes puntos del reactor o en algún punto a lo largo del reactor. (Tipo T-SPEC).
- Longitud y diámetro.
- Especificación adicional dependiente del tipo de reactor.

Las mismas variaciones que en CSTR a excepción del volumen se varía la longitud del reactor y la fracción mol del reactivo limitante.

DETERMINACIONES PARA UN REACTOR BATCH

- Corriente de carga batch
- Corriente de producto
- Especificación del Reactor
- Criterios de Paro
- Límite superior sobre el tiempo de reacción
- Tiempo extra o tiempo de ciclo
- Entradas dependiendo del reactor.
- Presión (De preferencia constante)

En Rbatch. Feeds se entran las velocidades de alimentación continua.

Para el caso sin corrientes de alimentación continua y de fase simple RBATCH trabaja bajo control perfecto.

Entre los criterios de paro está el tiempo de reacción, la composición del reactor o la conversión de un componente, así como la temperatura en el reactor.

-CARACTERIZACIÓN DEL ASPEN PLUS

Para iniciar el desarrollo de análisis de reactores en el simulador de procesos, es necesario caracterizarlo para determinar los potenciales y las alternativas de operación del mismo. puesto que, en base al desarrollo de problemas más simples es posible manejar las variables a fin de determinar la relación entre ellas y la gama de posibilidades de operación del simulador, para determinar cómo serán los resultados obtenidos y determinar el comportamiento del programa ante el manejo de diversos conjuntos de datos.

Se empezará con el manejo de diferentes temperaturas, diferentes concentraciones de alimentación y producto y diferentes volúmenes de reactor, así como variaciones en el tipo de ecuación cinética a utilizar.

Se utilizarán sistemas reactivos de prueba, tales como la reacción del H_2 y el I_2 para formar el HI en fase gaseosa; la reacción de descomposición del SO_2Cl_2 y la descomposición del bromuro de etilo en fase gaseosa, todos estos sistemas con una cinética definida basada en la ley de potencias.

No pueden manejarse sistemas de sustancias desconocidas aunque su cinética sea conocida en el programa ASPEN PLUS puesto que los datos cinéticos no corresponden a sustancias conocidas. Por lo tanto será necesario para la exploración del programa utilizar datos cinéticos y propiedades de componentes conocidos y analizados anteriormente.

No es necesario utilizar un programa en FORTRAN para el cálculo de la conversión a la salida puesto que el mismo simulador ofrece la posibilidad de introducir los datos cinéticos para la reacción directa y la reacción inversa, con los valores apropiados de la cinética de cada reacción, por lo tanto se podrán alcanzar resultados similares a los esperados para cualquier variación que se le haga al sistema.

La cinética puede estudiarse en base a diferentes unidades: concentración molar, presiones parciales, fracciones mol, flujos molares o en volumen y puede ser posible introducir datos para diversos tipos de cálculos.

Manejando la cinética de la manera más adecuada se pueden variar los parámetros disponibles a fin de determinar la relación entre todas las variables a considerar.

Las variables a determinar pueden o no ser las mismas en base a los parámetros que solicita el programa de simulación de procesos.

Los sistemas utilizados para la caracterización del simulador son diferentes a las de la reacción considerada en los siguientes puntos:

- Las dos reacciones para la caracterización son endotérmicas y la reacción considerada es exotérmica.

- Debido a lo anterior en el caso de reactores adiabáticos es trascendente pues determina el nivel de conversión alcanzado y la temperatura de salida, que a su vez determina el tamaño de la unidad a utilizar, y las características de los equipos de intercambio de calor necesarios para llevar a cabo la reacción endotérmica.

- Para favorecer la obtención de el menor volumen de reactor, en el caso adiabático se debe buscar operar a la temperatura máxima de operación permisible a la salida de cada reactor, calentando en lugar de enfriar, puesto que en el caso de una reacción endotérmica la temperatura del fluido reaccionante disminuye en el transcurso de la reacción. Esto permite establecer los límites para la operación de reactores y equipo de intercambio de calor.

- En el caso de la reacción de descomposición del bromuro de etilo, el método de solución de las ecuaciones termodinámicas es el BK10 por tratarse de hidrocarburos y derivados de los mismos, y para la del yoduro de hidrógeno y la reacción considerada como método se utiliza el IDEAL.

- Es trascendente el tipo de reacción.

Lo que se espera obtener en primer término es:

Para el reactor RPLUG se espera que al variar la longitud del reactor aumente la cantidad de producto obtenido y disminuya la cantidad de reactivo limitante. Asimismo, al variar la longitud varía el tiempo de residencia en forma directamente proporcional.

Asimismo al modificar la temperatura del reactor incrementándola, esperamos que la conversión a la salida se vaya incrementando , expresada como disminución de la cantidad de reactivo limitante a la salida.

Al aumentar los flujos molares de alimentación se operará en forma más adecuada el reactor puesto que se manejarán números de Reynolds más aceptables. Sin embargo serán tales que no se considere la transferencia de masa por difusión entre los elementos de fluido, haciendo de éste un fenómeno que no altere la velocidad de reacción.

a) Reacción de formación del HI a partir de H₂ e I₂

Los datos cinéticos se obtuvieron a partir de constantes de velocidad determinadas a diferentes temperaturas.

La energía de activación es = 149 807.1243 J/mol= 35 791.9303 cal/mol

El factor preexponencial es = 9.807×10^9

La reacción es endotérmica.

En el simulador de procesos se han alimentado los siguientes datos :

Flujo molar de cada componente : 10 kmol/hr

Temperatura de entrada : de 700 a 900 K

b)Reacción de descomposición del Bromuro de Etilo

Los datos cinéticos son los siguientes :

Energía de activación = 52 433.7 cal/mol

Factor preexponencial = 4.6382×10^{15}

La reacción es endotérmica

Una vez caracterizado el programa de simulación con los sistemas reactivos utilizados para tal efecto, se proceden a utilizar los datos ya conocidos para el sistema $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

La interfase entre el programa y el usuario, considerando como ejemplo las reacciones irreversibles mencionadas se presenta a continuación; en ella se encuentran los espacios para colocar los valores de las variables a especificar y los parámetros adicionales necesarios.

En los ejemplos siguientes se especifican las condiciones de la siguiente manera, tomando en cuenta cuántos grados de libertad se tienen en cada uno.

Corriente de alimentación:

VARIABLES A ESPECIFICAR:

Si se especifica Temperatura y Presión de la corriente, queda definida la corriente en forma adecuada.

$F =$ Grados de libertad : 4

Por lo tanto, se especifica Temperatura, Presión y dos flujos o composiciones.

Para el reactor se tienen las siguientes variables:

Reactor isotérmico:

No. de variables totales: $V, T_1, T_2, P_1, P_2, Q, r$

No. de ecuaciones : Balance de materia : 1

Balance de energía : 1

No. de variables a especificar : 5

Por lo tanto se especifican : $3+Q+r = V, T_1, P_1, Q, r$

Si se especifica Q queda especificado el intercambio de calor con los alrededores y por lo tanto T_2 . Si se especifica T_2 sucede igual; si no se especifica T_2 , $T_1 = T_2$ y se especifica P_2 .

En el caso adiabático se especifican $Q = 0$; r, V, P_1 y P_2 para que el sistema quede completamente especificado.

-EJEMPLOS ILUSTRATIVOS PARA LA REACCIÓN DE FORMACION DEL TRIOXIDO DE AZUFRE A PARTIR DEL DIOXIDO DE AZUFRE Y OXIGENO EN FASE GASEOSA.

Las condiciones a especificar para cada tipo de reactor serán las siguientes:

RPLUG

Condiciones de la corriente de alimentación:

La temperatura será de 310 K. La presión total será de 1 atm.

Las fracciones mol a la entrada serán:

$y_{SO_2} = 0.078$ $y_{O_2} = 0.922$ $y_{SO_3} = 0$

Flujo molar total = 1 a 100 Kmol/hora

Para el reactor:

Reactor isotérmico: (Reactor de Temperatura especificada (T-SPEC))

Se especificará la temperatura.

Dar longitudes del reactor entre 1 y 100 m a temperatura constante y variar la temperatura a longitud de reactor constante y diámetro de 0.1 m.

Especificar la cinética de reacción.

Reactor adiabático: (Reactor ADIABATIC)

No requiere entradas adicionales a la longitud del reactor y el diámetro, así como de la caída de presión a través del reactor.

RCSTR

Composición de la alimentación y temperatura de la misma: los mismos valores que para el RPLUG.

Especificación del reactor:

Reactor isotérmico:

- Especificar volúmenes entre 1 L y 100 L (expresados en dichas unidades o en metros cúbicos)
- Especificar Temperaturas desde 600 K hasta 1100 K
- Especificar Presión (1 atm)
- Especificar cinética de reacción

Reactor Adiabático:

- Especificar volúmenes (en el mismo intervalo)
- Especificar Presión (1 atm)
- Especificar Duty (Calor :0.0)

RBATCH

La composición en la alimentación será la misma que para los reactores continuos, así como el resto de las condiciones a la entrada.

Especificaciones del Reactor:

(Rbatch. Operations)

Tiempos FEED-TIME (10 hr) A intervalos variables

Tiempo máximo (10 hr)

Tiempo de ciclo (no se especifica si se da PRINT-TIME (o intervalo entre los tiempos) y el número de puntos (10 puntos)).

Reactor isotérmico:

La forma Rbatch. Main lo simula.

T-SPEC (600 K hasta 1000 K)

Fase Vapor

Criterios de Paro:

1. Tiempo del reactor

T-PROFILE (la misma a todos los tiempos)

Reactor adiabático (DUTY-SPEC)

Para el reactor adiabático al no especificar Temperatura Rbatch asume operación adiabática.

Al modelar el ejemplo 1, donde se determina el tamaño mínimo de reactor o el tiempo de residencia mínimo para obtener una conversión del 70% a la salida para el dióxido de azufre se pueden presentar los problemas siguientes:

- Errores en la convergencia del balance de materia.

Estos errores pueden deberse a una estequiometría de reacción equivocada o pesos moleculares equivocados de los reactivos o productos.

- Errores en la convergencia del módulo utilizado, ya sea en temperatura o volumen entre otros parámetros. Para lo cual puede modificarse la tolerancia de error en la

convergencia o el método mismo de convergencia o aumentar el número de iteraciones.

En cada una de las combinaciones de parámetros para obtener los diferentes volúmenes y las conversiones correspondientes se pueden presentar dichos problemas.

En los ejemplos teóricos se utilizaron los valores de las constantes de velocidad tales que, la ecuación cinética quedaba expresada en función de presiones parciales. En este caso la ecuación cinética se manejó en función de concentración en molaridad y las constantes por lo tanto van a cambiar un poco en la forma de la expresión del tipo Arrhenius. Esto para favorecer la convergencia. Por lo tanto, haciendo las transformaciones pertinentes se llegan a las siguientes expresiones:

$$k_1 = 190\,994.5 \exp(-10\,874.85 / RT)$$

$$k_{-1} = 5.891 \times 10^9 \exp(-33\,327.95 / RT) \times T^{-0.5}$$

Los nuevos valores de las constantes se acceden al programar simulador y los resultados obtenidos no se verán alterados de los que pueden esperarse sino que se acercarán y los errores posibles se eliminarán.

En el caso de la variación del volumen del Reactor 1 debe variarse la longitud para un diámetro especificado o mantener una longitud constante para un diámetro variable. En este caso deben iterarse temperaturas de entrada al reactor (temperatura de salida del intercambiador 1) hasta encontrar la gama de temperaturas de salida 1 desde 1000 hasta 1100.

Para cada esquema las longitudes del primer reactor y las temperaturas de entrada se iteran hasta lograr los valores calculados de conversión y de temperatura de salida.

Los valores de la longitud para cada reactor son tales que con el diámetro especificado el volumen del reactor que se utilizó para el desarrollo de los cálculos teóricos no coincide. Sin embargo es posible hacer modificaciones al diámetro bajo las consideraciones de que la dispersión axial es mínima y por lo tanto la conversión y la temperatura no se ve modificada por la variación del diámetro. Es decir, la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo:

Asimismo no debe modificarse el diámetro de una manera muy considerable pues nos alejamos de la primer condición que se había tomado en cuenta.

Aunque el comportamiento real de los reactores nunca se ajusta exactamente a las situaciones idealizadas, en muchos casos se aproxima tanto a estas condiciones que se puede admitir este comportamiento ideal sin incurrir en error apreciable, sin embargo, en otros casos las desviaciones pueden ser muy grandes y originarse por formación de canalizaciones del flujo, por recirculación del fluido, o por formación de zonas estancadas o muertas en el reactor.

En un reactor real debe tomarse en cuenta el estímulo-respuesta para la caracterización del comportamiento de fluido en el reactor.

Si se varía el diámetro en forma considerable aumenta la conversión, por lo que debe ajustarse de alguna manera el diámetro y la longitud para que el volumen a ocupar coincida con la temperatura de entrada y la conversión requerida.

Caso de 2 unidades adiabáticas

Estrategia:

- Completar el esquema de interconexión de equipos y corrientes.

*Especificaciones:

- Tipo de unidades

- Componentes

- Propiedades

- Ecuación termodinámica

- Especificación de la corriente de alimentación

- Especificar reactores:

1. Volumen de los reactores 1 y 2

2. En el caso de reactores adiabáticos $Duty=0$

3. Presión en cada reactor

4. Cinética de reacción en la forma Reactions y ligar a la subrutina del reactor

- Especificar equipos adicionales de intercambio de calor: Temperatura de salida, Presión o en su defecto diferencias de temperatura, calor suministrado o eliminado y Presión.

- Suponer volúmenes hasta ajustar el tamaño mínimo en función de los valores de temperatura especificado (para lo cual es necesario realizar un análisis sensitivo para cada reactor.

En el caso de reactores de flujo en pistón adiabáticos especificar:

1. Volumen (longitud y diámetro)
2. Cinética de reacción (en la forma Reactions)
3. Tipo : ADIABATIC
4. Realizar análisis sensitivo para encontrar el mínimo.

En el caso de reactores con temperatura especificada encontrar el volumen adecuado (o la longitud, para un diámetro especificado, para los RPLUG) por medio de análisis sensitivo para alcanzar un flujo de producto específico.

En el caso de reactores con volumen específico y flujo de producto específico realizar análisis sensitivo para encontrar la temperatura de salida requerida o la temperatura de entrada que se ajuste a las especificaciones.

Para el caso de reactores isotérmicos con interenfriamiento se especifica la temperatura de operación de cada reactor, las condiciones de operación del equipo de intercambio de calor y la cinética en forma similar. En el caso de reactores de flujo en mezcla completa se especifican volúmenes y se realiza análisis sensitivo, así como para la temperatura.

En el caso de reactores de flujo en pistón se especifican longitud y diámetro y una vez hecho esto se realiza un análisis sensitivo en la longitud para el diámetro dado.

En el caso de los reactores con N etapas las condiciones de temperatura se especifican, así como los volúmenes. Si los resultados no ajustan se realiza un análisis sensitivo para determinar en cuál es posible encontrar el resultado esperado. Otra estrategia es ir colocando unidad tras unidad hasta que se obtenga el flujo de producto que se espera.

En el caso de reactores con recirculación especificar:

1. Longitudes y diámetros de los reactores 1 y 2, tipo de reactor y presión.

2. Temperaturas en la alimentación, en la entrada de cada reactor.

3. Cinética de reacción en forma similar

4. Razón de Recirculación:

= (flujo recirculado/Flujo de entrada al punto de división)

5. No. de fases

Realizar análisis sensitivo en la razón de Recirculación para obtener la variación del flujo a la salida con la razón de Recirculación.

Especificaciones según el Aspen Plus:

Caso de 2 unidades adiabáticas:

- Completar el esquema de interconexión de equipos y corrientes.

Se da doble clic a cada unidad y las entradas se conectan con las salidas correspondientes por medio de las flechas en rojo.

- Especificaciones:

Tipo de unidades: General Metric Units

Componentes: Subrutina Components. Main

Colocar la fórmula molecular. El nombre aparece automáticamente según la nomenclatura de la IUPAC. Se asigna un nombre o un número a cada componente para su identificación.

Propiedades y Ecuación Termodinámica: Subrutina Properties. Main

Tipo: IDEAL

1. Corriente de alimentación:

Temperatura= 310 K

Presión= 1 atm

Composición= Fracción mol (MOLEFRAC)

Se asignan valores correspondientes a cada componente.

No. de fases: 1 Fase: V

2.Reactores:

- Volumen
- Temperatura
- Presión
- Duty=0

En la rutina Reactions se especifican: a) Estequiometría y b) Cinética

- Reacciones

A cada una se le asigna un número, el cual es negativo para los reactivos y positivo para los productos y un exponente en base a la ley de potencias de la ecuación cinética correspondiente.

Si a un componente no se le asigna exponente la velocidad de reacción no depende de la cantidad de ese componente.

b) Cinética

A cada reacción se le asigna un tipo, que en el caso de RPLUG y RCSTR es KINETIC. Se asigna la fase de reacción y a cada reacción se le especifica la base en la cual se encuentra la ecuación de velocidad de ley de potencias elevada a su exponente, como lo es molaridad, molalidad, presiones parciales, entre otras. En este caso estará expresada en función de molaridad.

Asimismo se le asigna el valor del factor preexponencial, de la energía de activación y del exponente de la temperatura, que en la mayor parte de los casos es 0; sin embargo en el caso presente es -0.5.

La rutina Reactions liga por medio del nombre R-1 y de la especificación Reactions en la subrutina del reactor los valores antes especificados.

A los equipos de intercambio de calor, especificar:

- Temperatura de salida
- Presión

Al especificar estos dos aspectos lo demás lo calcula el mismo programa. La fase que se mantiene en el fluido al cual se le cede o se le absorbe calor se especifica en este caso es Vapor.

Se realiza un análisis sensitivo en el volumen y el flujo molar del componente producto de la reacción para determinar el volumen de la unidad necesaria para obtener a la salida el flujo deseado.

En el caso de reactores de flujo en pistón

Tipo: ADIABATIC

Longitud

Diámetro

Caso de reactores isotérmicos con interenfriamiento:

(RCSTR) Especificar temperatura, presión, volumen y cinética

(RPLUG) Temperatura en algunas secciones del reactor, Presión, Longitud, Diámetro y Cinética.

Para el caso de N etapas cada reactor se especifica de la manera presentada anteriormente.

Caso con Recirculación

Los reactores se especifican en la forma ya presentada.

Mezcladores :

A los mezcladores se les especifica la presión y la fase.

Divisores:

Se especifica la fracción del flujo de salida que se recircula en el campo correspondiente a la corriente recirculada.

Especificaciones para el sistema de reacción-separación

FEED: Temperatura= 25°C

Se precalienta en EA-1 hasta 40°C

Reactores de mezcla completa:

Temperatura= 313 K

Volumen= 1 lt

Presión= 1 atm

Reactions= R-1

R-1

Estequiometría:

Reacción 1

Anhídrido acético (Reactivo):

Coef: -1

Exponente= 1

H₂O (Reactivo):

Coef: 1

Exponente: 0 o no especificado

Acido acético (Producto):

Coef.: 2

Exponente: 0 o no especificado

Cinética:

C-base: Molaridad

Factor Preexponencial: 2.357×10^7

Energía de Activación= 11156.007 cal/mol

Tipo: KINETIC

LOCAL

Reacción = 1

Fase: V

Flujo de cada componente:

Anhídrido acético: 100 moles/hr

H₂O= 10 Kmoles/hr

(solvente)

Acido acético: 0

Total= 10.1 Kmoles/hr

A continuación se presenta una tabla donde se colocan los flujos correspondientes a cada corriente dependiendo de la velocidad de recirculación en el primer ciclo.

F total	F _A	F _B	F _C	F _D	F _E	F _F	F _G	F _M	F _P
R=0.5	12.82	19.13	6.309	12.62	25.091	12.470	12.470	18.93	24.941
R=1	12.82	25.44	12.62	12.62	25.091	12.470	12.470	25.24	24.941
R=2	12.82	38.163	25.343	12.62	25.091	12.470	12.470	37.963	24.941

Tabla 27. Flujos de cada componente para cada recirculación

SO ₂	F _A	F _B	F _C	F _D	F _E	F _F	F _G	F _M	F _P
R=0.5	1	1.3	0.3	0.6	0.9	0.3000	0.3	0.9	0.6
R=1	1	1.6	0.6	0.6	0.9	0.3000	0.3	1.2	0.6
R=2	1	2.206	1.206	0.6	0.9	0.3000	0.3	1.805	0.6
SO ₃	F _A	F _B	F _C	F _D	F _E	F _F	F _G	F _M	F _P
R=0.5	0	0.2	0.2	0.4	1.1	0.7	0.7	0.6	1.4
R=1	0	0.4	0.4	0.4	1.1	0.7	0.7	0.8	1.4
R=2	0	0.802	0.802	0.40	1.1	0.7	0.7	1.203	1.4
O ₂	F _A	F _B	F _C	F _D	F _E	F _F	F _G	F _M	F _P
R=0.5	11.82	17.63	5.809	11.6	23.091	11.470	11.47	17.43	22.941
R=1	11.82	23.44	11.62	11.6	23.091	11.470	11.47	23.24	22.941
R=2	11.82	35.15	23.351	11.6	23.091	11.470	11.47	34.95	22.941

Tabla 28. Flujos por componente para cada recirculación

Para analizar la influencia de la variación en la temperatura de alimentación al sistema y de la variación en la recirculación se crean ejemplos para encontrar el flujo de trióxido de azufre a la salida en base a parámetros especificados para cada uno de los módulos que representan a los equipos involucrados en el proceso.

Especificaciones para el Aspen Plus

Arreglo 2 Variación en la temperatura de alimentación (Recirculación constante= 0.5)

Caso 1

T EA-A = 825 K

T EA-1 = 831.34

T EA-2 = 844.05

Flujo molar de SO₃ a obtener a la salida del primer reactor = 0.6 Kmol/hr

Especificar fracción para el divisor de 0.3333 de la corriente recirculada a la salida de RPLUG-1 y de 0.5 a la salida de RPLUG-2

Flujo molar a obtener de SO_3 a la salida de RPLUG-2 = 1.4 Kmol/hr

Caso 2

T EA-A = 850 K

T EA-1 = 856.34 K

T EA-2 = 869.047

Flujo molar de SO_3 a obtener a la salida del primer reactor = 0.6 Kmol/hr

Especificar fracción para el divisor de 0.3333 de la corriente recirculada a la salida de RPLUG-1 y de 0.5 a la salida de RPLUG-2

Flujo molar a obtener de SO_3 a la salida de RPLUG-2 = 1.4 Kmol/hr

Caso 3

T EA-A = 875 K

T EA-1 = 881.34 K

T EA-2 = 894.05 K

Flujo molar de SO_3 a obtener a la salida del primer reactor = 0.6 Kmol/hr

Especificar fracción para el divisor de 0.3333 de la corriente recirculada a la salida de RPLUG-1 y de 0.5 a la salida de RPLUG-2

Flujo molar a obtener de SO_3 a la salida de RPLUG-2 = 1.4 Kmol/hr

Caso 4

T EA-A = 900 K

T EA-1 = 906.35 K

T EA-2 = 906.35 K

Flujo molar de SO_3 a obtener a la salida del primer reactor = 0.6 Kmol/hr

Especificar fracción para el divisor de 0.3333 de la corriente recirculada a la salida de RPLUG-1 y de 0.5 a la salida de RPLUG-2

Flujo molar a obtener de SO_3 a la salida de RPLUG-2 = 1.4 Kmol/hr

Arreglo 2 Variación de la velocidad de recirculación (Temperatura de alimentación constante o variable)

R=1

T EA-A= 800 K

T EA-1 = 900 K

R= 0.5

T EA-A= 825 K

T EA-1= 885 K

Para la recirculación 1 la fracción para el divisor de la corriente recirculada es de 0.5

A continuación se presentan la interfase del usuario, con la forma como se introducen los datos al programar simulador, así como los resultados obtenidos a partir del desarrollo de las rutinas, tal como se presenta en la rutina de resultados de ASPEN PLUS.

