

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODELO MATEMATICO DE UN REACTOR DE SINTESIS DE
AMONIACO

BAZUA RUEDA ENRIQUE RODOLFO
HERNANDEZ CASTAÑOS DIEGO BRICIO

INGENIEROS QUIMICOS

1969



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

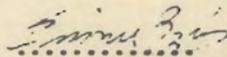
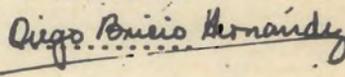
PRESIDENTE: I.Q. RAUL MEYER STOFFEL
VOCAL: I.Q. MIGUEL A. VARGAS DIAZ
SECRETARIO: I.Q. CARLOS H. MENA BRITO
1er. SUPLENTE: I.Q. GERMAN GLEASON ALVITE
2o. SUPLENTE: I.Q. JULIO LARA HIDALGO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: OFICINA DE MECANIZACION
Y COMPUTACION. PEMEX.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMAS DE LOS SUSTENTANTES:

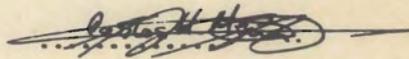
BAZUA RUEDA ENRIQUE RODOLFO

HERNANDEZ CASTAÑOS DIEGO BRICIO


.....

.....

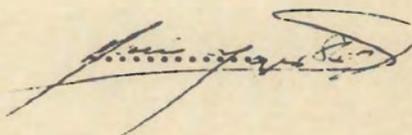
NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

CARLOS H. MENA BRITO FLORES


.....

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUPERVISOR TECNICO:

RAUL MEYER STOFFEL


.....

MODELO MATEMATICO DE UN REACTOR DE SINTESIS DE AMONIACO

1. Introducción
2. Planteamiento del modelo matemático.
 - 2.1 Descripción del reactor.
 - 2.2 Modelo fenomenológico.
 - 2.3 Modelo matemático.
 - 2.3.1 Balances de materia.
 - 2.3.2 Balances de energía.
 - 2.3.3. Condiciones a la frontera.
 - 2.3.4. Sección de mezclado.
 - 2.3.5 Cálculo de la velocidad de reacción y de los coeficientes de transmisión de calor.
 - 2.4 Modelo matemático del estado estacionario.
3. Análisis de sensibilidad.
 - 3.1 Motivaciones.
 - 3.2 Método a seguir en el análisis de sensibilidad.
 - 3.3 Criterio de decisión.
 - 3.4 Resultados.
 - 3.4.1 Densidad.
 - 3.4.2 Viscosidad.
 - 3.4.3 Conductividad térmica.
 - 3.4.4 Coeficientes de difusión.
 - 3.4.5 Calores específicos a presión constante.
 - 3.4.6 Coeficientes de sensibilidad.

- 3.5 Conclusiones.
- 4. Simulación del estado estacionario.
 - 4.1 Discusión del método iterativo.
 - 4.2 Resultados de la simulación.
 - 4.2.1. Problema de las propiedades.
 - 4.2.2 Ajuste de parámetros.
 - 4.2.3 Influencia de las variables.
 - 4.2.4 Temperatura óptima.
- 5. Simulación del régimen transitorio.
 - 5.1 Discusión del modelo matemático.
 - 5.2 Implementación del modelo.
 - 5.2.1 Aproximación por diferencias finitas.
 - 5.2.2 Método de solución del sistema de ecuaciones en diferencias finitas.
 - 5.3 Resultados de la simulación.
 - 5.3.1 Resultados.
 - 5.3.2 Discusión de los resultados.
- 6. Conclusiones.
 - 6.1 Estado estacionario.
 - 6.1.1 Discusión.
 - 6.1.2 Perspectivas.
 - 6.2 Régimen transitorio.
 - 6.2.1 Discusión.
 - 6.2.2 Extensiones propuestas.

Apéndice 1 . Valores de las diferentes constantes utilizadas en la simulación.

Apéndice 2 . Ecuaciones de estado.