-EJEMPLOS DE LA REACCIÓN HETEROGÉNEA.

REACCIÓN HETEROGÉNEA ENTRE EL DIÓXIDO DE AZUFRE Y OXÍGENO A TRIÓXIDO DE AZUFRE

Reactores ideales en sistemas heterogéneos

Las reacciones catalizadas por sólidos generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel importante en muchos procesos industriales, como es el caso del ácido sulfúrico. Aunque frecuentemente un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces también se encuentra, para muchas reacciones, que la característica más importante de un catalizador es su selectividad, la cual es la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás.

Indicaciones generales sobre los catalizadores.

- 1.No se conoce bien el modo de seleccionar un catalizador para promover una reacción específica; por consiguiente, en la práctica se necesita realizar una amplia serie de ensayos para lograr un catalizador satisfactorio.
- 2.La reproducción de la constitución química de un buen catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido tenga actividad catalítica.
- 3.La característica anterior, nos sugiere que lo que imprime actividad catalítica a una sustancia es su estructura física o cristalina.
4. La superficie del catalizador es un simple generador de radicales libres, verificándose la reacción en el seno del gas.
- 5.El catalizador reduce la barrera de energía potencial, que ha de sobrepasarse para que los reactivos puedan formar productos.
6. Aunque un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción, nunca determina el equilibrio o punto final de una reacción, que está regido solamente por la termodinámica.
- 7.Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, se ha de procurar que los catalizadores tengan una gran superficie fácilmente accesible en materiales de fácil manejo.

ECUACIÓN DE VELOCIDAD

En las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos, la presencia de la superficie catalítica en las proximidades de las moléculas de un gas reactivo, hace que se efectúe la reacción. Con pastillas de catalizador poroso, la reacción transcurre en toda la interfase gas-sólido, tanto en la superficie exterior como dentro de los poros de la pastilla. Para estos sistemas la representación que más se ajusta al comportamiento real considera que la reacción se efectúa en una extensión mayor o menor a través de la pastilla del catalizador. Este comportamiento no concuerda con el modelo de núcleo sin reaccionar, con un frente de reacción definido y móvil y que se utiliza para representar las reacciones gas-sólido no catalizadas.

Debido a la gran importancia industrial de las reacciones catalíticas se ha hecho un considerable esfuerzo en el desarrollo de teorías que pudieran constituir bases racionales para la deducción de ecuaciones de velocidad. La más útil supone que la reacción tiene lugar en centros activos de la superficie catalítica.

Las expresiones de velocidad deducidas a partir de los distintos mecanismos postulados son todas de la forma:

velocidad de reacción = (término cinético) (potencial o desplazamiento del equilibrio) / (término de resistencia)

Cada mecanismo de reacción con su factor controlante tiene su correspondiente ecuación de velocidad, incluyendo cada una de tres a siete coeficientes arbitrarios: los valores de K.

Para explorar la cinética de las reacciones catalíticas puede utilizarse cualquier reactor en el que se conozca el tipo de contacto. Puede utilizarse cualquier modelo de flujo, siempre que se conozca el modelo de flujo seleccionado: en caso contrario no puede determinarse la cinética. Como en estas reacciones hay solamente una fase fluida, pueden calcularse las velocidades como en el caso de las reacciones homogéneas. La única precaución especial que se ha de observar es la de asegurarnos que la ecuación de diseño utilizada sea dimensionalmente correcta y que los distintos términos definidos cuidadosamente y con precisión.

Los tipos de dispositivos experimentales ideales utilizados para estas reacciones son:

Reactor diferencial

Reactor integral (flujo en pistón)

Reactor de mezcla completa

Reactor discontinuo

Reactor Diferencial

Se puede considerar que la velocidad de reacción es constante en todos los puntos del reactor. Como la velocidad depende de la concentración se cumple la condición anterior solamente cuando X_A es pequeña, V_R es pequeño o se tiene un mezclado perfecto.

Cada experiencia da directamente un valor de la velocidad para la concentración media en el reactor, y una serie de experiencias dan un conjunto de datos velocidad-concentración que puede utilizarse para determinar una ecuación de velocidad. Para ampliar sobre el procedimiento debe revisarse la ref. 1.

Reactor Integral

Se tiene un reactor Integral cuando la variación de la velocidad de reacción dentro del reactor es tan grande que se ha de considerar estas variaciones en el método de análisis. Como la velocidades dependen de la concentración, se ha de esperar que se produzcan grandes variaciones, en la velocidad cuando la composición del fluido reaccionante cambie de modo significativo a su paso por el reactor. Procedimientos en la ref. 3

Reactor con Recirculación.

Se elige la ecuación cinética a ensayar. Cuando la relación de recirculación es lo suficientemente grande se aproxima al de flujo en mezcla completa, en cuyo caso pueden utilizarse los métodos para el reactor de mezcla completa (evaluación directa de la velocidad en cada experiencia).

Reactor discontinuo.

Se mide la variación de la composición con el tiempo y se interpretan los resultados por medio de la ecuación correspondiente.

Reactor de mezcla completa.

En él la composición del fluido es uniforme en todos los puntos del mismo. Carberry ideó un dispositivo experimental sencillo denominado reactor de mezcla completa tipo cesta. Cada experiencia da directamente el valor de la velocidad correspondiente a la composición de salida del fluido.

APLICACIONES AL DISEÑO

1. La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo en pistón.
2. Puede resultar difícil el control adecuado de la temperatura en lechos fijos grandes, debido a que estos sistemas por una conductividad calorífica baja dan un gran desprendimiento de calor.

Para mayor caracterización de los lechos ver ref. 1.

Para obtener el diseño óptimo han de sopesarse numerosos factores, pudiendo ocurrir que el mejor diseño corresponda al empleo de dos tipos de reactores distintos conectados en serie.

Las principales dificultades para el diseño de reactores catalíticos se reducen a las cuestiones siguientes: el modo de tener en cuenta el comportamiento no isotérmico de los lechos de relleno, y el modo de tener en cuenta el flujo no ideal del gas en lechos fluidizados.

El reactor adiabático de lecho de relleno por etapas presenta características tales que, como no hay transmisión de calor en la zona de reacción, la temperatura y la conversión están relacionadas de modo sencillo, por lo que pueden aplicarse las ecuaciones de diseño propias de los reactores de flujo en pistón.

Formulaciones LHHW

Al formular una ecuación de velocidad del tipo LHHW se parte de un mecanismo de reacción propuesto donde por lo menos uno de los reactivos se adsorbe sobre la superficie catalítica (es decir, sobre un sitio activo).

Posteriormente se propone un modelo de etapa controlante. Hay que tomar en cuenta que se desprecian los fenómenos físicos como son transferencia de calor y masa. Sólo se incluye el fenómeno químico.

La propuesta de mecanismo de reacción involucra la adsorción química, la reacción superficial y la desorción química del producto adsorbido (si lo hay).

Debido a la complejidad de los fenómenos involucrados en las reacciones heterogéneas en fase gaseosa catalizadas por sólidos, las ecuaciones cinéticas de acuerdo a las formulaciones LHHW, las cuales describen estos fenómenos, debe tratarse con mayor atención.

El simulador de procesos ASPEN PLUS es una buena herramienta para la resolución de problemas de cinética de reacción para reacciones catalíticas gas-sólido, puesto que presenta una rutina donde se acceden las constantes de velocidad de reacción en función de la temperatura, las constantes de las fuerzas impulsoras que permiten se lleve a cabo la reacción en cierta dirección y las constantes de los términos de adsorción de cada una de las especies que llevan a cabo la reacción en la superficie interna del catalizador como especies quimisorbidas, así como el número de sitios activos necesarios para llevar a cabo la reacción, obtenido en base a un mecanismo concorde con resultados experimentales.

La forma general de la ecuación cinética para este tipo de reacciones involucra los siguientes términos:

$$R_A = (\text{Factor cinético}) (\text{fuerza impulsora}) / (\text{término de adsorción})$$

El factor cinético está compuesto por la constante de velocidad de reacción, en la forma de la ecuación de Arrhenius, con el factor preexponencial y la energía de activación. Las fuerzas impulsoras contienen el término constante, producto de las constantes de las reacciones involucradas en el mecanismo de reacción y la concentración de sitios activos, así como las propias fuerzas impulsoras, es decir, los cambios de concentración o de presión parcial de la reacción directa y de la inversa.

El término de adsorción involucra la sumatoria de todos los productos de las $K_{i-\text{ésimas}}$ constantes de adsorción de las i -ésimas sustancias que se adsorben en forma considerable, elevada a un valor m que es el número de sitios activos que se requieren según el mecanismo de reacción que ajusta a los resultados experimentales de la reacción.

Es por eso que el ASPEN PLUS es adecuado para la resolución de problemas que involucran este tipo de ecuación cinética, ya que su rutina Reactions presenta la misma forma general y su estructura es sencilla de interpretar.

A continuación se abordará un ejemplo ilustrativo de la reacción heterogénea entre el dióxido de azufre y oxígeno para dar trióxido de azufre utilizando un catalizador de pentóxido de vanadio.

Propiedades físicas y químicas de los catalizadores de V_2O_5

Un catalizador típico industrial de oxidación de SO_2 es fabricado como pastillas porosas en las cuales los componentes activos, V_2O_5 y óxidos de metales alcalinos son depositados sobre un portador de sílica inactiva. El mecanismo de reacción no se parece a otras reacciones de oxidación sobre catalizadores de pentóxido de Vanadio. Los componentes catalíticamente activos son completa o parcialmente fusionados a las temperaturas alcanzadas en convertidores industriales de dióxido de azufre y la oxidación tiene lugar en una película líquida la cual convierte la superficie interna del soporte sólido. El efecto promotor de los metales alcalinos es atribuido a su capacidad para proveer una solución en fase líquida de compuestos de vanadio con propiedades catalíticas incrementadas. El promotor más frecuentemente usado el K_2O , pero el K_2O puede ser parcialmente substituido por otros óxidos metálicos del grupo-I tales como Na_2O , Rb_2O o Cs_2O . La variación de la actividad catalítica debida a tales substituciones, es causada probablemente por un cambio de propiedades físicas del catalizador fundido, como viscosidad y punto de fusión.

La cantidad adsorbida de SO_3 y la extensión de reducción del vanadio varían fuertemente con las condiciones de reacción. (Ref. 11).

Los estudios paralelos sobre la adsorción de O_2 y SO_2 sobre el catalizador muestran que SO_2 es fuertemente quimisorbido con un calor de adsorción de 28.8 Kcal a una velocidad mucho más grande que la velocidad observada de reacción. El oxígeno, por otro lado es débilmente adsorbido por un tipo de adsorción de Van der Waals involucrando solamente 6.4Kcal, a una mucho menor velocidad de reacción. (Ref. 2)

El tratamiento es como para un convertidor diferencial en el cual la velocidad de reacción medida es tomada como referente a la media aritmética de las presiones parciales de entrada y de salida de reactivos y productos. Estas aproximaciones serán justificadas para bajas conversiones.

Los convertidores adiabáticos o cuasi-adiabáticos han sido ampliamente usados en el proceso de contacto. Ellos consisten de compartimentos de catalizador de gran diámetro, dilatados en el cual las pérdidas de calor son pequeñas y el calor de reacción es tomado como calor sensible de los gases. Hay por lo tanto un gradiente de temperatura a lo largo de la longitud del convertidor y poco o ningún gradiente de temperatura en forma lateral

Para simplificar algo la reacción, no hay gradientes internos dentro del catalizador así que el factor de efectividad es uno.

La ecuación de velocidad de reacción está basado sobre el concepto Langmuir-Hinshelwood y sobre la observación de que la reacción entre SO₂ adsorbido y oxígeno en fase gaseosa es el paso controlante de la velocidad:

$$R_A = k_1 P_{O_2}^{1/2} P_{SO_2} (1 - P_{SO_3} / P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2} K_p) / (22.414 (1 + K_2 P_{SO_2} + K_3 P_{SO_3}))$$

donde R_A = kmol SO₂/kg cat hr

$$k_1 = \exp (12.160 - 5473/T)$$

$$K_2 = \exp (-9.953 + 8619/T)$$

$$K_3 = \exp (-71.745 + 52596/T)$$

$$K_p = \exp (11300/T - 10.68)$$

Los coeficientes anteriores fueron determinados por regresión no lineal sobre 59 experimentos llevados a cabo en un rango de temperatura de 420 a 590 °C (693 a 863 K). Las presiones parciales se convierten en conversiones por medio de las fórmulas basadas en la ley de Dalton, para 1 mol SO₂ alimentado por hora.

La gráfica de conversión contiene curvas de velocidad de reacción constante (contornos de velocidad o curvas de nivel de velocidad) $r(x,T)=const$. Así como la curva de puntos en la localización donde la conversión es máxima para una

temperatura dada. Este perfil se denomina perfil óptimo de velocidades. Hay otra localización similar cuando la reacción se lleva a cabo adiabáticamente y se encuentra determinándola a lo largo de la línea adiabática empezando con el punto de temperatura de entrada y por medio del método de búsqueda, la posición donde la velocidad es máxima.

$$\lambda = m C_p / F_{a0} (-\Delta H)$$

Efecto de los inertes sobre la pendiente de la línea de operación adiabática.

Para todas las reacciones la disminución de inertes actúa del mismo modo que un aumento de presión en las reacciones en fase gaseosa; es decir, al aumentar la presión, la conversión aumenta cuando el número de moles disminuye con la reacción, y disminuye cuando el número de moles aumenta con la reacción.

En el caso que se está analizando se tiene una considerable presencia de inertes. Las líneas de operación adiabática aumentan su pendiente con el aumento de la cantidad de inertes y disminuyen dicha pendiente con la disminución de la presencia de los mismos.

Al aumentar la cantidad de inertes disminuye la fracción mol del reactivo limitante; esto hace que la capacidad calorífica de la mezcla se vea modificada, y por lo tanto, la capacidad calorífica del reactivo limitante, aumentando la temperatura con el grado de conversión de la reacción, para una reacción dada. Un aumento considerable de inertes provoca que el cambio de temperatura sea cada vez menor y que se tienda a una operación isotérmica.

La figura ha sido calculada para la siguiente composición de alimentación: 7.8% mol SO₂; 10.8% mol O₂; 81.4% mol de inertes, presión atmosférica, una temperatura de alimentación de 37°C, un calor específico medio de 0.221 Kcal/kg °C (0.925 KJ/kg K) y un (-ΔH) de 21,400 Kcal/Kmol (89,600 KJ/Kmol)

La formación del ácido sulfúrico parte de la formación del trióxido de azufre.

El método de contacto emplea catalizadores sólidos, platino (5-10% en peso) depositado sobre asbesto, o mejor, pentóxido de vanadio promovido por un álcali y depositado sobre un portador de piedra pómez o kieselguhr. También suele utilizarse Fe₂O₃. la oxidación suele llevarse a cabo en dos o más etapas a temperaturas cada vez más bajas, para aprovechar la considerable velocidad de

reacción a temperaturas altas y la elevada conversión de equilibrio a temperaturas bajas. El platino es eficaz a unos 420°C mientras que el pentóxido de vanadio requiere 40° o 59°C más. (Ref.2)

Ejemplo teórico :

Considere la oxidación de SO₂ para la producción de H₂SO₄ con los datos obtenidos por Ost-Rassow y Eklund.

- a) Calcule la cantidad de catalizador (Pt y V₂O₅) necesario para obtener una conversión del 95% de SO₂ para 100 m³/hr de gas de entrada. Especifique la temperatura de operación del reactor diferencial, la cual debe ser la óptima para utilizar la menor cantidad de catalizador.
- b) Si se utiliza la misma carga de catalizador calculada para Pt, pero de Fe₂O₃, estime la máxima conversión que se obtiene, y a qué temperatura.

Dato adicional : La densidad global del lecho de partículas es igual a 0.81 g/cm³

Para Pt

En base a los datos obtenidos por Ost-Rassow, para una temperatura de operación del platino de 420°C donde el platino es eficaz, y utilizando el balance de materia :

$$W/F_{a0} = X_{A5} - X_{a0} / R_A = 1 / LHSV$$

$$\text{Para una } X_A = 0.95 \quad LHSV = 2420 = Q_0/V = 2420 \text{ m}^3 \text{ mezcla/m}^3 \text{ hr} = 1000 \text{ m}^3/\text{hr}/V$$

$$V = 0.0413 \text{ m}^3 \quad X \rho = 33 \quad 453 \text{ g} = 33.45 \text{ kg de catalizador.}$$

Para el V₂O₅

$$\text{Para una } X_A = 0.95 \quad LHSV = 3400 = Q_0/V$$

$$V = 100 \text{ m}^3 \text{ de mezcla/hr} / 3400 \text{ m}^3 \text{ de mezcla/hr/m}^3$$

$$W = 0.02941 \text{ m}^3 \times \text{densidad } 23 \quad 823 \text{ g} = 23.82 \text{ kg. de V}_2\text{O}_5$$

$$T = 470^\circ\text{C}$$

En las siguientes gráficas se presentan los datos ya obtenidos y la determinación de los valores necesarios para el cálculo anterior.

$$\text{b) } W_{Pt} = W_{Fe_2O_3} = 33.45 \text{ kg. de catalizador}$$

33 453 g. de catalizador. Leyendo este valor en el perfil de curvas de Fe₂O₃ tenemos :

$$33453 \text{ g. de catalizador} \times 1 \text{ cm}^3 / 0.81 \text{ g} = 41\,300 \text{ cm}^3 = 0.0413 \text{ m}^3$$

$$\text{LHSV} = 2420$$

$$X_{A(\text{MÁX.})} = 54\% \quad T = 645^\circ\text{C}$$

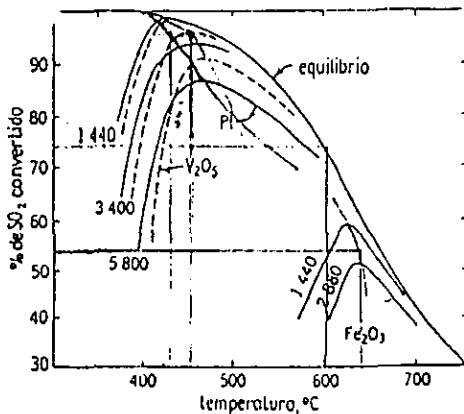
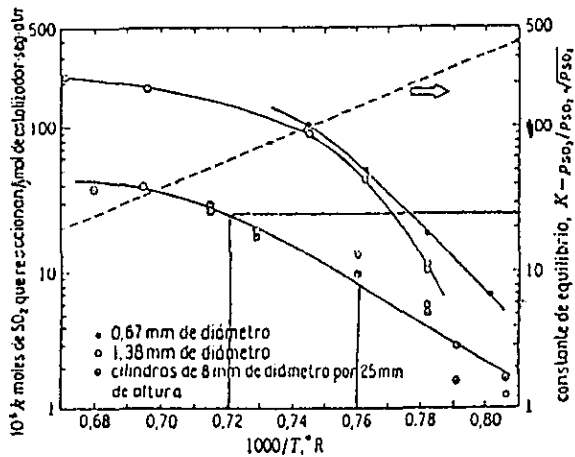


Fig. 9.10.—Eficacia de los catalizadores para la oxidación del SO₂. Composición del gas de entrada: 7% de SO₂, 10% de O₂, 83% de N₂. Las velocidades espaciales indicadas sobre las isolíneas están en volúmenes por hora por volumen. (Ost-Ratow (175). Por cortesía de Johann Ambrosius Barth, Munich.)



Ejemplo 2.

Calcular la cantidad de catalizador necesario en 2 reactores para llegar a una conversión del 90% (reactores adiabáticos). $T_{\min} = 650 \text{ K}$. $T_{\max.} = 900 \text{ K}$

Especificar :

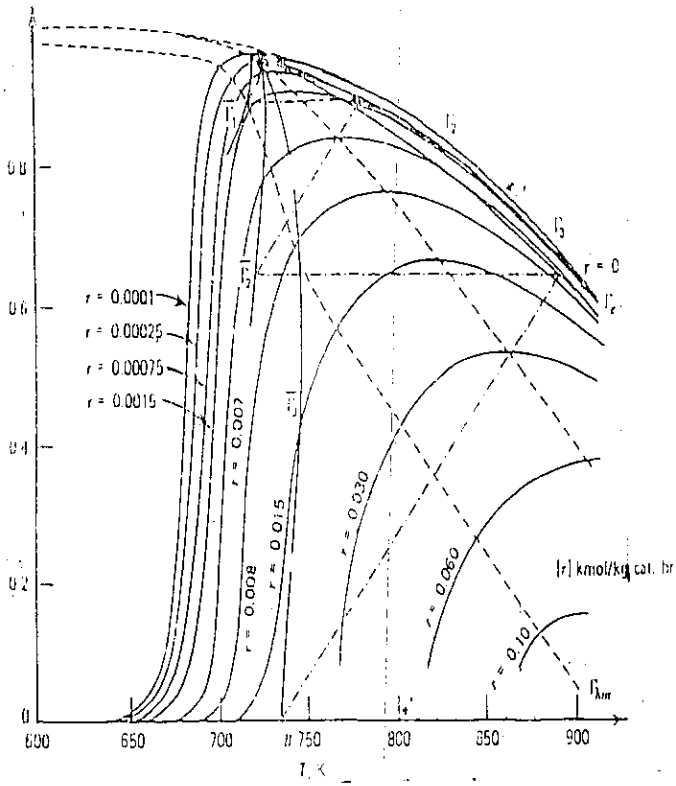
T de alimentación

T de salida

Intercambio de calor de entrada y salida.

Base de cálculo= 1 mol de SO_2/hr

El siguiente problema se resuelve utilizando las gráficas de la reacción heterogénea del dióxido de azufre a trióxido de azufre, basadas en las ecuaciones que se presentaron ya anteriormente, y la gráfica se presenta a continuación :



$$F_{a0} = 1 \text{ mol SO}_2/\text{hr}$$

$$C_p = 0.221 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

$$-\Delta H = 21,400 \text{ Kcal/mol (89,600 KJ/mol)}$$

El flujo másico total se puede calcular en base a la cantidad en kg que entra de dióxido de azufre y la proporción que existe entre éste y los reactivos y el inerte.

$$m = 0.4 \text{ kg de mezcla/hr}$$

La pendiente de la línea de operación adiabática es la siguiente :

$$\lambda = 4.13 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\Delta X_A = \lambda \Delta T$$

Definiendo una temperatura de entrada de 700 K puede establecerse la funcionalidad entre la conversión y la temperatura de salida

$$X_A = 4.13 \times 10^{-3} (T_{sal} - 700)$$

Definiendo un nivel de conversión intermedio tal que delimite un tamaño de reactor o cantidad de catalizador pequeña y un requerimiento de intercambio de calor bajos se tiene :

$$\text{Para } X_A = 0.4$$

$$T_{sal1} = 800 \text{ K}$$

$$T_{sal2} = 700 \text{ K}$$

Una vez enfriado hasta una temperatura de 675 K se calcula la temperatura de salida con la ecuación del balance de energía para el segundo reactor.

$$(0.90 - 0.5) = 4.13 \times 10^{-3} (T_{sal} - 675)$$

$$T_{sal} = 772$$

Determinando las velocidades de reacción a cada uno de varios valores de conversión, se determina el perfil de velocidades y se integra desde X_{a0} hasta cada una de las conversiones finales y la integral da el valor de W = cantidad de catalizador necesario en cada etapa.

Para el primer reactor :

X_A	R_A	$1/R_A$	dX_A	$(1/R_{aprom})$	Producto
0	0.01	100	0.1	88.46	8.846
0.1	0.013	76.92	0.1	63.46	6.346
0.2	0.02	50	0.1	42.855	4.285
0.3	0.028	35.71	0.1	33.48	3.348
0.4	0.032	31.25	0.1	32.29	3.23
0.5	0.030	33.33			26.055

$$W/F_{a0} = 26.055 \text{ Kg cat. hr/kmol}$$

$$W = 0.026055 \text{ kg catalizador} = 26.05 \text{ g}$$

De manera similar, para el segundo reactor :

$$W = 273.3 \text{ g catalizador}$$

Cálculo del intercambiador de calor EA-1

$$Q = mC_p \Delta T = 0.4 \text{ kg/hr} \times 0.221 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C} (427-37)$$

$$= 35 \text{ Kcal/hr}$$

Cálculo del intercambiador de calor EA-2

$$Q = 0.4 \text{ kg/hr} \times 0.221 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C} (675-821)$$

$$= -12.906 \text{ kcal/hr}$$

EJEMPLO ILUSTRATIVO UTILIZANDO EL ASPEN PLUS

El ejemplo a considerar es la reacción llevada a cabo en el mismo tipo de reactor que el ejemplo teórico, el mismo valor de temperatura de operación y el valor de la presión. El número de fases a considerar es el mismo.

Especificaciones para la corrida:

1. Completar la interconexión de equipos y corrientes
2. Especificar la corriente de alimentación en la forma acostumbrada para las reacciones homogéneas.
3. Especificar variables de operación del reactor a utilizar.

En este caso, es necesario considerar el volumen en función de la cantidad de catalizador y la densidad del lecho empacado.

4. Especificar la cinética

En el menú Formas se selecciona Reactions y del menú hijo se selecciona Reactions.

De los tipos a seleccionar de subrutina se selecciona LHHW.

Esta subrutina requiere los parámetros Estequiometría y Cinética. El parámetro de adsorción en general no requiere ser especificado más que en forma opcional.

Se propone :

Calcular la cantidad de catalizador necesario en 2 reactores para llegar a una conversión del 90% (reactores adiabáticos).

$$T_{\min}(650 \text{ K})$$

$$T_{\max}(900 \text{ K})$$

Especificar temperatura de alimentación, temperatura de salida e intercambio de calor.

Planteamiento :

Plantear la cinética de reacción en base a los parámetros cinéticos ya establecidos.

Especificaciones :

Equipo : Intercambiador de calor (EA-1)(Precalentador)

R-1 RPLUG

Interenfriador (EA-2)

R-2 RPLUG

Especificación de EA-1

Temperatura de la corriente de alimentación = 310 K

Temperatura de salida de EA-1 : Está en función de una conversión intermedia (flujo intermedio de SO_3/hr) para obtener un mínimo de intercambio de calor y un tamaño mínimo de reactores. Igual que en el caso del desarrollo teórico es necesario hacer varias suposiciones hasta encontrar un valor lo más pequeño posible. Para este caso concreto, en el desarrollo del programa ASPEN PLUS, se harán sólo 2 suposiciones. En este caso se tomará como constante 700 K.

Puede comenzarse a suponer un volumen inicial de 10 y 5 lt, respectivamente, para el primero y segundo reactor.

La especificación para el interenfriador es tal que, la diferencia de temperaturas pueda tomarse como mínima, considerando como regla heurística una diferencia mínima de 10 grados. (En el problema teórico no se tomó en cuenta pues es una determinación un tanto burda, y basada en la representación de conversión contra temperatura, manteniendo la misma velocidad de reacción a la salida y a la entrada del primero y segundo reactor, respectivamente.

Si con los volúmenes propuestos el flujo de producto a la salida no corresponde a la conversión que se desea obtener, puede optarse por realizar un análisis sensitivo en la variable correspondiente, modificando el volumen del reactor hasta alcanzar dicha conversión.

Si las necesidades de intercambio de calor son muy elevadas, puede modificarse la temperatura de salida del interenfriador, de manera que la conversión intermedia ofrezca una temperatura que favorezca un bajo intercambio de calor.

RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

REACCIÓN DE FORMACION DEL HI

-REACTOR DE MEZCLA COMPLETA (SIN PRECALENTAMIENTO)

TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN= 500 K

TEMPERATURA DE OPERACIÓN= 1200 K

VOLUMEN = 10 L

TEMPERATURA DE SALIDA = 1200 K

REACCION R-1

NO. DE FASES= 1

FASE= VAPOR

-COMPARACIÓN ENTRE REACTORES IDEALES ISOTÉRMICOS (SIN PRECALENTAMIENTO)

REACTOR	TIPO	PRESIÓN(ATM)	TEMP.(K)	VOL.		DUTY
RBATCH	T-SPEC	1	600	-		-
RCSTR	-	1	700	1		-
				L(M)	D(M)	-
RPLUG	T-SPEC	1	700	1	0.1	-

-REACTOR ADIABÁTICO (SIN PRECALENTAMIENTO)

VOLUMEN= 1 L

PRESIÓN= 1 ATM

DUTY(CALOR)= 0.0 CAL/SEGUNDO

REACCION DE DESCOMPOSICION DEL CLORURO DE ETILO

-DOS REACTORES ADIABATICOS CONECTADOS EN SERIE (CON PRECALENTAMIENTO)

REACTOR	PRESION(ATM)	TEMP.(K)	VOL	DUTY
RCSTR A	1	-	20 L	0
RCSTR B	1	-	30 L	0

REACCION DE OXIDACION DEL DIOXIDO DE AZUFRE

-COMPARACION DE REACTORES IDEALES

REACTOR	VOLUMEN		TEMP. DE OP.(K)	TEMP. ALIM.(K)
RCSTR	12 L		900	310
	L(M)	D (M)		
RPLUG	10	0.1	900	310

-REACTOR DE MEZCLA COMPLETA ISOTÉRMICO (VOLUMEN MINIMO SIN PRECALENTAMIENTO)

REACTOR	VOL (L)	P(ATM)	TEMP. OP.(K)	FASE	NO. FASES
REACTOR 1	10	1	800	V	1
REACTOR 2	10	1	800	V	1

-REACTOR BATCH ISOTÉRMICO

TIPO: T-SPEC

P= 1 ATM

TEMP. =700 K

BALANCE DE MASA

CORRIENTE	TIEMPO (hr)	1	2	3
MEZCLADA	1	141.2331	833.8480	0.0
MEZCLADA	2	0.03407	798.5833	176.4617
MEZCLADA	3	0.03407	798.5833	176.4617
MEZCLADA	4	0.03407	798.5833	176.4617
MEZCLADA	5	0.03407	798.5833	176.4617

PARAMETROS DE OPERACIÓN

TIEMPO DE ALIMENTACION: 1 HR

INTERVALO DE TIEMPO: 1

TIEMPO MÁXIMO: 5 HR

NO. PUNTOS MÁXIMOS: 6

TIEMPO MÍNIMO O TIEMPO CERO: 0.0 HR

PUNTOS ADICIONALES: SI

CRITERIO DE PARO

CRITERIO: 1 TIPO: REACTOR VARIABLE: TIEMPO VALOR: 5 HR

✓

PERFILES DE TIEMPO

TIEMPO (hr)	P (ATM)	TEMP. (K)	P. PIVOTAL	FRAC. VAP.
0.0	1	310	700	-
1	1	700	700	1
2	1	700	700	1
3	1	700	700	1
4	1	700	700	1
5	1	700	700	1

CALCULOS DE BALANCE DE ENERGIA

CALOR CALCULADO/T (Btu/h)	MASA TOTAL (lb)
1.47143×10^9	975.0811
-2.7421×10^{-9}	975.0811
-1.3044×10^{-6}	975.0811
9.17183×10^{-7}	975.0811
-4.2893×10^{-7}	975.0811

REACTOR BATCH ADIABATICO

TIPO: DUTY-SPEC

P=1 ATM

DUTY= 0.0 CAL/S

FASE= V

NO. FASES = 1

PARAMETROS DE OPERACIÓN

TIEMPO DE ALIMENTACIÓN: 1 HR

TIEMPO MAXIMO: 2 HR

TIEMPO MINIMO: 1 HR

PUNTOS ADICIONALES: SI

INTERVALO DE TIEMPO: 0.2 HR

NO. MAXIMO DE PUNTOS: 12

CRITERIOS DE PARO

CRITERIO: 1 LOCALIZACION: REACTOR

VARIABLE: TIEMPO

VALOR: 2 HR

-REACTOR DE FLUJO EN PISTON ADIABATICO (1 ETAPA) CON PRECALENTAMIENTO

TIPO: ADIABATIC
LONGITUD: 155 m
DIAMETRO: 0.25 m
TEMP. DE ALIMENTACION: 310 K
FASE: V
NO. FASES: 1

-REACTOR DE FLUJO EN PISTON ADIABATICO (2 ETAPA)

TIPO: ADIABATIC
LONGITUD: 390 m
DIAMETRO: 0.25 m
PRESION: 1 ATM
FASE: V
NO. FASES: 1

CINETICA DE REACCION (TIPO POWERLAW)

REACCION 1
PARÁMETROS:
ESTEQUIOMETRÍA:

COMP.	TIPO DE CORR.	COEFICIENTE	EXPONENTE
SO ₂	MEZCLADA	-1	1
O ₂	MEZCLADA	-0.5	0.5
SO ₃	MEZCLADA	1	-

REACCION 2

PARAMETROS:

ESTEQUIOMETRIA:

COMP.	TIPO DE CORR.	COEFICIENTE	EXPONENTE
SO ₂	MEZCLADA	1	-
O ₂	MEZCLADA	0.5	-
SO ₃	MEZCLADA	-1	1

PARAMETROS DE LA ECUACION CINETICA:

REACCION 1

TIPO: KINETIC
FASE V

C BASIS : MOLARITY
T-EXP : 0
PRE-EXP: 53.054
ENERGIA DE ACTIVACION: 10874.85 CAL/MOL

REACCION 2

TIPO: KINETIC
FASE V

C BASIS: MOLARITY
T-EXP: -0.5
PRE-EXP: 8052238.889
ENERGIA DE ACTIVACION: 33327.95 CAL/MOL

-REACTOR ADIABATICO DE MEZCLA COMPLETA CON
PRECALENTAMIENTO

VOLUMEN = 100 L

P= 1 ATM

DUTY= 0.0 CAL/S

- REACTOR DE FLUJO EN PISTON (1 ETAPA)

TIPO: ADIABATIC

LONGITUD: 0.2015 m

DIAMETRO: 0.1 m

P= 1 ATM

NO. FASE: 1

FASE: V

-REACTORES DE FLUJO EN PISTON ISOTERMICO (1 ETAPA)

TIPO: T-SPEC
LONGITUD : 27.95 m
DIAM.: 0.01 m
P= 1 ATM
FASE: V
NO. FASES : 1

-REACTORES DE FLUJO EN PISTON ISOTERMICO (2 ETAPA)

TIPO: T-SPEC
P= 1 ATM
LONGITUD: 1.767 m
DIAM: 0.05 m
NO. FASES: 1
FASE: V

-CALCULO DE N ETAPAS

REACTOR: RCSTR 1
VOLUMEN: 0.9125 L
P= 1 ATM
DUTY= 0

-REACTORES CON RECIRCULACIÓN

TIPO: ADIABATIC
LONGITUD: 3.605 m
DIAMETRO: 0.05 m

TEAR-SUMMARY

VALORES FINALES DE LA CONVERGENCIA DE CORRIENTES:

CORR	MAXIMO		MAXIMO		VARIO CON	CONVERG.
	STAT	Error	TOL.	E/TOL		
4	#	1.7E-9	5.5E-9	0.3170	MOLEFLOW	SOLVER01
9	#	7.1E-9	3.6E-7	0.0193	MASS ENTALPY	SOLVER02

NOTA: # significa convergencia

MIXER 1

P: 1 ATM
NO. FASE: 1
FASE: V
MAXIT= 30
TOLERANCIA : 0.0001

RECIRC 1 SPLIT 1

C.	TIPO	FLUJO	UNIDADES BASE	CORRIENTE CLAVE	FRACC.
4	MEZCLADA		MOL(KMOLHR)		0.3333
5	MEZCLADA		MOL(KMOLHR)		

RESULTADOS DE CONVERGENCIA

CORRIENTE	TIPO	FRACCION
4	MEZCLADA	0.3333
5	MEZCLADA	0.6667

CALCULOS DE LA FASE VAPOR:

TEMPERATURA DE SALIDA: 729.7073 K

PRESION DE SALIDA: 1 ATM

FRACCION DE VAPOR: 1

SISTEMA DE REACCION DESTILACION

PARAMETROS DE ESPECIFICACION REQUERIDOS

NO. DE ETAPAS: 3
CLAVE LIGERO= 3
CLAVE PESADO= 1
REC. DEL CLAVE LIGERO= 0.95
REC. DEL CLAVE PESADO= 0.05
P DOMO= 1 ATM
P FONDOS= 1 ATM

MAXIT = 50
TOL. DE FLASHEO = 0.0001
TOL. DEL CLAVE= 0.05
TEMP- TOL. = 0.2000 K

RESULTADOS

-COLUMNA DE SEPARACION

RELACION DE REFLUJO MINIMO= 0.63779
RELACION DE REFLUJO REAL= 0.84801
ETAPAS MINIMAS: 13.67
ETAPAS DE EQUILIBRIO REALES= 27.3329
NUMERO DE ETAPAS REALES ARRIBA DE LA ALIMENTACION= 10.186
CALENTAMIENTO DEL REHERVIDOR REQUERIDO= 1.103×10^5 CAL/S
CALOR DEL CONDENSADOR REQUERIDO= 2.4618×10^5 CAL/S
LOCALIZACION DE LA ETAPA DE ALIMENTACION = 12
TEMPERATURA DEL DESTILADO= 373.576 K
TEMPERATURA DE LOS FONDOS = 395.29 K
DESTILADO CONTRA ALIMENTACION = 0.9976

REACCION HETEROGÉNEA

ESTEQUIOMETRÍA (COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS Y
EXONENTES DE LAS FUERZAS IMPULSORAS PARA REACTIVOS)

COMP.	SUBCORR.	COEF.	EXP. 1	EXP. 2
1	MEZCLADA	-1	1	
2	MEZCLADA	-0.5	0.5	
4	MEZCLADA	0		

ESTEQUIOMETRIA (COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS Y
EXONENTES DE LAS FUERZAS IMPULSORAS PARA PRODUCTOS.

COMP.	SUBCORR.	COEF.	EXP. 1	EXP. 2
3	MEZCLADA	1		1

CINÉTICA

REACCIÓN 1
TIPO: CINÉTICA
FASE: VAPOR

DATOS CINÉTICOS

CBASIS: PARTIALPRES
PRE-EXP: 30.70942
ACT-ENERGY: 10874.85 CAL/MOL
T-EXP: 0

CONSTANTES DE LAS FUERZAS IMPULSORAS

TERMINO 1		TERMINO 2	
A	9.050	A	19.730
B	-5473	B	-16773
C	0	C	0
D	0	D	0

ADSORCIÓN

REACCION 1

EXPONENTE : 2

COMP.	SUBCORR.	TERM	EXP.	TERM	EXP.	TERM	EXP.
1	MEZCLADA	1	0	2	1	3	0
2		1	0	2	0	3	0
3		1	0	2	0	3	1
4		1	1	2	0	3	0

PARÁMETROS DE CONSTANTES EN LOS TERMINOS DE LA EXPRESION DE ADSORCION

TERMINO NUM.	1	2	3
COEF. A	0.2054	-9.953	-71.745
COEF. B	0	8619	52596
COEF. C	0	0	0
COEF. D	0	0	0

Análisis Sensitivo de Caracterización
 Reacción de formación del HI

RCSTR1 PARAM TEMP K	KMOL/HR	RCSTR1 PARAM VOL. L	KMOL/HR	RPLUG1 COOLANT TEMP K	KMOL/HR	RPLUG1 PARAM LENGTH METER	KMOL/HR	RBATCH1 PARAM TEMP K	KMOL/HR
500.000000	#####	1.000000	4.345654	0.000000	19.963959	10.000000	19.306574	600.000000	0.628911
550.000000	#####	11.000000	12.118138	700.000000	19.963959	20.000000	19.647072	700.000000	13.406730
600.000000	#####	21.000000	13.892220	800.000000	19.963959	30.000000	19.763241	800.000000	19.559734
650.000000	0.08490	31.000000	14.809628	900.000000	19.963959	40.000000	19.821854	900.000000	19.958748
700.000000	0.052820	41.000000	15.397992	1000.000000	19.963959	50.000000	19.857174	1000.000000	19.993668
750.000000	0.251002	51.000000	15.817882	1100.000000	19.963959	60.000000	19.881208	1100.000000	19.998629
800.000000	0.924246	61.000000	16.137564	1200.000000	19.963959	70.000000	19.897741	1200.000000	19.999620
850.000000	2.571737	71.000000	16.391798	1300.000000	19.963959	80.000000	19.910700	1300.000000	19.999886
900.000000	5.300241	81.000000	16.600428	1400.000000	19.963959	90.000000	19.920315	1400.000000	
950.000000	8.440283	91.000000	16.775759	1500.000000	19.963959	100.000000	19.928223	1500.000000	
1000.000000	11.255449	100.000000	16.911821			200.000000			
1050.000000	13.462155	1500.000000	19.151478						
1100.000000	15.090801								
1150.000000	16.268076								
1200.000000	17.118137								
1500.000000	19.151478								

4

Análisis Sensitivo 1
 Reactores Adiabáticos ADIAB1

	VOLUMEN 1	MOLEFLOW SO3	TEMP	MOLEFLOW SO3	TEMP CORR. 3
	L	KMOL/HR	K	KMOL/HR	K
1	50.000000	0.826615	600.000000	0.914747	804.071045
2	100.000000	0.914765	650.000000	0.933674	855.389709
3	150.000000	0.942885	700.000000	0.943105	904.833069
4	200.000000	0.956723	750.000000	0.945036	952.897766
5	250.000000	0.964951	800.000000	0.939899	999.689941
6	300.000000	0.970405	850.000000	0.927510	1045.182007
7	350.000000	0.974287	900.000000	0.907615	1089.329712
8	400.000000	0.977189	950.000000	0.880209	1132.139160
9	450.000000	0.979442	1000.000000	0.845679	1173.695313
10	500.000000	0.981242			

Análisis Sensitivo 2
 Reactores adiabáticos de flujo en pistón de volumen mínimo

LONG RPLUG-1 METER	MOLEFLOW		LONG RPLUG-2 METER	MOLEFLOW	
	STREAM3 SO3 KMOL/HR	TEMP CORR. 3 K		STREAM5 SO3 KMOL/HR	TEMP CORR. 3 K
0.100000	0.197772	1012.342834	0.400000	0.668856	933.076599
0.200000	0.378304	1049.804932	0.410000	0.674460	934.256592
0.210000	0.395026	1053.259888	0.420000	0.679992	935.421143
0.300000	0.530218	1081.101196	0.430000	0.685458	936.571594
0.400000	0.647332	1105.091675	0.440000	0.690857	937.707397
0.500000	0.731017	1122.163818	0.450000	0.696184	938.828064
0.600000	0.787218	1133.596924	0.460000	0.701441	939.933411
0.700000	0.823258	1140.915039	0.470000	0.706626	941.023438
0.800000	0.845594	1145.445190	0.480000	0.711738	942.097961
0.900000	0.859208	1148.204346	0.490000	0.716778	943.156982
1.000000	0.867395	1149.863037	0.500000	0.721745	944.200317

Análisis Sensitivo 3
 Reactores adiabáticos de flujo en piston
 ADIABTI

	LONG RPLUG-1 METER	MOLEFLOW CORR. 3 SO3 KMOL/HR	TEMP CORR. 3 K	LONG RPLUG-3 METER	MOLEFLOW CORR. 8 SO3 KMOL/HR	TEMP CORR. 8 K	RPLUG-4 PARAM LONGITUD METER	MOLEFLOW STREAM10 SO3 KMOL/HR	TEMP CORR. 10 K
1	0.100000	0.181868	988.224121	0.100000	0.204714	1022.770020	0.100000	0.379469	920.349060
2	0.110000	0.199563	991.925781	0.110000	0.224330	1026.847412	0.110000	0.381973	920.878906
3	0.120000	0.217141	995.599915	0.120000	0.243725	1030.875488	0.120000	0.384472	921.407837
4	0.130000	0.234572	999.240234	0.130000	0.262893	1034.852900	0.130000	0.386967	921.935730
5	0.140000	0.251851	1002.846130	0.140000	0.281820	1038.776978	0.140000	0.389460	922.463135
6	0.150000	0.268970	1006.415710	0.150000	0.300491	1042.644897	0.150000	0.391950	922.989624
7	0.160000	0.285917	1009.946838	0.160000	0.318892	1046.453857	0.160000	0.394433	923.514771
8	0.170000	0.302681	1013.437012	0.170000	0.337010	1050.201050	0.170000	0.396912	924.039063
9	0.180000	0.319251	1016.884155	0.179650	0.354212	1053.756226	0.180000	0.399387	924.562378
10	0.190000	0.335617	1020.286316	0.180000	0.354830	1053.884033	0.182500	0.400005	924.693115
11	0.200000	0.351768	1023.641418	0.190000	0.372449	1057.522461	0.190000	0.401858	925.084839
12	0.201500	0.354171	1024.140503	0.200000	0.389644	1061.070557	0.200000	0.404325	925.606262
13	0.210000	0.367695	1026.947754	0.210000	0.406510	1064.548462	0.210000	0.406787	926.126770
14	0.220000	0.383400	1030.205566	0.220000	0.423058	1067.958130	0.220000	0.409246	926.646362
15	0.230000	0.398867	1033.411743	0.230000	0.439262	1071.294800	0.230000	0.411700	927.164978
16	0.240000	0.414088	1036.564819	0.240000	0.455117	1074.557495	0.240000	0.414150	927.682678
17	0.250000	0.429054	1039.663086	0.250000	0.470607	1077.742676	0.250000	0.416596	928.199463
18	0.260000	0.443757	1042.704712	0.260000	0.485725	1080.849365	0.260000	0.419038	928.715271
19	0.270000	0.458187	1045.688232	0.270000	0.500460	1083.875610	0.270000	0.421476	929.230164
20	0.280000	0.472338	1048.612183	0.280000	0.514844	1086.827881	0.280000	0.423910	929.744080
21	0.290000	0.486383	1051.512451	0.290000	0.528849	1089.700684	0.290000	0.426339	930.257141
22	0.300000	0.499904	1054.302612	0.300000	0.542466	1092.492432	0.300000	0.428764	930.769226
23	0.310000	0.513218	1057.048706	0.310000	0.555692	1095.202271	0.310000	0.431186	931.280396
24	0.320000	0.526238	1059.732544	0.320000	0.568552	1097.835693	0.320000	0.433600	931.790039
25	0.330000	0.538958	1062.353271	0.330000	0.581027	1100.389160	0.330000	0.436009	932.298401
26	0.340000	0.551373	1064.909546	0.340000	0.593116	1102.862305	0.340000	0.438413	932.805664
27	0.350000	0.563503	1067.406006	0.350000	0.604819	1105.255249	0.350000	0.440812	933.311890
28	0.360000	0.575337	1069.840088	0.360000	0.616159	1107.572754	0.360000	0.443206	933.817139
29	0.370000	0.586867	1072.210571	0.370000	0.627124	1109.812744	0.370000	0.445596	934.321289

Análisis Sensitivo 3
 Reactores adiabáticos de flujo en pistón
 ADIABT1

30	0.380000	0.598092	1074.517212	0.380000	0.637716	1111.975708	0.380000	0.447982	934.824402
31	0.390000	0.609011	1076.760010	0.390000	0.647946	1114.063721	0.390000	0.450362	935.326477
32	0.400000	0.619638	1078.941895	0.400000	0.657821	1116.078369	0.400000	0.452738	935.827515
33	0.410000	0.629971	1081.062378	0.410000	0.667342	1118.020020	0.410000	0.455109	936.327515
34	0.420000	0.640006	1083.120850	0.420000	0.676512	1119.889526	0.420000	0.457476	936.826477
35	0.430000	0.649743	1085.117310	0.430000	0.685345	1121.689697	0.430000	0.459838	937.324341
36	0.440000	0.659181	1087.051758	0.440000	0.693846	1123.421509	0.440000	0.462195	937.821228
37	0.450000	0.668340	1088.928101	0.450000	0.702020	1125.086060	0.450000	0.464548	938.317078
38	0.460000	0.677217	1090.746094	0.460000	0.709875	1126.685303	0.460000	0.466896	938.811890
39	0.470000	0.685814	1092.506226	0.470000	0.717420	1128.220947	0.470000	0.469235	939.304810
40	0.480000	0.694127	1094.207642	0.480000	0.724662	1129.694438	0.480000	0.471569	939.796570
41	0.490000	0.702162	1095.851563	0.490000	0.731608	1131.107300	0.490000	0.473898	940.287109
42	0.500000	0.709935	1097.441162	0.500000	0.738267	1132.461304	0.500000	0.476222	940.776550

Análisis Sensitivo 4
 Reactores isotérmicos
 ISOCSTP:

	TEMP RCSTR-1 K	MOLEFLOW CORR. 2 SO3 KMOL/HR	VOLUMEN RCSTR-2 L	MOLEFLOW STREAM3 SO3 KMOL/HR
1	800.000000	0.511898	10.000000	0.762434
2	810.000000	0.528365	20.000000	0.842913
3	820.000000	0.544280	30.000000	0.882468
4	830.000000	0.559630	40.000000	0.905969
5	840.000000	0.574403	50.000000	0.921537
6	850.000000	0.588594	60.000000	0.932608
7	860.000000	0.602197	70.000000	0.940884
8	870.000000	0.615212	80.000000	0.947304
9	880.000000	0.627639	90.000000	0.952430
10	890.000000	0.639479	100.000000	0.956618
11	900.000000	0.650735		
12	910.000000	0.661412		
13	920.000000	0.671512		
14	930.000000	0.681040		
15	940.000000	0.689999		
16	950.000000	0.698394		

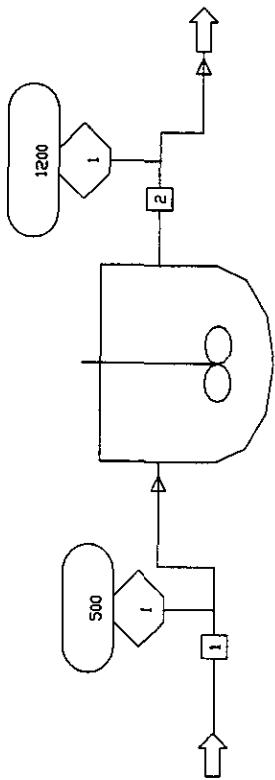
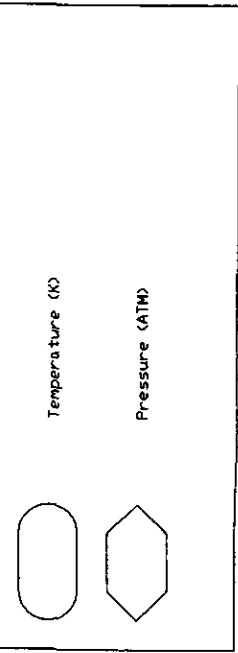
Análisis Sensitivo 5
Reactores de mezcla completa isotérmicos ISOCST1(Volumen 1)

	VOLUMEN RCSTR-1 L	MOLEFLOW CORR. 2 SO3 KMOL/HR
1	10.000000	0.511898
2	20.000000	0.678116
3	30.000000	0.759831
4	40.000000	0.808351
5	50.000000	0.840472
6	60.000000	0.863301
7	70.000000	0.880358
8	80.000000	0.893587
9	90.000000	0.904144
10	100.000000	0.912766

	RPLUG-A PARAM LENGTH METER	MOLEFLOW STREAM2 SO3 KMOL/HR	RPLUG-B PARAM LENGTH METER	MOLEFLOW STREAM4 SO3 KMOL/HR	RPLUG-C PARAM LENGTH METER	MOLEFLOW STREAM6 SO3 KMOL/HR	RPLUG-D PARAM LENGTH METER	MOLEFLOW STREAM 8 SO3 KMOL/HR
1	27.000000	0.458727	1.700000	0.693733	1.800000	0.564717	0.800000	0.675863
2	27.100000	0.459947	1.710000	0.694717	1.810000	0.566718	0.810000	0.676908
3	27.200001	0.461165	1.720000	0.695698	1.820000	0.568708	0.820000	0.677949
4	27.299999	0.462380	1.730000	0.696675	1.830000	0.570690	0.830000	0.678986
5	27.400000	0.463592	1.740000	0.697649	1.840000	0.572663	0.840000	0.680020
6	27.500000	0.464802	1.750000	0.698620	1.850000	0.574626	0.850000	0.681051
7	27.600000	0.466008	1.760000	0.699588	1.860000	0.576580	0.860000	0.682078
8	27.700001	0.467212	1.767000	0.700264	1.870000	0.578526	0.870000	0.683101
9	27.799999	0.468413	1.770000	0.700553	1.880000	0.580462	0.880000	0.684120
10	27.900000	0.469611	1.780000	0.701515	1.890000	0.582390	0.890000	0.685136
11	27.950001	0.470209	1.790000	0.702474	1.900000	0.584308	0.900000	0.686148
12	28.000000	0.470807	1.800000	0.703429			0.910000	0.687159
							0.920000	0.688168
							0.930000	0.689174
							0.940000	0.690177
							0.950000	0.691176
							0.960000	0.692172
							0.970000	0.693165
							0.980000	0.694154
							0.990000	0.695140
							1.000000	0.696123
							1.040000	0.700020

Análisis Sensitivo 7
 Reacción Heterogénea

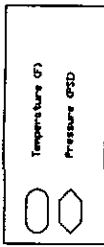
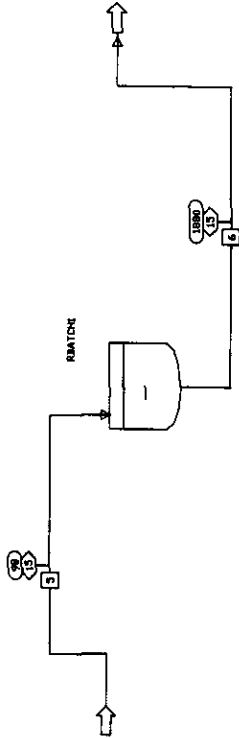
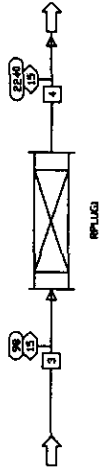
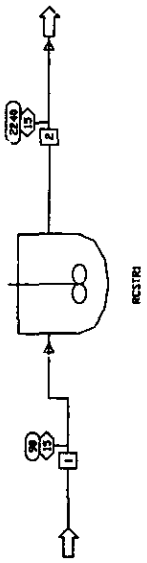
RPLUGL PARAM LENGTH	MOLEFLOW SO3	TEMP STREAM3	EA-1 PARAM TEMP	MOLEFLOW SO3	TEMP STREAM3
METER	KMOL/HR	K	K	KMOL/HR	K
0.100000	0.980797	704.525513	700.000000	0.077211	911.388489
0.200000	0.958469	709.791016	750.000000	0.004678	974.761047
0.300000	0.931459	716.149597	800.000000	0.007918	1021.479736
0.400000	0.897268	724.181335	850.000000	0.012744	1068.014160
0.500000	0.851967	734.793884	900.000000	0.019601	1114.275513
0.600000	0.788614	749.579468	950.000000	0.028928	1160.175049
0.700000	0.693463	771.665649	1000.000000	0.041113	1205.635376
0.800000	0.539752	807.044373			
0.900000	0.298193	861.920654			
1.000000	0.077211	911.388489			



R1

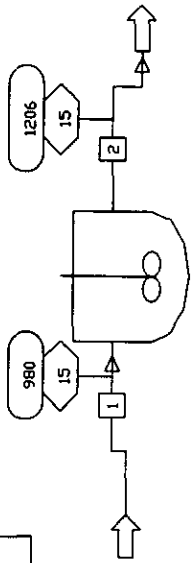
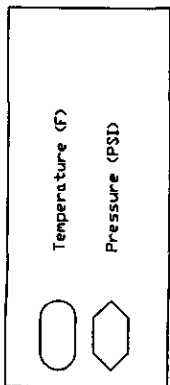
Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2	
Temperature	K	500.0	1200.0
Pressure	ATM	1.0	1.0
Vapor Frac		1.000	1.000
Mole Flow	KNQL/HR	2.000	2.000
Mass Flow	KG/HR	255.825	255.825
Volume Flow	L/MIN	1367.601	3282.242
Enthalpy	MKCAL/HR	0.018	0.028
Mole Flow	KNQL/HR		
1		1.000	0.453
2		1.000	0.453
3			1.095



Heat and Material Balance Table

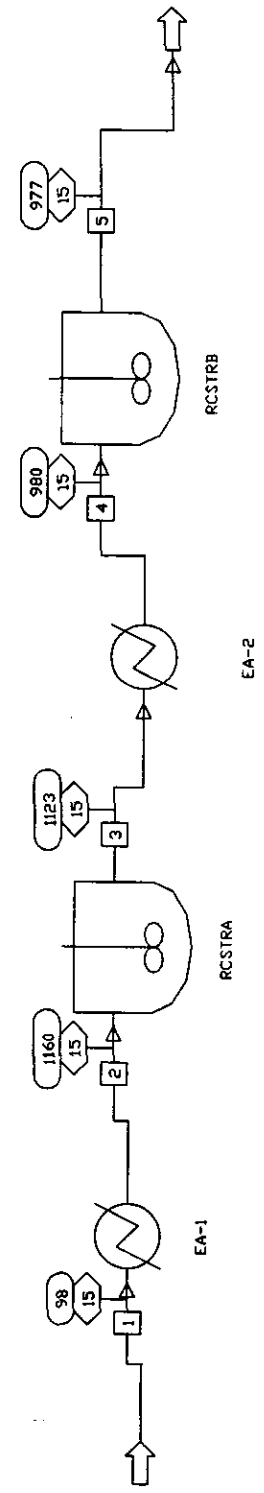
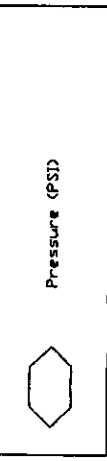
Stream ID	1	2	3	4	5	6
Temperature	K	310.0	1500.0	310.0	1500.0	310.0
Pressure	ATM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor Frac		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mole Flow	POEL/HR	20.000	20.000	20.000	20.000	20.000
Mass Flow	KG/HR	2336.248	2336.248	2336.248	2336.248	2336.248
Volume Flow	L/HR	8479.126	4108.027	8479.126	4108.027	8479.126
Enthalpy	HKCAL/HR	0.151	0.312	0.151	0.312	0.279
Mole Flow	POEL/HR					
1		10.000	0.484	10.000	0.018	10.000
2		10.000	0.484	10.000	0.018	10.000
3			19.516		19.984	
						20.000



RCSTR2

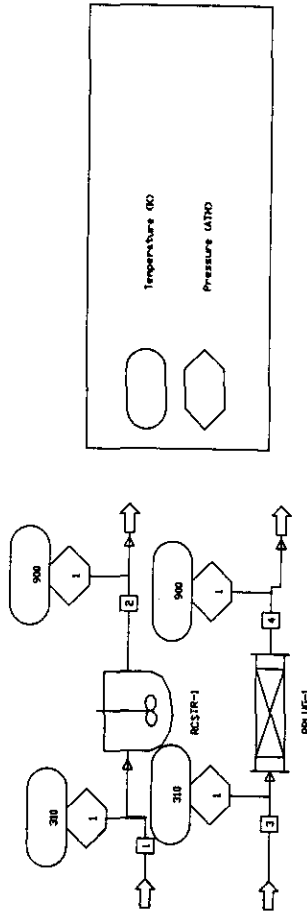
Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2
Temperature	K	890.0
		925.3
Pressure	ATM	1.0
		1.0
Vapor Frec		1.000
		1.000
Mole Flow	KMOL/HR	20.000
		20.000
Mass Flow	KG/HR	2558.248
		2558.248
Volume Flow	L/MIN	21891.614
		25309.106
Enthalpy	MMKCAL/HR	0.229
		0.229
Mole Flow	KMOL/HR	
1		10.000
		3.488
2		10.000
		3.488
3		
		13.023



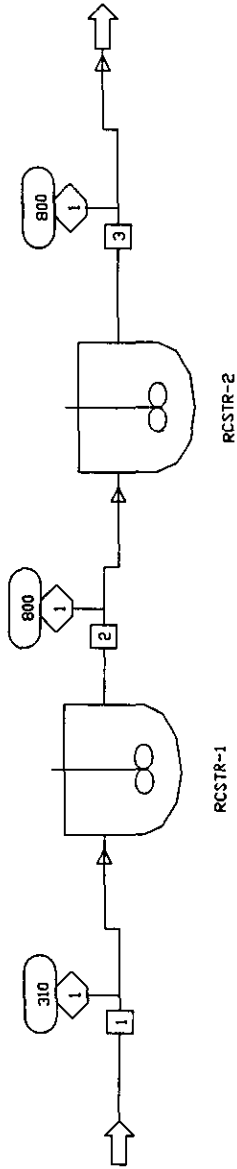
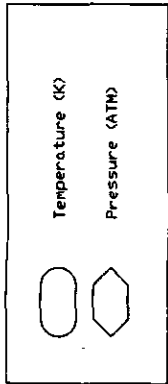
Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2	3	4	5
Temperature		310.0	900.0	879.4	800.0
Pressure		ATM	1.0	1.0	1.0
Vapor Frec		1.000	1.000	1.000	1.000
Mole Flow		20.000	20.000	20.651	20.651
Mass Flow		2179.314	2179.314	2179.314	2179.314
Volume Flow		8479.126	24616.817	24836.162	22594.179
Enthalpy		-0.301	-0.016	-0.016	-0.063
Mole Flow					
1		20.000	20.000	19.349	19.349
2				0.651	0.651
3				0.651	0.651
					798.3
					1.0
					1.000
					20.702
					2179.314
					22601.716
					-0.063
					19.298
					0.702
					0.702



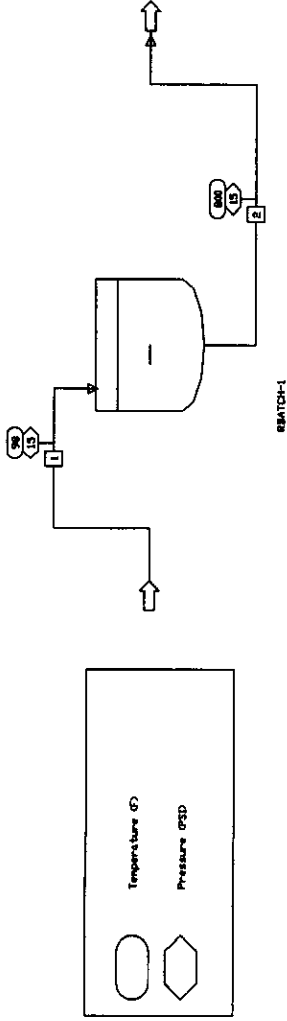
Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2	3	4
Temperature K	310.0	310.0	900.0	900.0
Pressure Atm	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor Frac			1.000	1.000
Mole Flow kmol/hr	12.860	12.343	12.860	12.324
Mass Flow kg/hr	442.289	442.289	442.289	442.289
Volume Flow L/hr	5425.119	15194.359	5435.119	15169.208
Enthalpy kcal/hr	-0.078	-0.032	-0.070	-0.033
Mole Flow kmol/hr				
1	1.000	0.000	1.000	0.000
2	11.860	11.343	11.820	11.324
3			0.950	0.951




Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2	3
Temperature	K	310.0	800.0
Pressure	ATM	1.0	1.0
Vapor Frac		1.000	1.000
Mole Flow		12.820	12.564
Mass Flow		442.289	442.289
Volume Flow		5435.120	13746.086
Enthalpy		-0.277	-0.129
Mole Flow*			
1		1.000	0.488
2		11.820	11.564
3			0.512
			0.762




Heat and Material Balance Table

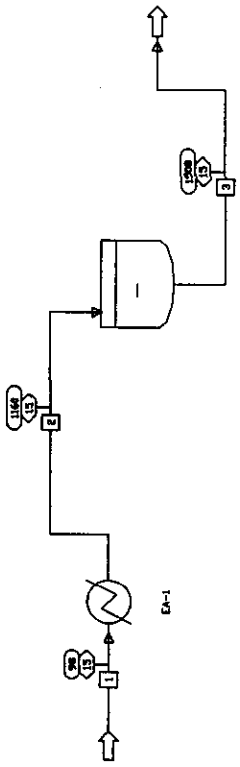
Stream ID	1	2
Temperature	K	310.0
Pressure	ATM	1.0
Vapor Frac		1.000
Mole Flow	KGOL/HR	12.020
Mass Flow	KG/HR	442.293
Volume Flow	L/HR	5435.119
Enthalpy	MMKCAL/HR	-0.070
Mole Flow	KGOL/HR	
1		1.000
2		11.620
3		0.290



Temperature (T)



Pressure (P)



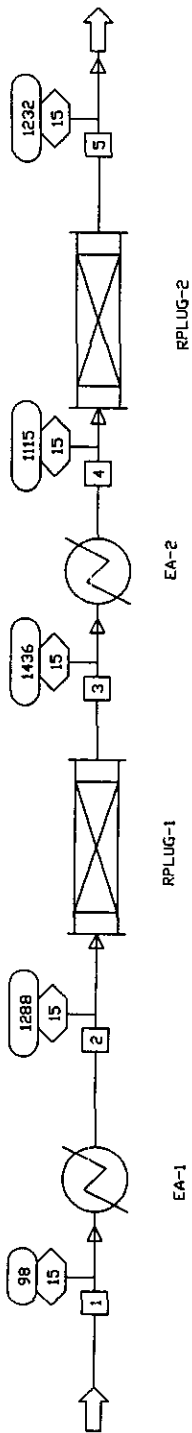
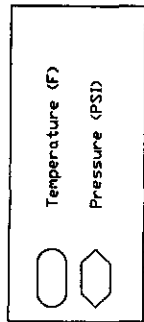
○ Temperature (T)
 ◌ Pressure (P)

REACTOR-1

Heat and Material Balance Table

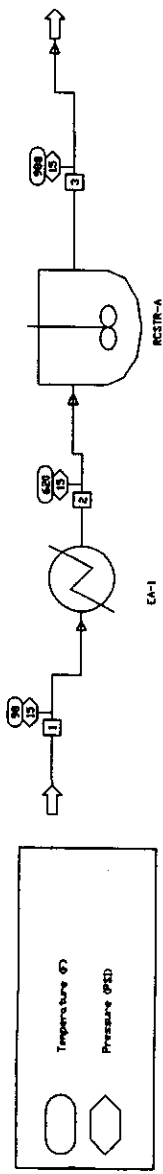
Stream ID	1	2	3
Temperature	K	383.0	900.0
Pressure	ATM	1.0	1.0
Vapor Frc		1.000	1.000
Mole Flow	MOL/HR	12.820	4.119
Mass Flow	KG/HR	442.289	147.430
Volume Flow	L/HR	5435.19	1577.386
Enthalpy	MKCAL/HR	-0.070	-0.010
Mole Flow	MOL/HR		
1		1.000	1.000
2		11.820	3.786
3			0.299

Reaccion de formacion de SO3 homogenea



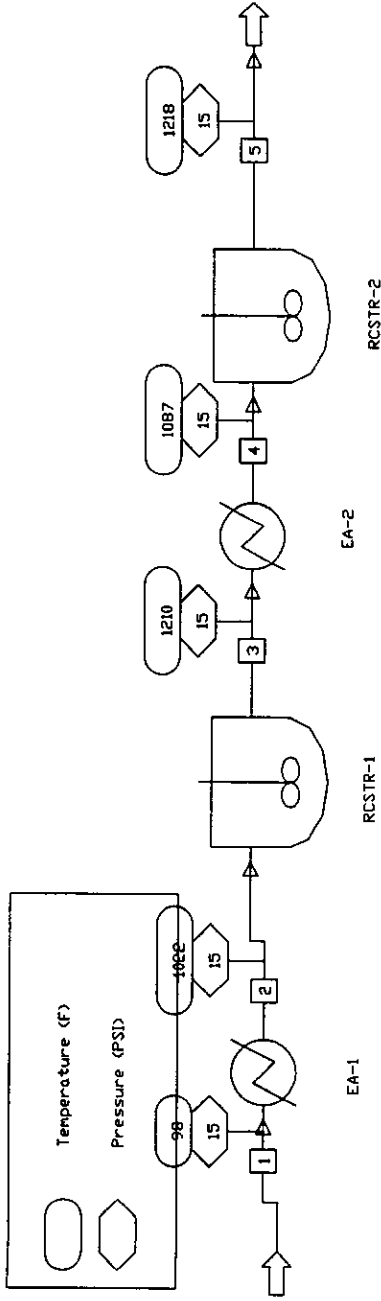
Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2	3	4	5
Temperature		310.0	971.0	1053.3	875.0
Pressure		1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor Frac		1.000	1.000	1.000	1.000
Mole Flow		12.820	12.820	12.622	12.469
Mass Flow		442.289	442.289	442.289	442.289
Volume Flow		5435.119	17023.321	18181.924	15104.710
Enthalpy		-0.070	-0.002	-0.002	-0.022
Mole Flow					
1		1.000	1.000	0.605	0.299
2		11.820	11.820	11.623	11.469
3				0.395	0.701



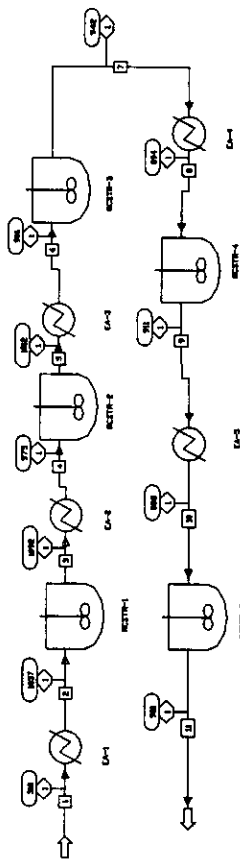
Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2	3
Temperature	K	316.5	600.0
Pressure	ATM	1.0	1.0
Vapor frac		1.000	1.000
Mole Flow	KMOL/HR	12.820	12.820
Heat Flow	KJ/HR	442.289	442.289
Volume Flow	L/HR	5425.119	10519.287
Entropy	KJ/KC/HR	-0.070	-0.042
Mole Flow	KMOL/HR		
1		1.000	1.000
2		11.820	11.820
3			0.915



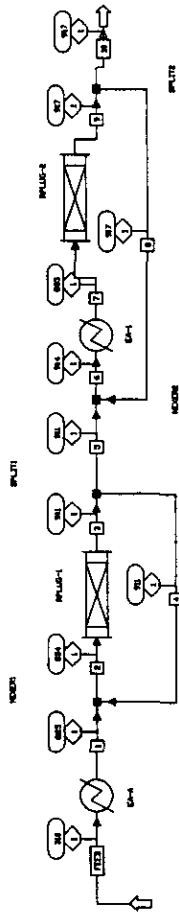
Heat and Material Balance Table

Stream ID	1	2	3	4	5
Temperature		310.0	823.0	927.7	859.0
Pressure		1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor Frac		1.000	1.000	1.000	1.000
Mole Flow		12.820	12.820	12.575	12.403
Mass Flow		442.289	442.289	442.289	442.289
Volume Flow		5435.119	14429.366	15954.539	14773.013
Enthalpy		-0.070	-0.018	-0.018	-0.026
Mole Flow		1.000	1.000	0.510	0.166
1					
2		11.820	11.820	11.575	11.403
3				0.490	0.634



Next and Internal Balance Table

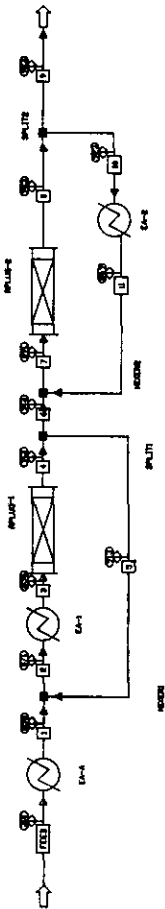
Stream ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperature	304.0	307.9	312.0	316.2	320.5	324.9	329.3	333.8	338.2	342.7	346.9
Pressure	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor Flow	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Reb. Flow	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Volum. Flow	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Density	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Reboil. Rate	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Heat Flow	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000



HEAT AND MATERIAL BALANCE TABLE

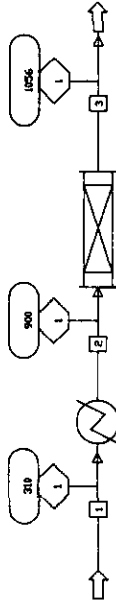
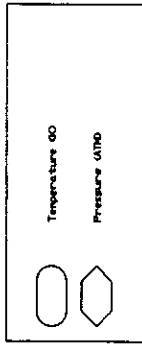
Stream ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperature	K	303.2	303.2	303.7	303.7	303.7	303.9	303.9	304.0	304.0	304.0	304.0
Pressure	atm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor Flow	kmol/hr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mass Flow	kg/hr	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Volume Flow	L/hr	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
Enthalpy	kJ/hr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Heat Flow	kJ/hr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1												
2												
3												

Temperature 60
Pressure 6100



Hot's and Return Sump Tests

Stream ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temperature	86.4	87.2	86.2	86.2	86.2	86.2	86.2	86.2	86.2	86.2	86.2	86.2	86.2
Pressure	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Vapor Flow	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Mass Flow	18.88	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87	18.87
Mass Flow	442.89	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98	443.98
Volume Flow	1482.77	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25	1487.25
Enthalpy	-4.85	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81	-4.81
Mass Flow	1.89	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
Enthalpy	11.88	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43	17.43
Mass Flow	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88



RPLJGL

EA-1

Heat and Material Balance Table				
Stream ID	1	2	3	
Temperature	K	301.0	780.0	911.4
Pressure	ATM		1.0	1.0
Vapor Frac		0.000	1.000	1.000
Mole Flow	MOLES/HR	12.820	12.820	12.359
Mass Flow	KG/HR	488.701	488.701	400.701
Volume Flow	L/HR	5435.129	12272.851	15403.985
Enthalpy	MMCAL/HR		-8.076	-8.033
Mole Flow	MOLES/HR			
1		1.000	1.000	0.877
2		1.385	1.385	0.923
3				0.923
4		16.435	16.435	16.435

CAPITULO VI

VI.1 ANALISIS DE RESULTADOS

VI.2 CONCLUSIONES

VI.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Ahora se presenta una comparación entre los resultados del cálculo manual con los resultados arrojados por el programa de Simulación de Procesos ASPEN PLUS.

Las principales causas de variación en los resultados se deben a:

1. Manejo de Datos Cinéticos
2. Cálculo de propiedades de los componentes
3. Manejo de diferentes unidades
4. Método de Convergencia
5. Número de Iteraciones
6. Tolerancia

Manejo de Datos Cinéticos

La variante principal es el hecho de que la velocidad de reacción está en función de concentraciones en lugar de presiones parciales. Por lo tanto, si se manejaran presiones parciales la convergencia no se logra al tratar de ajustar la temperatura de operación y el volumen de fase como el volumen total del reactor, ya que si se utiliza el Opsetname IDEAL debe cumplirse la ecuación del gas ideal.

En el caso del manejo de concentraciones la velocidad de reacción se ajusta mejor a una ecuación cinética de la forma $R_A = kC_A^n$

Los resultados de conversión correspondiente a Temperatura y velocidad de reacción están ajustados por iteraciones sucesivas hasta dar el valor de velocidad que se esté considerando. La ecuación de velocidad en base a concentraciones se maneja en función de concentraciones de reactivo limitante y existirá una ligera variación debida a que la ecuación cinética fue determinada en base a resultados experimentales y el arreglo en base a concentraciones se hizo utilizando la ley de los gases ideales.

Cálculo de propiedades de los componentes.

Las propiedades de los componentes ya sean puros o mezclados se calculan a partir de ecuaciones termodinámicas tales como la ley de los gases ideales, conforme a la Ley de Henry, y a correlaciones tales como BK10, para componentes derivados del petróleo. Existen otras correlaciones como las de Van Laar, NRTL, UNIFAC y UNIQUAC. La diferencia en la correlación al calcular las propiedades de los componentes puros hará que las temperaturas y flujos a la salida varíen en forma relativamente considerable. Sin embargo, existirán métodos apropiados para diferentes situaciones a fin de obtener los mejores resultados.

Otra variante es el cálculo de propiedades de componentes puros en lugar del cálculo de propiedades de mezclas. Al calcular propiedades de mezclas se toman en cuenta las pérdidas de calor por mezclado, la interacción entre moléculas y la miscibilidad entre los componentes y su capacidad para formar una o dos fases, o en determinado caso, alcanzar el equilibrio de fases. Esto hace que los resultados obtenidos al final de la simulación sean distintos. Sin embargo, existirá un método que será el mejor para obtener convergencia rápida y resultados más reales.

Manejo de unidades diferentes.

El manejo de conversiones y flujos molares no es tan restrictivo como pudiera pensarse, ya el flujo molar de cada componente estará en función de la conversión

Método de Convergencia

El método de Convergencia es algo primordial, debido a que el método que el programa Aspen Plus utiliza por omisión puede ser mejor o de menos utilidad que otros.

Existen diferencias en cada método puesto que cada uno llega de diferente manera a la solución, y cada uno llega con cierto grado de exactitud a la solución o raíz de una función.

Si se modifica el método de Convergencia se obtendrán resultados diferentes en cada caso.

No. de Iteraciones

El número de iteraciones es el número de veces que se desarrollan los cálculos para encontrar la raíz de la ecuación que es la solución del problema. En el caso de un proceso cada módulo es un sistema de ecuaciones que representan al sistema. Al aumentar el no. de iteraciones aumentamos la capacidad de llegar a una mejor solución. Por lo tanto el no. de iteraciones hace posible obtener resultados más exactos. Pero se debe tener cuidado, puesto que con un pequeño cambio en el número de las mismas nos podemos alejar del resultado esperado.

Tolerancia

La tolerancia en un resultado es el límite permisible que se considera aceptable. La tolerancia dependerá del tipo de resultado a obtener. Si se requiere que el resultado sea lo más preciso posible, puesto que en la realidad ha de ser posible contar con aparatos de medición precisos para la variable en cuestión, entonces la tolerancia puede andar en el orden de 4 a 5 cifras significativas en adelante. Si no se cuentan con tales aparatos de medición y por lo tanto no es necesaria una alta precisión entonces la tolerancia se amplía a valores menos precisos pero que correspondan a los datos que se acceden al programa para la resolución del problema.

Secuencia de Cálculo

El programa de cálculo de FORTRAN del Aspen Plus basa su secuencia en una matriz de relaciones interna donde se asigna cuál es la unidad que va conectada a otra en forma secuencia. Es decir, se especifica qué unidad se dirige a cuál y asimismo qué unidad recibe a otra específica.

La secuencia de cálculo ofrece un camino que tal vez no es el adecuado en algunos casos aunque lleve la secuencia directa que lleva cada unidad en el proceso, debido a que la solución de una parte intermedia antes que una inicial puede ser mejor, por lo que si se busca otra secuencia, posiblemente se podrá llegar a la Convergencia con menor número de iteraciones. Claro que no todas las secuencias alternativas serán mejores, por lo que hay que analizar las secuencias menos complicadas de seguir, las que ofrezcan mejor lógica y al haberla probado observar el resultado obtenido.

La secuencia de cálculo en el caso de ciclos debe hacerse por medio del rompimiento de los ciclos hasta encontrar la mejor secuencia.

A continuación se hace un análisis para comparar la diferencia entre los cálculos manuales y el programa Aspen Plus en base a los parámetros antes mencionados.

Las características presentadas por los resultados fueron las siguientes:

1. El volumen obtenido para los módulos que simulan los reactores no son similares a los obtenidos en los cálculos teóricos. Esto puede deberse a las aproximaciones que se hacen en los cálculos teóricos en las integrales o en las cifras significativas despreciadas, en menor grado, y en mayor grado a que algunos módulos involucran más términos de la ecuación de continuidad en la ecuación que resuelven para ese módulo que los términos considerados en la ecuación sencilla de los cálculos teóricos.
2. El Aspen Plus no se programó para obtener resultados en función de conversión, por lo tanto se determinan las conversiones en función de los flujos molares obtenidos del producto a la salida.
3. Aquellos cálculos que no se realizaron directamente se obtuvieron por medio de un análisis sensitivo en la variable que se modificaba en cada caso.

En base a los parámetros diferenciales que se consideraron se puede realizar el siguiente análisis de resultados.

Manejo De Datos Cinéticos

La ecuación cinética utilizada fue un arreglo de la ecuación cinética encontrada por medio de evaluaciones experimentales, por lo que las evidentes diferencias se deben a la dificultad que el programa presenta con respecto a la facilidad con que resuelve la ecuación planteada en función de presiones parciales. Esto origina diferencias en la convergencia entre las variables que caracterizan las corrientes, desde flujos molares hasta entalpías molares y pesos moleculares promedio.

Cálculo de propiedades de los componentes.

Este es un parámetro importantísimo de variabilidad de los resultados puesto que algunas correlaciones son mejores que otras o más adecuadas para la evaluación de las propiedades termodinámicas de las sustancias alimentadas a un sistema reactivo. Esto se debe a que no es lo mismo evaluar las propiedades termodinámicas de una mezcla gaseosa que la de una mezcla líquida, que además presenten diferencias en la solubilidad, el arreglo molecular o la densidad electrónica, como el caso de sustancias solubles en agua con respecto a sustancias derivadas del petróleo. Asimismo existen diferencias entre las mezclas líquidas en los rangos de temperatura puesto que algunas correlaciones no pueden extrapolarse a valores aceptables o adecuados si se sale del rango de temperatura para el cual se estimaron sus coeficientes. Por lo tanto en los casos presentes existirán diferencias con respecto al método IDEAL y al método de evaluaciones de propiedades de mezclas como es UNIFAC o BK10.

Manejo de unidades diferentes

En cuanto a la diferencia de unidades existe una variación mínima puesto que en cada corrida se determina una serie de unidades y éstas pueden cambiarse para obtener una presentación de resultados en las unidades que se deseen. Sin embargo al iniciar una corrida o un cálculo para un proceso determinado se deben especificar unidades base como General Metric Units o General Engineering Units para evitar incoherencias en los resultados y así trabajar en un conjunto estándar de unidades. Existen otro tipo de unidades base dependiendo de la fase de los componentes y el tipo al que pertenecen los mismos. Por lo tanto, en los resultados obtenidos puede observarse que la diferencia entre las unidades métricas y las de ingeniería puede salvarse si las unidades correctas se especifican desde el principio.

Método de Convergencia

El método de convergencia que se utilizó en la mayor parte de los casos fue el método de convergencia de Wegstein, el cual llega a la solución de la manera presentada. No se hizo ningún cambio en dicho método, por considerarlo conveniente. Sin embargo, en los casos más extremos, como en el caso de ciclos en

recirculaciones sería conveniente intentar un cambio de método, por ejemplo, escogiendo el de Newton Raphson y comparando la respuesta de los dos.

No. de iteraciones.

El número de iteraciones que se manejaron en todos los casos fue de 30 iteraciones. No fue necesario incrementar el número de las mismas pues la convergencia se dio en la primera o segunda vez de realizados los cálculos.

Tolerancia

La tolerancia se mantuvo en un valor de 1×10^{-4} , calculándose el error máximo entre la tolerancia y obteniéndose diferencias pequeñas del orden de 4 centésimas. Por lo tanto no fue necesario variar o disminuir la tolerancia pues en estos valores se obtuvo convergencia.

Secuencia de cálculo

La secuencia de cálculo no se modificó en lo absoluto. Los módulos se resolvieron en la forma directa, es decir, por medio de la matriz de relaciones interna del programa donde se resuelven las ecuaciones en la forma en la que están interconectados los equipos.

En el caso del problema de reacción-separación sería conveniente modificar la secuencia para favorecer la convergencia rápida y evaluar cuál es la mejor secuencia.

JUSTIFICACIÓN DE LAS DIFERENCIAS ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL SIMULADOR Y LOS RESULTADOS TEÓRICOS.

- Perfil de conversión y de temperatura con respecto a la posición.

Para poder justificar las diferencias es necesario analizar los perfiles presentados teóricamente y los presentados por el simulador de procesos para un caso particular.

Ejemplo :

- Calcular el tamaño mínimo de 2 reactores de flujo en pistón adiabáticos.

El ejemplo fue desarrollado en el capítulo IV

De este ejemplo se tomará solamente uno de los reactores para obtener el perfil de conversión y temperatura teórico y posteriormente se comparará con el calculado por el simulador.

De acuerdo al esquema 1 del ejemplo mencionado :

$$\tau_1 = 0.04357 \text{ s}$$

$$V/F_{a0} = 0.04357 \text{ s} \times 1 \text{ hr} / 3600 \text{ s} / 0.00104689 \text{ kmol/m}^3 = 0.01156 \text{ m}^3 \text{ hr/kmol} = 0.01156 \text{ m}^3 = 11.56 \text{ lt}$$

La línea de operación adiabática tiene una pendiente de 0.00506. La temperatura de entrada es de 970.95 K y la temperatura de salida del primer reactor es de 1050 K.

Porcentaje de longitud del reactor	Conversión	Temperatura
0	0	970.95
10	0.058	982.41
20	0.1327	997.175
30	0.235	1017.39
40	0.2805	1026.38
50	0.32	1034.191
60	0.335	1037.155
70	0.376	1045.25
80	0.3955	1049.11
90	0.39999	1050
100	0.4	1050

$V=0.0115616$

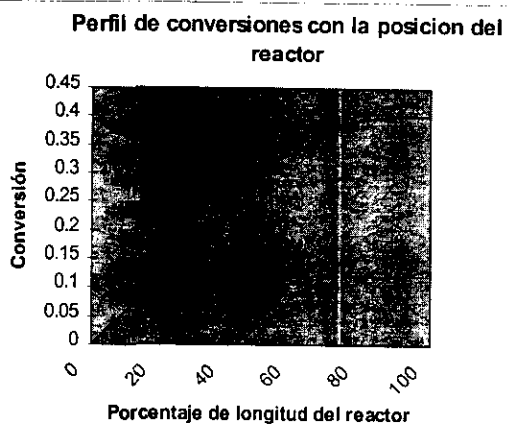


Figura VI.1

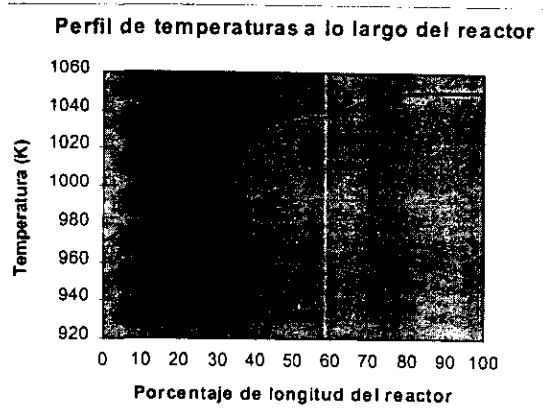


Fig. VI.2

Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.1-3 on 14:11:30 Fri Sep 25, 1998					
Run ID: ADIABPM Item: S-1 Screen: Sensitivity.Results					
	VARY 1	MOLEFLOW	TEMP		
	LONG	STREAM3	STREAM3		
	RPLUG-1	SO3			
	FT	KMOL/HR	K	% LONG. REACTOR	K
1	0.032808	0.020183	975.191833	4.761904813	975.1918
2	0.065617	0.040307	979.417114	9.523809627	979.4171
3	0.098425	0.060361	983.623657	14.28571336	983.6236
4	0.131234	0.080335	987.809570	19.04761925	987.8095
5	0.164042	0.100223	991.973755	23.80952299	991.9737
6	0.196850	0.119995	996.109741	28.57142672	996.1097
7	0.229659	0.139661	1000.219727	33.33333261	1000.219
8	0.262467	0.159178	1004.294983	38.09523851	1004.294
9	0.295276	0.178564	1008.339172	42.85714224	1008.339
10	0.328084	0.197772	1012.342834	47.61904597	1012.342
11	0.360892	0.216820	1016.309753	52.3809497	1016.309
12	0.393701	0.235676	1020.233276	57.14285344	1020.23
13	0.426509	0.254333	1024.112183	61.90475717	1024.112
14	0.459318	0.272779	1027.943970	66.66666522	1027.943
15	0.492126	0.291001	1031.726196	71.42856896	1031.72
16	0.524934	0.308985	1035.456177	76.19047701	1035.4
17	0.557743	0.326720	1039.131226	80.95237642	1039.131
18	0.590551	0.344191	1042.749023	85.71428448	1042.749
19	0.623360	0.361386	1046.307007	90.47618388	1046.30
20	0.656168	0.378304	1049.804932	95.23809194	1049.804
21	0.688976	0.395026	1053.259888	100	1053.259

Tabla 29. Resultados obtenidos por Análisis Sensitivo del Simulador de Procesos ASPEN PLUS para la relación entre la temperatura y la conversión con la posición en el reactor

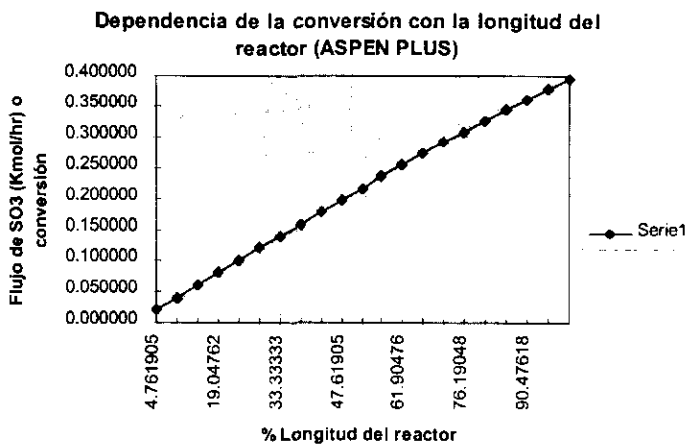


Fig. VI.3

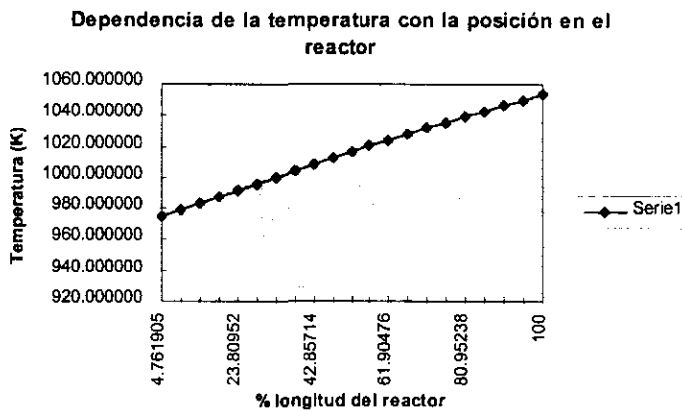


Fig. VI.4

Perfiles obtenidos en el simulador de procesos ASPEN PLUS

Se observa en los gráficos mostrados por el simulador de procesos para el problema considerado, que la dependencia entre la conversión y la temperatura con la posición en el reactor es diferente en el caso teórico y el caso del programa, puesto que en el primero se obtuvieron perfiles de forma logarítmica o mientras que en el simulador el comportamiento es lineal. Podría pensarse en un ajuste de valores, pero esto nos lleva a pensar que existe otra funcionalidad entre estas variables.

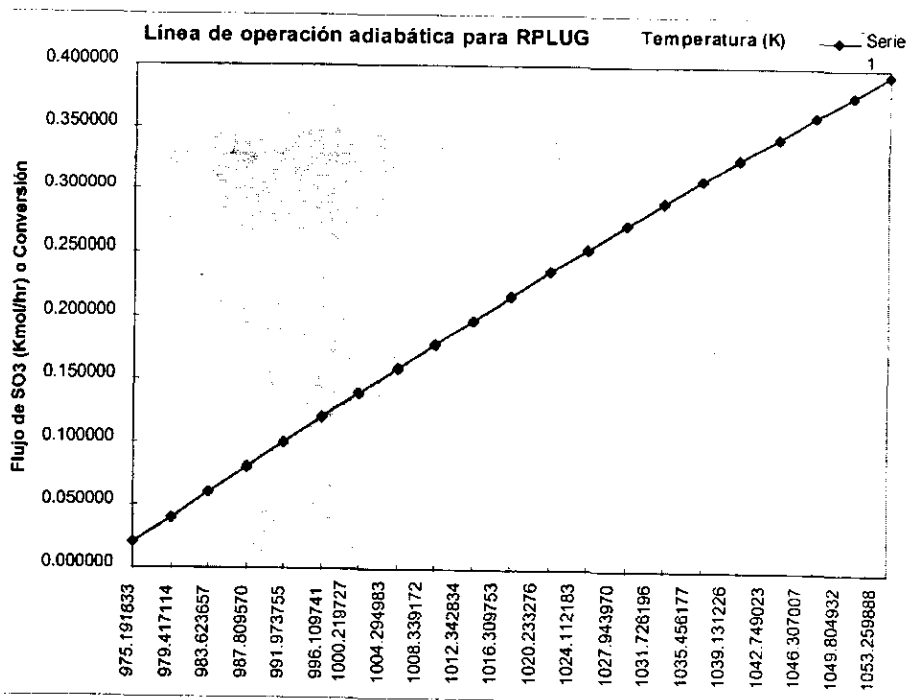


Fig. VI.5

Se observa en la gráfica anterior obtenida del simulador de procesos para el problema considerado que la dependencia entre la conversión y la temperatura para un reactor de flujo en pistón adiabático es una línea recta, es decir, el balance de energía para este tipo de reactores presenta la misma forma en los cálculos de ASPEN PLUS.

- Sensibilidad en el cambio de conversión con el cambio de volumen.

La diferencia significativa en los cálculos de volumen realizados en forma manual con respecto a los cálculos realizados por el programa simulador ASPEN PLUS puede deberse a la sensibilidad que se observa cuando, conforme aumenta la conversión, para conversiones más altas se va requiriendo un volumen menor, o mejor dicho, conforme se va acercando a la salida del reactor existe un cambio considerable en la conversión con un pequeño aumento de volumen. El intervalo de trabajo en la conversión para el cálculo teórico puede ser diferente al intervalo de trabajo del simulador, es decir, en un caso se puede estar trabajando con el rango de pendiente menos pronunciada y en el otro en el rango de pendiente más acentuada. Para poder explicar si es o no cierto que las diferencias se deben a éstos cambios es necesario comparar tanto el perfil de conversión con la posición como el perfil de velocidad del reactor para el cálculo manual y el cálculo realizado por el simulador.

El siguiente perfil de velocidades es el perfil del reactor, considerado en el ejemplo anterior.

En el intervalo en el que se está trabajando el cambio de conversiones de 0.3 a 0.4 es grande con un pequeño cambio de volumen, puesto que está relacionado con el área bajo la curva. Es decir, tenemos una sensibilidad muy grande cerca de la salida del reactor, lo que origina que, si dicha sensibilidad no fue tomada en cuenta en el Análisis Sensitivo del Simulador de Procesos, se está en posibilidades de manejar volúmenes incorrectos, o la variación en la conversión obtenida es grande con un pequeño cambio de volumen y por lo tanto, el tamaño del reactor mínimo sería difícil de determinar. Puede intentar modificarse el incremento en la longitud del reactor a fin de estar más cerca del valor correcto, y si no existe una mejoría perceptible, se deberá a la forma bajo la cual está generada la secuencia de cálculo del simulador en esta subrutina y a los factores que ya se han mencionado con anterioridad.

- Diferencia en la forma de realizar el balance de energía.

En el caso del reactor considerado, como se trata de un reactor adiabático, el balance de energía se realiza sin tomar en cuenta el calor cedido a los alrededores (en este caso, se cede calor por tratarse de una reacción exotérmica). Por lo tanto, la línea de operación adiabática es una línea recta, de pendiente conocida (Ref.1)

La realización del balance de energía del programa ASPEN PLUS puede ser diferente, lo que obliga a pensar en una causa fuerte de las diferencias obtenidas en los dos tipos de cálculos.

Gráfico del perfil del reactor RPLUG1 del esquema 1 del ejemplo de 2 reactores RPLUG adiabáticos en serie (tiempo de residencia mínimo)

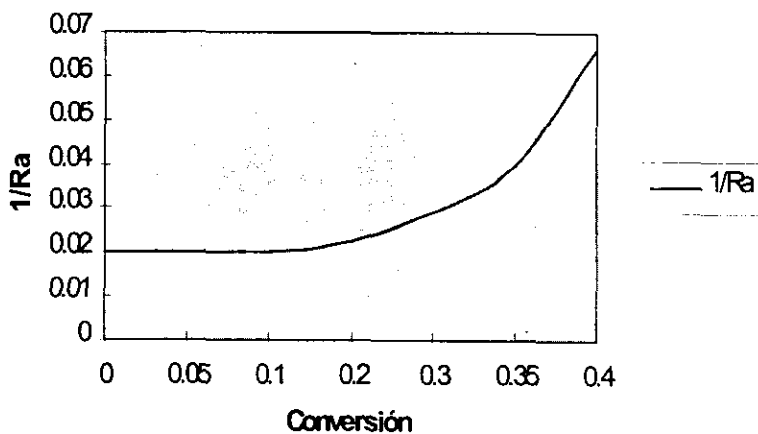


Figura VI.6

VI.2 CONCLUSIONES

Las conclusiones principales que se pueden obtener de los resultados obtenidos en base al análisis de resultados anterior son las siguientes:

1. Estudio del sistema reactivo.

Se estudiaron los sistemas reactivos con cierta facilidad ya que son sistemas conocidos reales y con cinéticas de reacción ya estudiadas anteriormente y con estequiometría sencilla, así como órdenes de reacción sencillos. Por lo tanto, además de su facilidad fueron sistemas adaptables al uso de herramientas del simulador de procesos. Los diferentes casos abordados no son los únicos, existen infinidad de combinaciones así como infinidad de intrconexiones, pero existen sólo algunas combinaciones adecuadas de realizar y resolver. Por lo tanto, el Aspen Plus permite realizar además de un análisis de Optimización para encontrar cuál es el mejor proceso, la mejor secuencia de interconexión o el mejor intervalo en una variable crítica, para así evitar complicaciones y pérdida de tiempo innecesaria.

2. Metodología de estudio utilizada.

La metodología de estudio utilizada para el empleo del simulador de procesos estuvo basada en un planteamiento teórico del cálculo de las condiciones de operación de un sistema reactivo, y posteriormente la realización de la rutina en la siguiente secuencia:

- Selección de los módulos de simulación.
- Interconexión de equipos y corrientes
- Establecimiento de las características del sistema reactivo y de las condiciones de operación y de convergencia.
- Obtención e interpretación de resultados.
- Análisis sensitivo.

En ciertos problemas nunca se puede restringir la solución o el resultado a obtener, como en el caso de flujos de los componentes a la salida. Por lo tanto, los problemas donde se desee obtener cierta composición del producto deben resolverse por medios iterativos sencillos, porponiendo valores y corriendo la simulación hasta obtener el resultado que se desea.

En la especificación de la cinética de reacción debe tenerse cuidado con las unidades que se están utilizando. Asimismo debe seleccionarse la rutina adecuada como es la de ley de potencia o en el caso de reacción-destilación la React-Dist. Esto favorecerá la obtención de resultados más adecuados y además evitará que se obtengan errores por falta de convergencia.

Un problema que involucre manejo de reactores no ideales es más complejo, pero si puede evaluarse por medio de interconexión de módulos sucesivos, la solución puede ser representada por el número de reactores ideales para el reactor correspondiente.

En este caso no se utilizaron los métodos de cálculo de reactores de equilibrio ni estequiométricos, debido a que no eran de utilidad para el objetivo de este trabajo, puesto que en este caso la solución se obtiene de la termodinámica, sin involucrar la cinética de la reacción.

3. Diferencias entre los resultados.

Las diferencias que se obtuvieron se deben principalmente a parámetros de operación del programa como el método de convergencia, el manejo de los parámetros de la ecuación cinética, en el manejo de las unidades correspondientes y en la secuencia de cálculo utilizada. Como puede observarse los resultados presentan algunas diferencias, lo que nos lleva a concluir que hay que seleccionar un conjunto de condiciones que favorezcan la obtención de resultados esperada, basándonos en consideraciones operativas y un estudio de optimización.

4. Análisis del sistema de reacción

En el caso del sistema de reacción-destilación, se necesitó un conocimiento más profundo sobre la espontaneidad de la misma a diferentes temperaturas y presiones, así como del equilibrio de fases para cada componente para desplazar al mismo hacia una separación más favorable de los productos. La adecuada especificación de la rutina, además, evitará que se obtengan errores por falta de convergencia.

ANEXOS

- 1. ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES**
- 2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS EXPERIMENTALES**
- 3. DESARROLLO DE UN PROCESO REACCION-SEPARACIÓN PARA LA
HIDRÓLISIS DEL ANHÍDRIDO ACÉTICO.**
- 4. DESARROLLO DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA ENTRE
DIÓXIDO DE AZUFRE Y AGUA PARA DAR ÁCIDO SULFÚRICO
EN UN REACTOR DE LECHO DE GOTEO, UTILIZANDO EL
ASPEN PLUS**

1. ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES

ANÁLISIS DE DOS CONVERTIDORES ADIABÁTICOS HETEROGÉNEOS PARA LA REACCIÓN EN FASE GASEOSA.

Los convertidores adiabáticos o cuasi-adiabáticos han sido ampliamente usados en los procesos de contacto.

En la siguiente figura se presenta una gráfica de conversión-temperatura en la cual la línea curva es la línea de equilibrio mostrando la máxima conversión obtenible a una temperatura dada con una alimentación del 8% de SO_2 , 92% Aire.

La línea recta AB es la línea operante para la primera etapa de un convertidor adiabático con una temperatura de entrada al convertidor de 370°C y la misma composición de alimentación.

La línea AB es dibujada a partir de la ecuación del balance de calor $T = 2.35x + 370$ usando los datos de calor específico de Hougen y Watson.

Puede verse que el máximo nivel de conversión es 84%. Para obtener conversiones más altas, los gases son entonces enfriados a 350°C y pasados a un segundo convertidor adiabático (línea operante CD paralela a AB) para dar una conversión final de 99%.

La mayor economía de catalizador puede realizarse usando más de dos etapas y por lo tanto reduciendo la temperatura por pequeños incrementos entre etapas.

2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE DATOS EXPERIMENTALES

Tabla 30. Datos experimentales de conversión, temperatura y cantidad de catalizador para un convertidor adiabático (1era. etapa)

Temp	X	W/F
370	0	0
380	0.04	0.013
390	0.08	0.0218
400	0.125	0.29
410	0.165	0.34
420	0.205	0.378
430	0.25	0.392
440	0.295	0.0418
450	0.335	0.434
460	0.38	0.0448
470	0.42	0.0458
480	0.46	0.0466
490	0.5	0.0472
500	0.55	0.0479
510	0.59	0.0484
520	0.63	0.0488
530	0.67	0.0491
540	0.72	0.0495
550	0.76	0.0498
560	0.8	0.0504
570	0.85	#####

ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL ENTRE TEMPERATURA Y CONVERSIÓN

Datos obtenidos de la regresión:

$$n=21$$

$$\sum x=15603$$

$$\sum y= 8.825$$

$$\sum x^2=11670029$$

$$\sum y^2=5.091925$$

$$\sum xy=6883.325$$

$$s_x=62.04836$$

$$s_y=0.2629946$$

$$x_{media}= 743$$

$$y_{media}= 0.42023$$

$$a=-2.7288$$

$$b=0.004238$$

$$r= 0.999945$$

-2.7288 de conversión no se puede explicar como tal.

$b= 0.004238$ de conversión fraccional se obtiene por cada grado Kelvin de temperatura que se incremente la temperatura.

$$X= 0.004238T - 2.7288$$

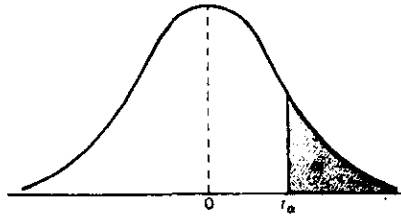
$$S_{yx}= 0.010396 \text{ Kelvin de temperatura}$$

$$1- \alpha/2 = 0.995 \quad gl= 19 \quad t \text{ para } gl= 19 \text{ y } 1- \alpha/2 = 0.995 = 2.539$$

Para una temperatura de 800 K la conversión es de 0.6616

$$P(0.6352 < Y < 0.688) = 0.99$$

Se puede asegurar con un 99% de confianza que la conversión para una temperatura de 800 K fluctuará entre 0.635 y 0.688



v	α				
	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
inf.	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576

TABLA DE LA FUNCIÓN t DE STUDENT

Intervalo al 95% de confianza para el coeficiente de regresión lineal

$$S_b = 3.746 \times 10^{-5} \text{ Conv. fraccional/ K de temperatura}$$

$$1 - \alpha/2 = 0.975$$

$$gl = 19 \quad t = 1.729$$

$$P(0.04173 < \beta_0 < 0.004302) = 0.95$$

Se puede asegurar con un 95% de confianza que la estimación de la pendiente β_0 estará entre los dos valores anteriores en conv.fracc/K de incremento de temperatura.

Prueba de linealidad con $\alpha = 10\%$

$$H_0 = \beta_0 = 0$$

$$H_1 = \beta_0 \neq 0$$

$$1 - \alpha/2 = 0.95 \quad t = 1.328$$

$$gl = 10$$

$$t_c = (0.004238 - 0) / 3.746 \times 10^{-5} = 113.134$$

Con la gráfica de la t de student se ve que rechaza H_0 \therefore si hay relación lineal

$$r = 0.999945$$

$$r^2 = 99.989\%$$

Muy buena correlación lineal

El 99.989% de la variación de la conversión fraccional con la temperatura se puede explicar por su relación lineal

El 0.011% no se puede explicar.

ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE

1. Ecuación del plano de regresión de la conversión sobre la temperatura y la cantidad de catalizador para los datos establecidos.

$$D = (\sum dx_1^2)(\sum dx_2^2) - (\sum dx_1 x_2)$$

$$b_1 = (\sum dx_2^2)(\sum dx_1 y) - (\sum dx_1 x_2)(\sum dx_2 y) / D$$

Cuando $x_2 = \text{cte.}$

$$b_2 = (\sum dx_1^2)(\sum dx_2 y) - (\sum dx_1 x_2)(\sum dx_1 y) / D$$

Cuando $x_1 = \text{cte.}$

Calcular el error estándar de regresión lineal múltiple de y sobre x_1 y x_2

$$S_{y|x_1x_2} = ((\sum dy^2 - (b_1)(\sum dx_1y) - (b_2)(\sum dx_2y)/gl)^{0.5})$$

Es la falta de ajuste de los puntos al plano

Si se mantiene x_2 constante probar si x_1 le afecta a y con $\alpha = 0.05$

$$H_0 = \beta_1 = 0$$

$$H_1 = \beta_1 \neq 0$$

$$gl = 18$$

$$1 - \alpha/2 = 0.975$$

t para 18 gl y el valor de alfa = 2.1009

$$tc = b_1/Sb_1 \quad Sb_1 = S_{y|x_1x_2} (\sum dx_1^2/D)^{0.5}$$

Es la falta de ajuste de los puntos a la pendiente de la recta en x_1 y y

Toma de decisión

Si se mantiene x_1 constante probar si x_2 le afecta a y con $\alpha = 1\%$

$$H_0 = \beta_2 = 0$$

$$H_1 = \beta_2 \neq 0$$

$$tc = b_2/Sb_2$$

$$Sb_2 = S_{y|x_1x_2} (\sum dx_2^2/D)^{0.5}$$

Si son significativas las dos pruebas anteriores estimar los coeficientes β_1 y β_2 con 90% de confianza.

$$b_1 \pm t Sb_1$$

$$b_2 \pm t Sb_2$$

Obtener los 3 coeficientes parciales de correlación lineal simple.

$$r_{yx_1} = \sum dx_1y / ((\sum dx_1^2)(\sum dy^2))^{0.5}$$

$$r_{yx_2} = \sum dx_2y / ((\sum dx_2^2)(\sum dy^2))^{0.5}$$

$$r_{yx_1x_2} = ((b_1)(\sum dx_1y) + (b_2)(\sum dx_2y) / \sum dy^2)^{0.5}$$

$$r_{x_1x_2} = \sum dx_1x_2 / ((\sum dx_1^2)(\sum dx_2^2))^{0.5}$$

La variación explicada es 100 veces r^2

D $b_1(x_2=cte)$ $b_2(x_1=cte)$ a

15498.3731 0.00575315 0.94267207 -2.39869693

Error estándar de regresión lineal múltiple de y sobre x_1 y x_2

$S_{y|x_1x_2}$

0 Es la falta de ajuste de los puntos al plano

Para $x_2=cte$

S_{b1}

0 Es la falta de ajuste de los puntos a la pendiente de la recta en x_1 y y

t_c tiende a infinito

Para $x_1=cte$

S_{b2}

0 Es la falta de ajuste de los puntos a la pendiente de la recta en x_2 y y

t_c tiende a infinito

Coefficientes parciales de correlación lineal simple

$r_{y|x_1}$

0.9999455

$r_{y|x_2}$

-0.44987517

$r_{y|x_1x_2}$

1.06263319

$r_{x_1|x_2}$

-0.70494907

ANÁLISIS DE VARIANZA DE DATOS EXPERIMENTALES

Se obtuvieron las velocidades de reacción para diferentes composiciones de alimentación y diferentes temperaturas, a fin de comparar dichas velocidades de reacción.

TRATAMIENTO	BLOQUE (TEMPERATURA °C)						
Composición	370	380	390	400	410	420	430
A	7.06	10.3	15.5	21.4	28.8	-----	-----
B	4.10	6.50	10.0	13.2	19.2	25.0	32.3
C	2.36	3.27	5.22	6.61	8.04	11.5	17.5

Tabla 31. Tabla de doble entrada para tratamientos y bloques

Con $\alpha = 1\%$

Probar si existe alguna diferencia en la velocidad de reacción utilizando diferente composición de alimentación y entre las 7 temperaturas.

Tratamiento

Ho: $\mu_A = \mu_B = \mu_C$

H1: no son iguales

Bloques

Ho: $\mu_{T1} = \mu_{T2} = \mu_{T3} = \mu_{T4} = \mu_{T5} = \mu_{T6} = \mu_{T7}$

ANOVA (Caso en bloques)

F.V.	v	S.C.	C.M.	Fc	Ft
Tratam.	2	4419.64503	2209.82251	-21.562356	4.23
Bloques	6	-1471.1205	-245.18675	2.39241125	
Error	12	-1229.8224	-102.48520		
Total	20	1718.70203			

Tabla 32. Tabla de ANOVA

F_t para grados de libertad de tratamientos = 3 y grados de libertad del error = 9

Por lo tanto, la toma de decisión nos dice que se acepta Ho \therefore por lo tanto no hay diferencia.

El hecho de no existir diferencia se debe a que a cada temperatura le corresponde un valor distinto dependiendo de la composición.

	Bloques									
Tratam	370	380	390	400	410	420	430	Σx	Σx^2	
A	7.06	10.3	15.5	21.4	28.8	-----	-----	83.06	1683.58	
B	4.1	6.5	10	13.2	19.2	25	32.3	110.3	2370.23	
C	2.36	3.27	5.22	6.61	8.04	11.5	17.5	54.5	590.344	
Σx	13.5	20.07	30.72	41.21	56.04	36.5	49.8	247.8	4644.15	
Σx^2	72.2	159.0	367.49	675.89	1262.72	757.2	1349.54	4644		

C	SCT	SCBL	SCTrat.	SCE
2925.45617	1718.70203	10180.3494	4419.64503	-1229.8224
C.M. Trat.	C.M. Bloque	C.M. Error	Fc Trat.	Fc Bloques
2209.82251	-245.1867	-102.4852	-21.562356	2.3924112

Tabla 33. Parámetros de tratamientos y bloques

ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL ENTRE LA TEMPERATURA Y LA
CONVERSIÓN PARA EL CONVERTIDOR ADIABÁTICO DE SEGUNDA
ETAPA

$$n=6$$

$$\sum x=2245$$

$$\sum y=5.385$$

$$\sum x^2=841525$$

$$\sum y^2=4.858225$$

$$\sum xy=2021.075$$

$$s_x=17.44037$$

$$s_y=0.070975$$

$$x_{media}=374.16667$$

$$y_{media}=0.8975$$

$$a=-0.6247$$

$$b=0.0040685$$

$$r=0.999728$$

$b=0.0040685$ de conversión fraccional se obtiene por cada grado Kelvin de temperatura que se incremente la temperatura

$$X=0.0040685 - 0.6247$$

S_{yx} = se considera cero

Intervalo al 95% de confianza para el coeficiente de regresión lineal.

$$S_b = 0$$

Se puede asegurar con un 95% de confianza que la estimación de la pendiente estará en un intervalo grandemente cerrado al valor calculado.

Prueba de linealidad con $\alpha=10\%$

$$H_0 = \beta_0 = 0$$

$$H_1 = \beta_0 \neq 0$$

$$1 - \alpha/2 = 0.95 \quad t = 2.1318$$

$$t_c = 0.0040685 / 0 \quad t \text{ tiende a infinito}$$

por lo tanto H_0 se acepta por lo tanto sí hay relación lineal

La variación explicada es del 99.946 %

El 99.946% de la variación de la conversión fraccional con la temperatura se puede explicar por su relación lineal

El 0.054% no se puede explicar por su relación lineal con la temperatura.

Tabla 34. Datos de temperatura, conversión y cantidad de catalizador para el convertidor de segunda etapa

Temp (C)	X	1/R	W/F
350	0.8	0.022	0
360	0.84	0.0172	0.079
370	0.88	0.0139	0.141
380	0.92	0.0118	0.192
390	0.96	0.0118	0.239
395	0.985	0.0294	#####
2245	5.385		0.651

x^2	y^2	xy
122500	0.64	280
129600	0.7056	302.4
136900	0.7744	325.6
144400	0.8464	349.6
152100	0.9216	374.4
156025	0.970225	389.075
Sumatorias		
841525	4.858225	2021.075

s_x a
 17.4403746 -0.62479
 s_y b
 0.070975 0.0040685
 x media 0.999728
 374.16667
 y media
 0.8975

ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE PARA EL CONVERTIDOR
ADIABÁTICO DE SEGUNDA ETAPA

	x_1	x_2	y		
	Temperatura	W/F	X		
	350	0	0.8		
	360	0.079	0.84		
	370	0.141	0.88		
	380	0.192	0.92		
	390	0.239	0.96		
	395	#####	0.985		
	Sumatorias				
	2245	0.651	5.385		
	x_1 media	y media	x_2 media		
	374.166	0.8975	0.1085		
x_1 cuadrada	x_1y	x_2 cuadrada	x_2y	y cuadrada	x_1x_2
122500	280	0	0	0.64	0
129600	302.4	0.006241	0.0663	0.7056	28.44
136900	325.6	0.019881	0.12408	0.7744	52.17
144400	349.6	0.036864	0.17664	0.8464	72.96
152100	374.4	0.057121	0.22944	0.9216	93.21
156025	389.075	#####	#####	0.970225	#####
	Sumatorias				
841525	2021.075	0.120107	0.59646	4.858225	246.78
$n(x_1 \text{ media})^2$	$n(x_1 \text{ media}) \cdot y$	$n(x_2 \text{ media})^2$	$n(x_2 \text{ media}) \cdot y$	$n(y \text{ media})^2$	$n(x_1 \text{ media})(x_2 \text{ media})$
840001.17	2014.88	0.070633	0.58427	4.83303	243.582
	Sumatoria de las diferencias				
1523.827	6.195	0.049735	0.01225	0.025195	3.198

Tabla 35. Datos para análisis de correlación múltiple

D b2 Ecuación del plano
 65.5603 -0.01746 $X = -0.63545 + 0.00410206T - 0.01746W/F$
 b1 a S_{yx1x2} Variación natural del estimador Correlación total
 múltiple
 0.00410206 -0.63545 0 S_{b1} 0
 $ryx1x2$
 S_{b2} 0 1
 Correlación lineal simple entre y y x1 Correlación
 lineal simple entre x1 y x2
 $ryx1$ $rx1x2$
 0.999807 0.368319
 Correlación lineal simple entre y y x2
 $ryx2$
 0.697285

Datos experimentales de la distribución óptima			
Temperatura	Conv. fracc.	1/R	W/F
560	0	##### #	0
560	0.8	0.0123	0.0098
540	0.85	0.0199	0.0106
520	0.89	0.0386	0.0118
500	0.82	0.0752	0.0135
480	0.94	0.134	0.0156
460	0.955	0.28	0.0187
440	0.97	0.535	0.0248
420	0.98	1.27	0.0338
400	0.99	4.54	0.0628

Tabla 36. Datos experimentales de temperatura, conversión y velocidad de reacción

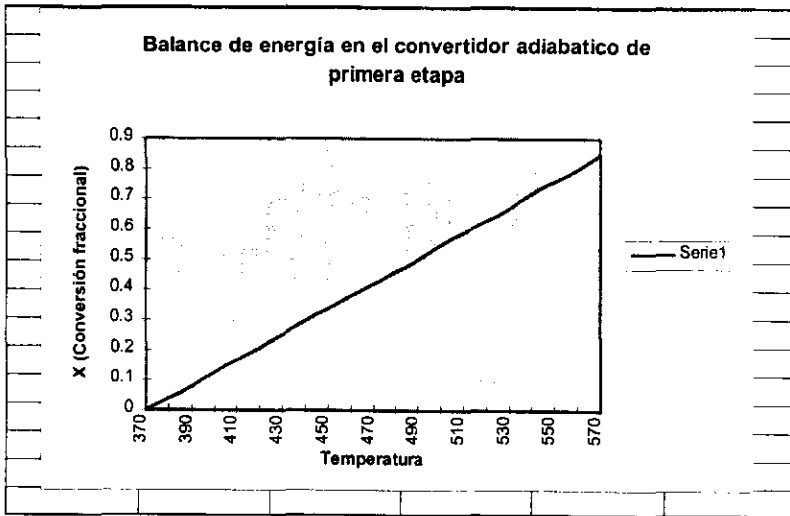


Figura VI.6

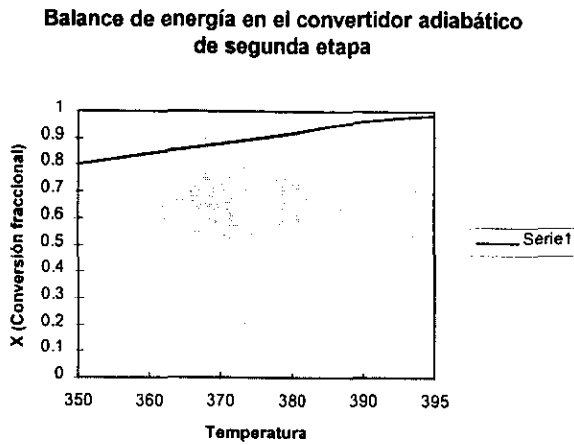
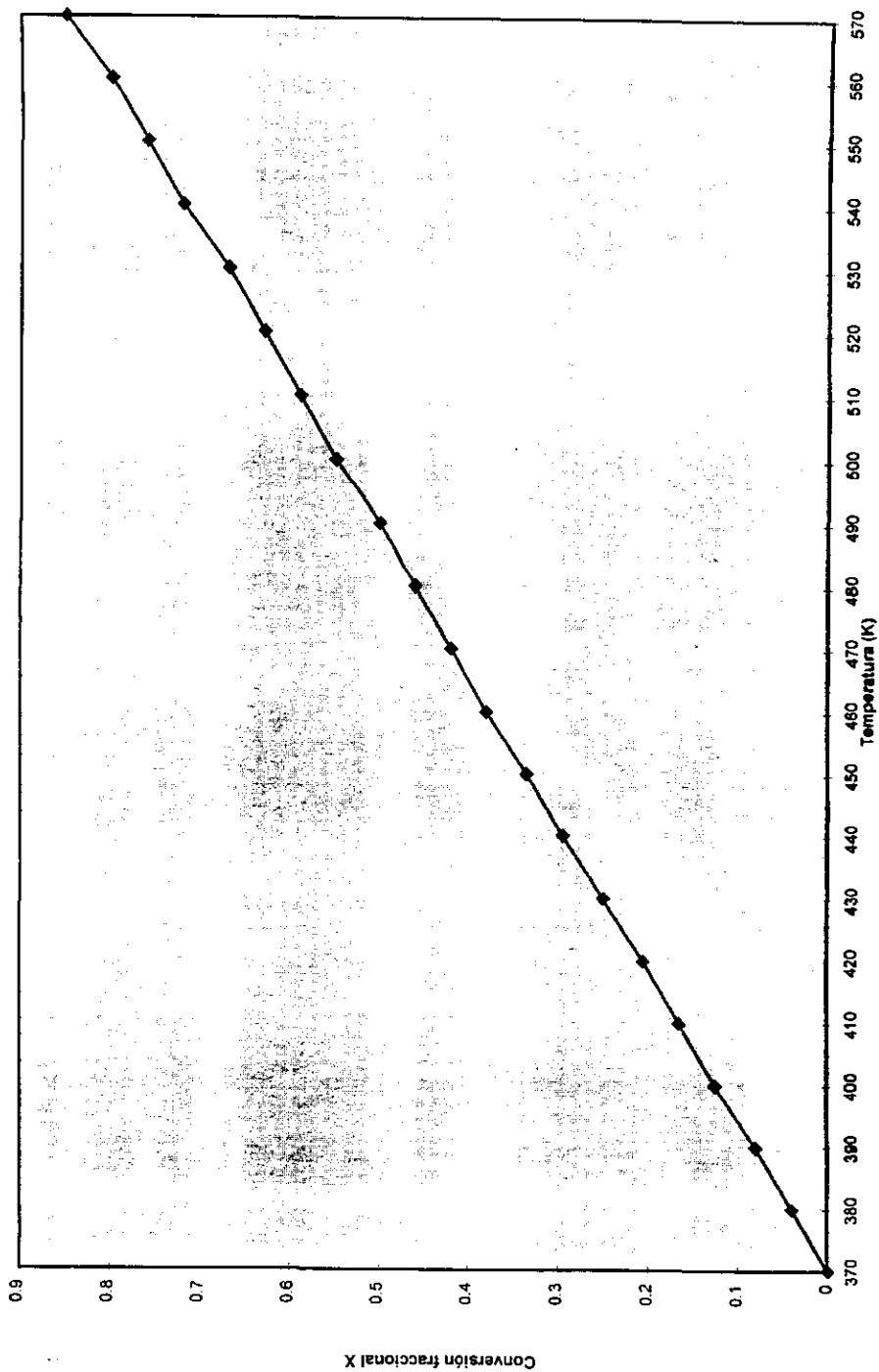
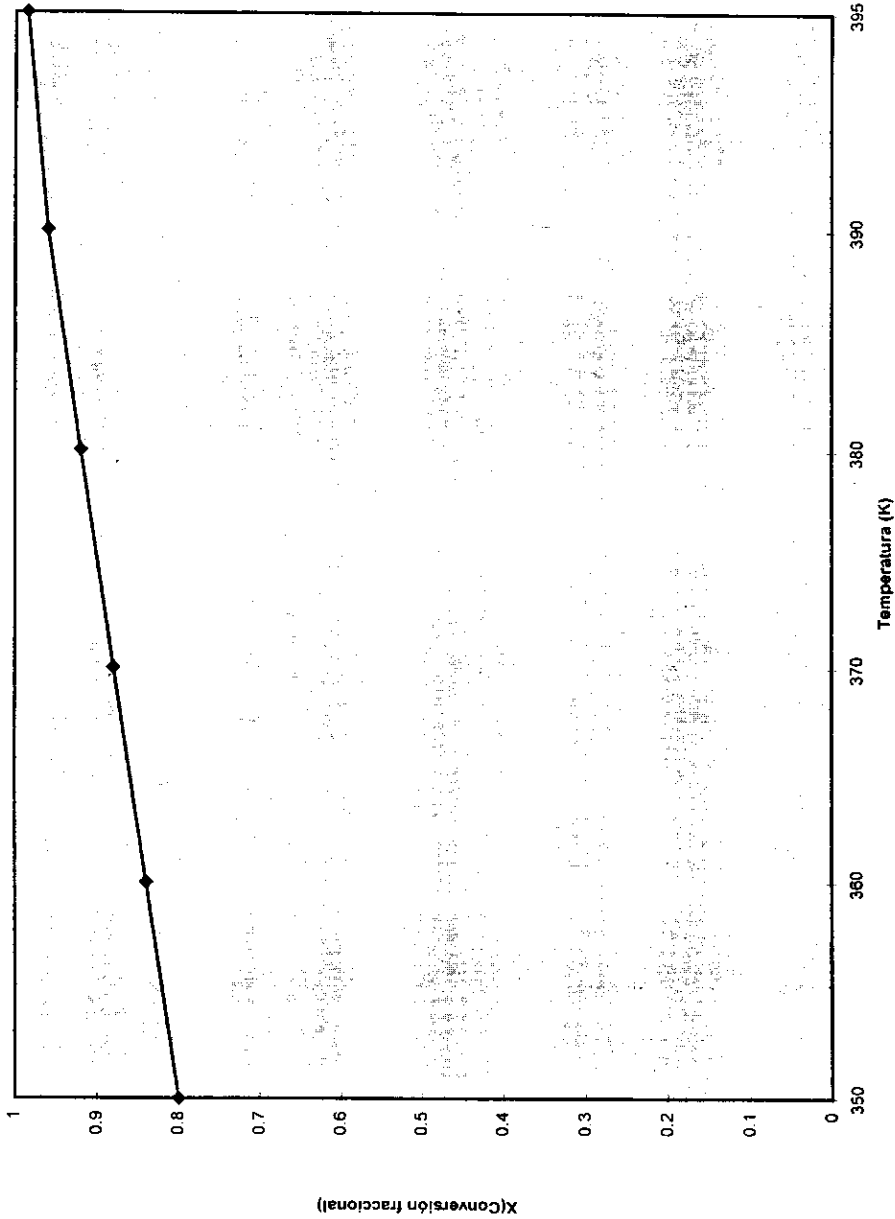


Fig. VI.7

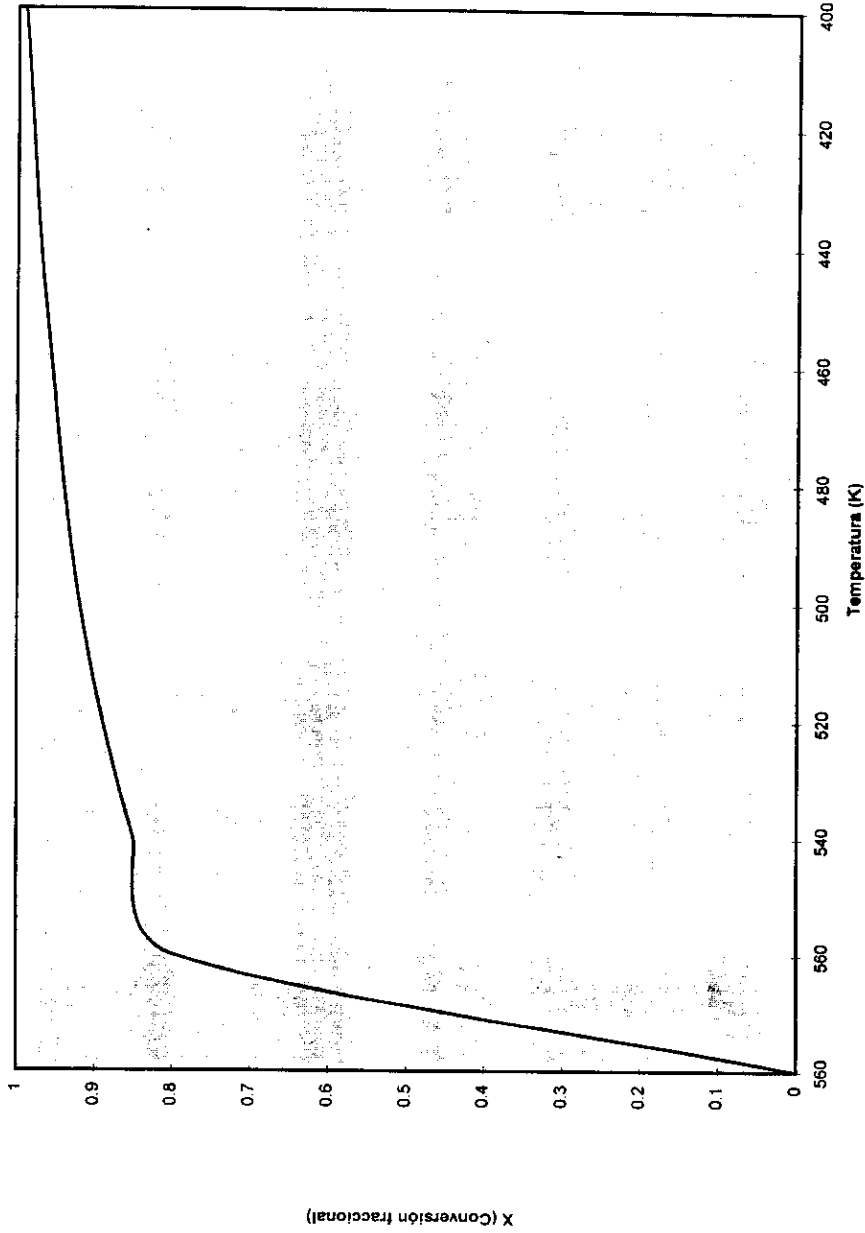
Perfil de temperatura en el convertidor adiabático de primera etapa



Perfil de temperaturas en el convertidor adiabático de segunda etapa



Perfil de la distribución óptima



3. DESARROLLO DE UN PROCESO CONSISTENTE EN UNA UNIDAD DE REACCIÓN-SEPARACIÓN PARA LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL ANHÍDRIDO ACÉTICO

Anhídrido acético es hidrolizado en tres reactores de tanque agitado operados en serie. La alimentación fluye al primer reactor ($V=1$ lt) a una velocidad de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$. El segundo y tercer reactores tienen volúmenes de 2 y 1.5 lt, respectivamente. La temperatura es de 40°C y la alimentación entra a 25°C . Calcular la fracción hidrolizada en el efluente desde el tercer reactor.

Datos cinéticos

A 25°C la constante de velocidad de reacción de primer orden irreversible es 0.158 min^{-1}

A 10°C es 0.0567 min^{-1}

A 40°C es 0.380 min^{-1}

Realizando un análisis de regresión lineal tenemos la siguiente ecuación:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Las constantes de la ecuación anterior son:

$$\ln A = 16.9755$$

$$A = 2.357 \times 10^7$$

$$E_a = 11156.007 \text{ cal/mol}$$

$$\text{o } 46693.467 \text{ J/mol}$$

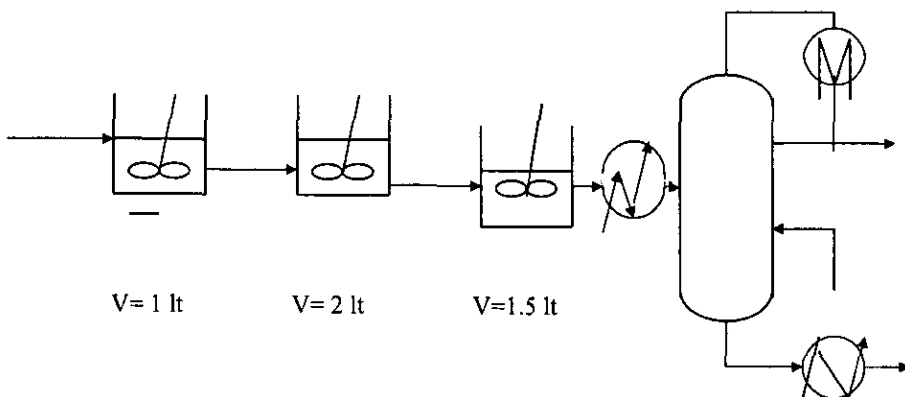
La reacción se lleva a cabo en tres reactores de tanque agitado isotérmicos operando a 40°C

La concentración de anhídrido acético es de 1 M y la cantidad de agua es de 20 Kmol/hr

Los volúmenes de las unidades son 1, 2 y 1.5 lt, respectivamente.

La temperatura de alimentación es de 25°C

Posteriormente entrará el efluente de la sección de reacción a una columna de 3 etapas que operará a las siguientes condiciones:



Utilizando la ecuación del balance de materia para los reactores en cuestión se determinaron las conversiones intermedias o porcentajes de hidrolización como respectivamente.

El separador opera a 122°C y 14.7 lb/pulg^2 .

En base a estos datos es preciso encontrar la fracción mol de ácido acético en el vapor, para determinar el número de unidades que se requieren para lograr una buena separación de los componentes, y asimismo debe utilizarse el módulo más conveniente para realizar dicha separación.

4. DESARROLLO DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA ENTRE DIÓXIDO DE AZUFRE Y AGUA PARA DAR ÁCIDO SULFÚRICO EN UN REACTOR DE LECHO DE GOTEO, UTILIZANDO EL ASPEN PLUS

Como se mencionó en el apartado de las reacciones heterogéneas, deben tomarse en cuenta los factores de la complejidad de la ecuación cinética y los modelos de contacto en los sistemas de dos fases para el diseño de los reactores para un fin determinado.

La complejidad de la ecuación cinética para reacciones gas-sólido ya se ha estudiado anteriormente (ver capítulo 1).

Hay muchas maneras de poner dos fases en contacto, y para cada una se tendrá una sola ecuación de diseño. Si también se especifica la ecuación cinética para el sistema heterogéneo considerado, sus peculiaridades también habrán de incorporarse a la ecuación de diseño. En consecuencia, la ecuación de diseño se deduce para satisfacer la expresión cinética y el modelo de contacto.

El sistema que se analiza a continuación es una reacción fluido-fluido que interactúa con el catalizador sólido.

Para seleccionar un aparato de contacto se ha de saber si se necesita un valor grande de superficie o de volumen de la fase líquida, lo que requiere el conocimiento del régimen cinético. Otro factor a considerar es el grado de separación del componente A de la corriente gaseosa. El conocimiento de estos factores determinará el tipo de dispositivo de contacto a utilizar, y si se ha de operar en múltiples etapas o en torres.

Para el diseño de la unidad más adecuada a utilizar se diseña en base al flujo de las fases; dependiendo del tipo de reactor ideal que más se acerque a la operación real (flujo en pistón o mezcla completa), así como una combinación de los mismos; utilizando algunas de las formas más sencillas de las ecuaciones de velocidad; pudiendo extenderse estos métodos a otras formas de las ecuaciones de velocidad, cuando sea necesario.

Para el transporte de materia con reacción química las ecuaciones de velocidad deben englobar las concentraciones de los reactivos. Por lo tanto, el

balance de materia ha de relacionar las concentraciones de ambos reactivos entre sí en cualquier punto de la torre.

Para el caso que se va a analizar la circulación de fluidos favorece la utilización de un lecho fijo y se aproxima al reactor de flujo en pistón.

CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTORES PARA REACCIONES FLUIDO-FLUIDO, CATALIZADAS POR SÓLIDOS.

Cuando uno de los reactivos de las reacciones catalíticas líquido-sólido es un gas, surge una modificación importante en los reactores de lecho fijo. Para la operación de la modificación se prepara una lechada de partículas catalíticas sólidas a través de la cual se burbujea el gas. Estos sistemas gas-líquido-sólido involucran varias etapas físicas y de hecho, la resistencia a la difusión del gas disuelto hacia la partícula catalítica, suele ser importante.

La transferencia de reactivo del fluido global a la superficie externa de la partícula catalítica requiere de una fuerza impulsora, que es en este caso la diferencia de concentraciones. El hecho de que esta diferencia de concentraciones entre el fluido global y la superficie de la partícula sea significativa o despreciable, depende de coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie, y de la constante de velocidad para la reacción catalítica.

Reactores de lecho fijo

Cuando un fluido fluye a través de un lecho de granulos catalíticos, habrá regiones cerca de la superficie del sólido en las que la velocidad será baja. En esta región, las transferencias de masa y de energía entre el fluido global y la superficie de los granulos serán, en forma primordial por conducción. A mayores distancias de la superficie, el efecto dominante será de convección. La complejidad de las trayectorias de flujo alrededor de un granulo individual suspendido en una corriente de fluido es considerable. Las velocidades de transporte se definen por lo general en términos de un coeficiente promedio de transferencia de calor o de masa. Se supone que este coeficiente es el mismo para cualquier partícula (en las mismas condiciones) en el lecho. Puede suponerse que el coeficiente promedio puede aplicarse a toda la superficie del granulo. Con estas suposiciones es posible usar un solo valor del coeficiente de transferencia de calor o de masa, para describir las

velocidades de transferencia entre el fluido global y la superficie de los gránulos en un reactor de lecho fijo.

El efecto de las resistencias externas sobre la velocidad puede ser importante en dos diferentes formas. En el diseño de reactores se suponen que se conocen tanto la velocidad en la superficie como la temperatura y la concentración del fluido global. Con esto se calcula la velocidad total mediante la resolución simultánea de las ecuaciones para la velocidad de reacción y la transferencia de masa y energía, y en el proceso se eliminan las concentraciones desconocidas en la superficie del gránulo catalítico. Si todas las ecuaciones son lineales con respecto a las concentraciones superficiales y las temperaturas, es posible resolverlas analíticamente.

Si algunas ecuaciones no son lineales, es necesario resolverlas por medios numéricos.

El otro procedimiento para estudiar los efectos de las resistencias externas sobre la velocidad, es por medio de interpretaciones de datos experimentales de velocidad medidos en un reactor de lecho fijo. Así, la velocidad total se obtiene directamente de las mediciones experimentales. La velocidad total puede usarse en las ecuaciones de transferencia de masa y energía, para determinar las concentraciones y la temperatura en la superficie del gránulo catalítico.

Para una reacción irreversible general sobre un catalizador sólido de orden n , en estado estable, la velocidad, expresada por unidad de masa de catalizador, puede describirse bien en términos de la velocidad de difusión del gas global a la superficie, o en términos de la velocidad en la superficie. (Ref. 3).

La gráfica para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa se encuentra en la referencia 3.

Un lecho fijo de gránulos catalíticos con flujos de gas y de líquido recibe el nombre de reactor de lecho percolador. Estos reactores están limitados generalmente a sistemas con componentes muy volátiles.

Las reacciones de oxidación pueden llevarse a cabo con un flujo descendente sobre un lecho de partículas catalíticas, haciendo pasar simultáneamente por el lecho una corriente de oxígeno o aire en forma ascendente o descendente.

El líquido empapa los gránulos y fluye en capas delgadas de gránulo a gránulo, y el gas fluye a través de los espacios vacíos que quedan.

El gas se debe disolver primero en el fluido, para después difundirse a través de la capa líquida y llegar a la superficie del gránulo. Parece ser que las resistencias a la difusión son mayores que para los reactores catalíticos gas-sólido, debido a la película de líquido que rodea a los gránulos. Además, la ventaja de usar gránulos porosos puede verse considerablemente reducida, pues es posible que los poros se llenen de líquido y ofrezcan una mayor resistencia a la difusión. El flujo de gas puede inducir una considerable convección en las capas líquidas. Esto puede reducir en forma efectiva la resistencia a la transferencia de masa en el líquido.

A continuación se presentan las características de la operación de un reactor de lecho de goteo como modificación del reactor de lecho fijo.

Antecedentes

La reacción que se consideró en el presente trabajo como tema fundamental, fue la reacción homogénea y la heterogénea de oxidación del dióxido de azufre en varios tipos de reactores ideales. En cada uno de ellos, el comportamiento de los reactivos a productos era parcial o totalmente conocido, ya sea en forma teórica o en forma de modelo según los parámetros del programa ASPEN PLUS, sin considerar, además, la transferencia de fase, puesto que existía solamente una fase, en la cual, en proporción conocida, se encontraban el reactivo limitante y el reactivo de mayor cantidad, así como inertes. En este caso, se abordará la reacción heterogénea, considerando dos fases, puesto que el producto final no es propiamente el trióxido de azufre, el cual es materia prima para la elaboración del ácido sulfúrico a nivel industrial, sino que, partiendo de los mismos reactivos y utilizando agua como fase de transporte del producto la formación del producto se lleva a cabo en un solo sistema.

A continuación se presentará el modelo de reactor en forma teórica y el equipo a utilizar. Posteriormente se utilizarán los datos experimentales para simular una operación con el equipo correspondiente y se determinarán los resultados ofrecidos por el simulador de procesos ASPEN PLUS.

Introducción

Los reactores de lecho empacado son reactores catalíticos de lecho fijo en los cuales el líquido y el gas fluyen concurrentemente hacia la parte inferior. Son usados para llevar a cabo una variedad de reacciones de fase múltiple tales como hidrogenación y oxidación, en las cuales el reactivo gaseoso es ligeramente soluble en la fase líquida. La fuente primaria de dificultad en el desarrollo del modelo de reactor de lecho empacado es la naturaleza compleja del flujo gas-líquido en el lecho.

Varios modelos han sido propuestos en la literatura para predecir la operación de reactores de lecho empacado. En estudios anteriores, los efectos del transporte de masa fueron despreciados, y las fases líquida y gaseosa fueron tratadas como una fase homogénea simple (modelos pseudohomogéneos). Las partículas de catalizador se supusieron como parcialmente humedecidas, y la reacción se supuso que ocurría solamente en las zonas húmedas del lecho a fin de tener una relación simple entre la velocidad de reacción aparente y la cantidad de contacto entre líquido y sólido. La velocidad aparente fue supuesta proporcional al retraso de líquido y la fracción de la superficie cubierta del catalizador con el flujo de líquido, conocida como la eficiencia de mojado. Estos modelos pseudohomogéneos son capaces de predecir el comportamiento de reactores de lecho empacado para las reacciones con el reactivo limitante líquido tales como hidrodesulfuración de destilados pesados, hidrogenación de aceites hidrotratados y descomposición de peróxido de hidrógeno sobre carbón activado.

Sin embargo, cuando el reactivo limitante está presente en la fase gaseosa, un mínimo en la velocidad de reacción fue observado para la hidrogenación del α -metilestireno y la oxidación del dióxido de azufre. Los modelos pseudohomogéneos fallan para predecir la tendencia de la velocidad de reacción observada. Se han propuesto modelos heterogéneos tomando en cuenta la resistencia externa a la transferencia de masa para explicar el mínimo en la velocidad de reacción. En estos modelos, tanto las zonas húmedas como las secas de las partículas de catalizador se supuso contribuyen a la velocidad de reacción. El reactivo gaseoso debe comprender ambas resistencias a la transferencia de masa debido a que la película

de líquido que fluye alcanza la pastilla húmeda de catalizador, mientras que sobre la superficie no humedecida, el reactivo gaseoso está en contacto directo con el líquido en los poros.

Los modelos recientes de velocidades de reacción en reactores de lecho empacado están basados sobre la suposición de que las partículas de catalizador están parcialmente humedecidas con el flujo de líquido.

Modelo de reactor

Se considera el lecho hecho de partículas esféricas de tamaño uniforme, *empacado en un arreglo cúbico*. El lecho puede estar visualizado como hileras idénticas, con partículas vecinas tocando en sus ecuadores. Con uniforme distribución de líquido en la entrada, cada hilera de esferas recibe una cantidad igual de líquido. Ya que las hileras son idénticas en naturaleza, puede suponerse que el flujo no tiene lugar entre las hileras. En tal empaquetamiento, cada partícula están en contacto con seis de otras partículas - una en cada punta y otra en el fondo de la partícula y cuatro a lo largo de su ecuador.

Las velocidades de transferencia de masa y de reacción para una hilera pueden estimarse a partir de las velocidades de las esferas individuales. Se han obtenido ecuaciones para determinar las velocidades de transferencia de masa y de reacción para una hilera de partículas de catalizador con flujo.

Flujo en la película de líquido

Primero se considera que no hay anillos pendulares medios, es decir *partículas de catalizador divididas a la mitad*. Después, el efecto de los anillos pendulares medios sobre el flujo en la película se toman en cuenta.

Se hicieron las siguientes suposiciones :

- (a) El flujo en la película de líquido es estable, completamente desarrollado, laminar y libre de ondas.
- (b) La componente de velocidad perpendicular a la superficie de la partícula es despreciable.
- (c) El gas ejerce arrastre despreciable sobre la interfase gas líquido.
- (d) El espesor de la película es mucho más pequeño en comparación al radio de la partícula.

El espesor de la película, δ , puede mostrarse que es

$$\delta = \left[3\mu Q / 2\pi R \rho \sin^2 \theta \right]$$

donde Q es la velocidad de flujo de líquido por hilera y R es el radio de la partícula.

Transferencia de masa

El reactivo gaseoso se difunde a través de la película de líquido para alcanzar la superficie de catalizador. Su perfil de concentración y la velocidad de transferencia a través de la película pueden obtenerse resolviendo las ecuaciones de balance de masa diferenciales con condiciones de frontera apropiadas.

Para lo anterior se considera que el equilibrio prevalece en la interfase gas-líquido, por lo tanto la concentración en esa parte es la concentración de equilibrio, $C = C^*$ en $x=0$.

Asimismo se considera que la corriente de líquido de entrada tiene una concentración uniforme de reactivo gaseoso disuelto, por lo tanto se tiene :

$$C = C_i$$

Considerando la forma de un anillo pendular, se considera su velocidad de reacción en función del reactivo gaseoso de la siguiente forma :

$$r_{pr} = A_m k_s C_o$$

$$A_m = 2\pi R^2 (1 - \cos \beta)$$

$$\text{y } k_s = R k_v \eta / 3$$

Esta constante es la constante de velocidad aparente, la cual se obtuvo a partir de la constante intrínseca de velocidad de reacción, corregida por factores geométricos.

Velocidad global de reacción

La velocidad global de reacción se obtuvo a partir de las velocidades de reacción de esferas individuales. Para cualquier esfera en el string, la velocidad de reacción es la suma de las velocidades de reacción en las diferentes zonas consideradas del arreglo.

Por lo tanto la velocidad de reacción global es

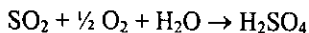
$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N r_i}{NV_p}$$

donde N es el número total de partículas en un string y V_p es el volumen de una partícula.

Método de solución

Los perfiles de concentración en las regiones de la película fueron obtenidas resolviendo la ecuación diferencia de segundo orden con las condiciones de frontera apropiadas iniciales y finales usando un esquema explícito diferencial. La integración numérica se usó para obtener las velocidades de reacción y las concentraciones promedio de salida de la película de líquido de regiones diferentes. Las concentraciones de líquido de salida y las velocidades de reacción se obtuvieron a partir de las ecuaciones correspondientes.

La reacción general seleccionada es



como la reacción de prueba por las siguientes razones. Primero, la cinética de reacción ya había sido estudiada y es de primer orden en el oxígeno y de orden cero en agua y dióxido de azufre. Segundo, la reacción ocurre a temperatura ambiente y presión atmosférica. Finalmente, la determinación analítica de ácido sulfúrico por método titulométrico es simple y precisa.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes :

Condiciones de operación para los estudios de velocidad de reacción	
Temperatura	25°C
Presión	1 atm
Fase líquida	agua desionizada
Velocidad superficial	1.0-8.0 mm/s
Fase gas	mezcla de aire y SO ₂
Flujo de aire	.62 cm ³ /s
Velocidad de flujo de SO ₂	8 cm ³ /s
Y _{so2}	0.017
Y _{o2}	0.206
Y _{N2}	0.777
Fase sólida	carbón activado granular
diámetro de la partícula	1.89 mm
Dimensiones del reactor	6 x 8 x 21 cm ³
Porosidad del lecho	0.36

Tabla 37 . Condiciones de operación

En el siguiente diagrama se muestra el montaje experimental. El lecho consiste de un distribuidor de líquido, una sección empacada y un separador gas-líquido. El lecho fue rectangular en su sección transversal con dimensiones de 6 x 8 cm. La altura de la sección empacada fue de 20 cm. Para distribuir el líquido uniformemente sobre el lecho se usaron 99 tubos capilares de acero inoxidable de 7.0 cm de longitud y 0.1 cm de diámetro interno, Para introducir el líquido a través de un punto de entrada, un tubo de acero inoxidable de 0.4 cm de diámetro interno fue empleado en lugar de los tubos capilares.

Dos diferentes procedimientos de arranque fueron empleados. En el primero, agua desionizada se introdujo en un lecho de carbón activado seco a un bajo flujo y el flujo se iba incrementando a la velocidad deseada. Entonces el flujo de gas se estableció a la velocidad deseada. En el otro procedimiento, agua desionizada fue introducida a una baja velocidad y el lecho fue llenado con agua cerrando las salidas. Una vez que el nivel de agua alcanzó la punto del empaque, el velocidad de flujo de agua fue establecida a un valor deseado y las salidas se fue abriendo gradualmente a fin de drenar el exceso de agua mientras de mantenía el flujo de

líquido a la velocidad deseada. Entonces el flujo de gas fue iniciado. El estado del lecho, así arrancado es referido como lecho premojado. Los experimentos fueron llevados a cabo usando tan agua insaturada como presaturada con aire.

Análisis de datos

Las velocidades de reacción fueron estimadas usando constantes de velocidad intrínseca, difusividades, ángulo de llenado y espesor fraccional de mezclado. La siguiente tabla presenta los valores de los parámetros usados en los cálculos.

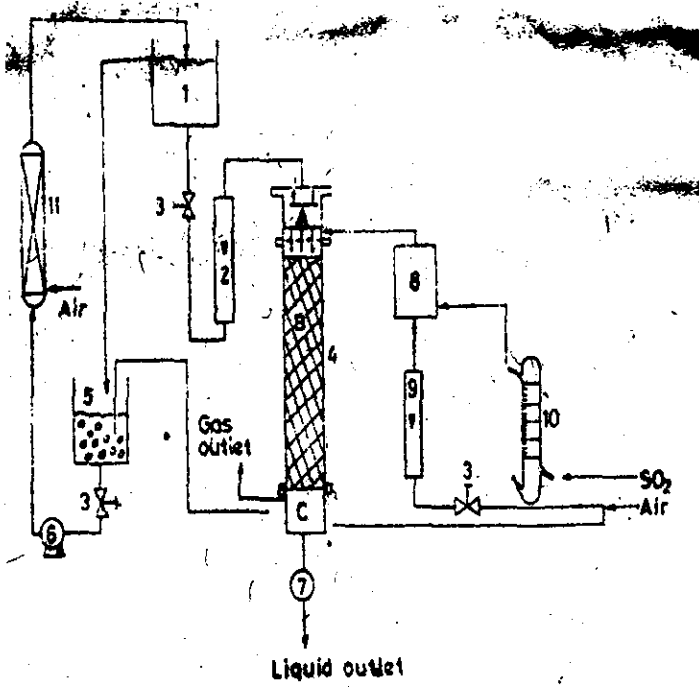
Parámetro	Valor
D	2.6×10^{-3} cm/s
R	0.095 cm
C*	2.56×10^{-7} (g mol)/cm ³
μ	1×10^{-2} g/cm s
ρ	1.0 g/cm ³
N	110
β	30°
g	981 cm/s ²
ηk_v	0.18 1/s
ϵ_b	0.36

Tabla 38. Parámetros para la simulación

Debido a que el estudio anterior se hizo en forma experimental para determinar la velocidad de reacción solamente en base a diferentes flujos de líquido, es necesario utilizar como base los datos ya propuestos para simular esta operación. A partir de los datos conocidos y variando algunos parámetros es posible determinar la cantidad de producto que pudiera obtenerse en una unidad más grande con diferentes cantidades de líquido pero con una cinética ya conocida.

En forma teórica, con las siguientes gráficas, puede escogerse una cantidad de líquido y una condición del lecho para determinar la velocidad de reacción correspondiente y con ello determinar las dimensiones del lecho en forma estimada.

DIAGRAMA DE FLUJO



Ejemplo teórico :

Se desea llevar a cabo la reacción de oxidación del dióxido de azufre para dar ácido sulfúrico, según la reacción anterior en fase líquida.

Los datos de velocidad de reacción de acuerdo a estudios realizados en lechos de goteo (lecho fijo) con carbón activado como catalizador se presentan en la siguiente gráfica :

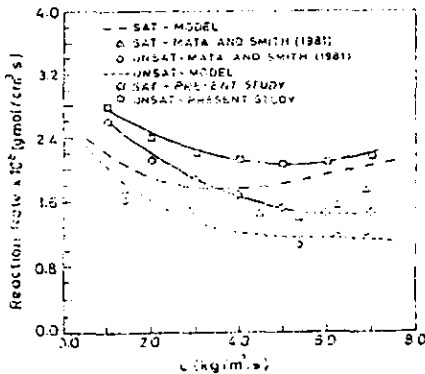


Figure 9. Estimated reaction rate vs liquid velocity for oxidation of sulfur dioxide.

FIG. VI.8

Las condiciones de alimentación son las siguientes :

Temperatura = 25°C

Presión = 1 atm

Composición de la fase gaseosa :

$y_{xO_2} = 0.017$

$y_{N_2} = 0.777$

$y_{O_2} = 0.206$

11.924 mol/hr de mezcla reactiva entran

El líquido entrante es agua desionizada. La fase sólida es carbón activado granular. El diámetro de partícula es de 1.89 mm y la porosidad del lecho es de 0.36.

Utilizando una columna con distribuidor de líquido y un arreglo como el mostrado en el diagrama de flujo anterior , determinar :

Presión parcial del reactivo limitante en el gas, para una masa-velocidad de agua de 6.0 kg/m²s en el dispositivo experimental del diagrama.

Los datos de la experimentación son los dados en la tabla anterior.

Considerando el reactor como un reactor de lecho fijo la ecuación para la determinación de la presión parcial de salida es :

$$h = G/\pi \int_{P_{A_i}}^{P_{A_f}} dp_A / Ra \quad a = L/bC_T \int_{C_{B_e}}^{C_{B_f}} dC_B / Ra \quad a$$

G= caudal molar ascendente de inertes en la fase gaseosa por unidad de área de sección normal de torre en moles /cm² s.

La presión total es

$$Ra = 3.15 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

$$G = 5.361 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

$$a = 48/1008 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

La presión parcial a la salida es 0.0164 atm

Como puede observarse se consideró constante la velocidad de reacción, debido a que existe mezclado perfecto en la dirección axial y en la radial, asimismo, el reactor operó como reactor diferencial y como puede verse en la siguiente figura, la velocidad de reacción alcanzó un valor constante cuando se alcanzó el régimen estacionario. Por lo tanto esta consideración es aceptable.

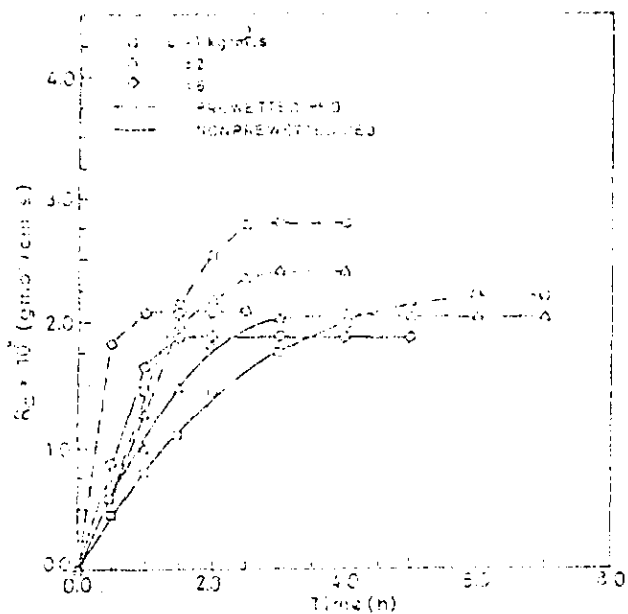


Figure VI.9

RESOLUCIÓN DEL EJEMPLO UTILIZANDO EL SIMULADOR DE
PROCESOS ASPEN PLUS.

Los parámetros necesarios para la rutina del simulador son los siguientes :

1. Insertar equipos e interconectarlos.
2. Pasar a la selección de las propiedades : Escoger IDEAL

3. No. y nombre de los componentes :

Bióxido de azufre	SO ₂
Oxígeno	O ₂
Nitrógeno	N ₂
Agua	H ₂ O

4. Corriente de alimentación :

Corriente 1

Flujo molar total : 11.924 mol/h

Temperatura : 25°C

Presión : 1 atm

Fracciones mol :

Bióxido de azufre : 0.017

Oxígeno : 0.206

Nitrógeno : 0.777

Fase : Vapor

Corriente 2

Flujo total : 5760 mol/h

Componente : Agua desionizada

Presión : 1 atm

Temperatura : 25°C

Fase : Líquida

4. Parámetros de los equipos :

Torre de goteo (Reactor de lecho fijo) :

Área transversal = $6 \times 8 \text{ cm}^2$

Altura = 21 cm

Tanque 1 :

Tiempo de residencia = 15 minutos

Flujo de líquido = $6.0 \text{ kg/m}^2\text{s}$

Volumen total real = 30 L

Tanque 5

Presión : 1.43 atm (Presión de agua saturada con aire)

Densidad : 997.43 kg/m^3

Tiempo de residencia = 15 minutos

Flujo total = $6.0 \text{ Kg/m}^2\text{s}$

Volumen total real = 30 L

La torre de absorción usará como empaque anillos Pall

Bomba para el agua :

Flujo : 103.7 kg/h

Presión en la succión : 1.43 atm

Presión en la descarga : 4 atm

Con estos datos se puede realizar la rutina del ASPEN PLUS para obtener las concentraciones y las presiones de gas a la salida después de que se ha llevado a cabo la reacción correspondiente.

REFERENCIAS

1. Levenspiel, Octave. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Editorial Reverté. 1996. De la segunda edición en Inglés.
2. Levenspiel, Octave. El omnilibro de los reactores químicos. Editorial Reverté. 1986.
3. Smith, J. Ingeniería de la Cinética Química. Cuarta Edición. 1985. Edit. Mc Graw-Hill.
4. Jones, R.W. Chem. Eng. Progr., 47,46 (1951)
5. R. Aris. Análisis de Reactores. Edit. Alhambra 1973.
6. Carberry, James J & Varma, Arvind. Chemical Reactor and Reactor Engineering. Edit. Dekker. 1987. Volumen 26
7. Froment & Bischoff. Second Edition. Chemical Reactor Analysis and Design. Edit. Wiley & Sons.
8. Manual del Usuario del Programa ASPEN PLUS Ver. 9.1
9. P.H. Calderbank. Contact-Process Converter Design. University of Toronto, Toronto, Canada. Chemical Engineering Progress. Vol. 49, No.11
10. Hans Livbjerg y John Villadsen. Kinetics and effectiveness factor for SO_2 oxidation on an industrial vanadium catalyst. Institutet for Kemiteknik, Danmarks tekniske Højskole, Lyngby, Denmark. Chemical Engineering Science, 1972, Vol. 27 pp.21-38
11. Gilbert F. Froment & Bischoff
Second Edition
Chemical Reactor Analysis and Design
Edit. Wiley and Sons.
1990
12. Potnuru V. Ravindra, D. Prahlada Rao and Musti S. Rao. A Model for the Oxidation of Sulfur Dioxide in a Trickle-Bed Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, pp. 5125-5132