NOMENCLATURA

C_{p_i}	Calor específico a presión constante de i
D_i	Difusividad del componente i
D_{c_i}, D_{c_o}	Diámetros (interno y externo) del cilindro donde se encuentran los tubos
D_{t_i}, D_{t_o}	Diámetros (interno y externo) de los tubos
D_p	Diámetro promedio de las partículas de catalizador
f	Efectividad del catalizador
f_i	Fugacidad del componente i
g	Fracción masa de amoníaco en la sección 5
h_{ij}	Coefficiente de transmisión de calor de la sección i a la sección j
Δh_r	Cambio de entalpia durante la reacción, por unidad de masa de amoníaco formado
K	Constante real de equilibrio
k_a	Conductividad térmica axial combinada en la sec. 5
k_i	Conductividad térmica del componente i
K_p	Constante de equilibrio en presiones parciales
k_v	Constante efectiva de velocidad de reacción
k_2	Constante de velocidad de descomposición del NH_3
L	Longitud de los tubos llenos de catalizador
n	Número de tubos en el reactor
n_i	Número de moles del componente i
P	Presión total
P_i	Presión parcial del componente i en la partícula

P_{ig}	Presión parcial del componente i en la corriente gaseosa
r	velocidad neta de formación de amoníaco, expresada en masa de amoníaco producida por unidad de tiempo y por unidad de masa de catalizador
R	Constante general del estado gaseoso
t	Tiempo
T_i	Temperatura en la sección i ($i = 1, \dots, 5$)
U_{ij}	Coefficiente total de transmisión de calor de la sección i a la sección j , referido al área interna
V	Volumen de la mezcla
v	Volumen molar de la mezcla
W	Gasto en masa en la sección de reacción
W_o, W_{tf}	Gastos de alimentación al reactor y de tiro frío respectivamente (en masa)
x_i	Fracción mol del componente i
z	Longitud, medida a partir de la base de los tubos
ρ_b	Densidad de bulto del lecho catalítico
ρ_i	Densidad del fluido en la sección i (ó del metal en los casos $i = 2, 4$)
ρ_p	Densidad de partícula
μ_i	Viscosidad del fluido en la sección i
ϵ	Fracción de espacios vacíos en el lecho catalítico
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de i

1. Introducción.

Dada la gran importancia económica del amoníaco, es de interés fundamental el mejorar los procesos empleados para su fabricación. De acuerdo con la estructura económica del país, la capacidad de desarrollo de un proceso obedece a un solo objetivo, aumentar la producción. Es claro que este objetivo únicamente puede lograrse a través de un buen conocimiento del funcionamiento de cada uno de los equipos que componen la planta. La parte clave de una planta de amoníaco es el ciclo, por lo que es necesario conocerlo perfectamente.

Una manera eficaz de lograr lo anterior es mediante la simulación, técnica por medio de la cual es posible encontrar ahorros considerables por concepto de experimentación.

Este estudio es parte de un proyecto destinado a simular una planta de amoníaco existente, empezando naturalmente por la simulación del ciclo.

El fin que en él se persigue es el obtener un cabal conocimiento de la operación del reactor (relación de salidas a entradas, en el sentido más general) tanto en estado estacionario como en su operación a régimen no permanente.

Aprovechamos la ocasión para expresar nuestro agradecimiento a los Sres. Ings. Raúl Meyer Stoffel y Carlos Mena Brito por la valiosa ayuda y consejos brindados, así como -

también al Instituto Mexicano del Petróleo y la Oficina de Mecanización y Computación de PEMEX por la ayuda económica y facilidades recibidas de ambas instituciones, sin las cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo. En forma especial queremos manifestar nuestro agradecimiento a Marthita y Carmen por su gentil ayuda.

2.- Planteamiento del modelo

2.1.- Descripción del reactor

El reactor que se estudiará en este trabajo es uno del tipo Claude. Se debe señalar que el proceso Claude (1) fue el propuesto originalmente para trabajar a alta presión.

Los detalles esenciales del convertidor Claude se ilustran en la figura mostrada en la página siguiente (Fig. 2.1-1).

El convertidor en si es un cilindro hueco con paredes gruesas de acero al carbón, sellado en la base. En su mayor parte y hacia el extremo superior, está ocupado por un banco de tubos verticales llenos de catalizador. En la parte inferior del cilindro se encuentran unas resistencias eléctricas, las cuales se utilizan durante el encendido del reactor, así como en operación normal como medio de control de la temperatura.

El gas de síntesis entra a través de una abertura en la base del reactor, asciende por un tubo, choca con la base del cilindro desviándose radialmente hacia afuera. Sigue hacia arriba a través de un espacio anular bastante estrecho entre la pared del cilindro interno y la coraza del reactor, la cual está cubierta en su lado externo por un material --

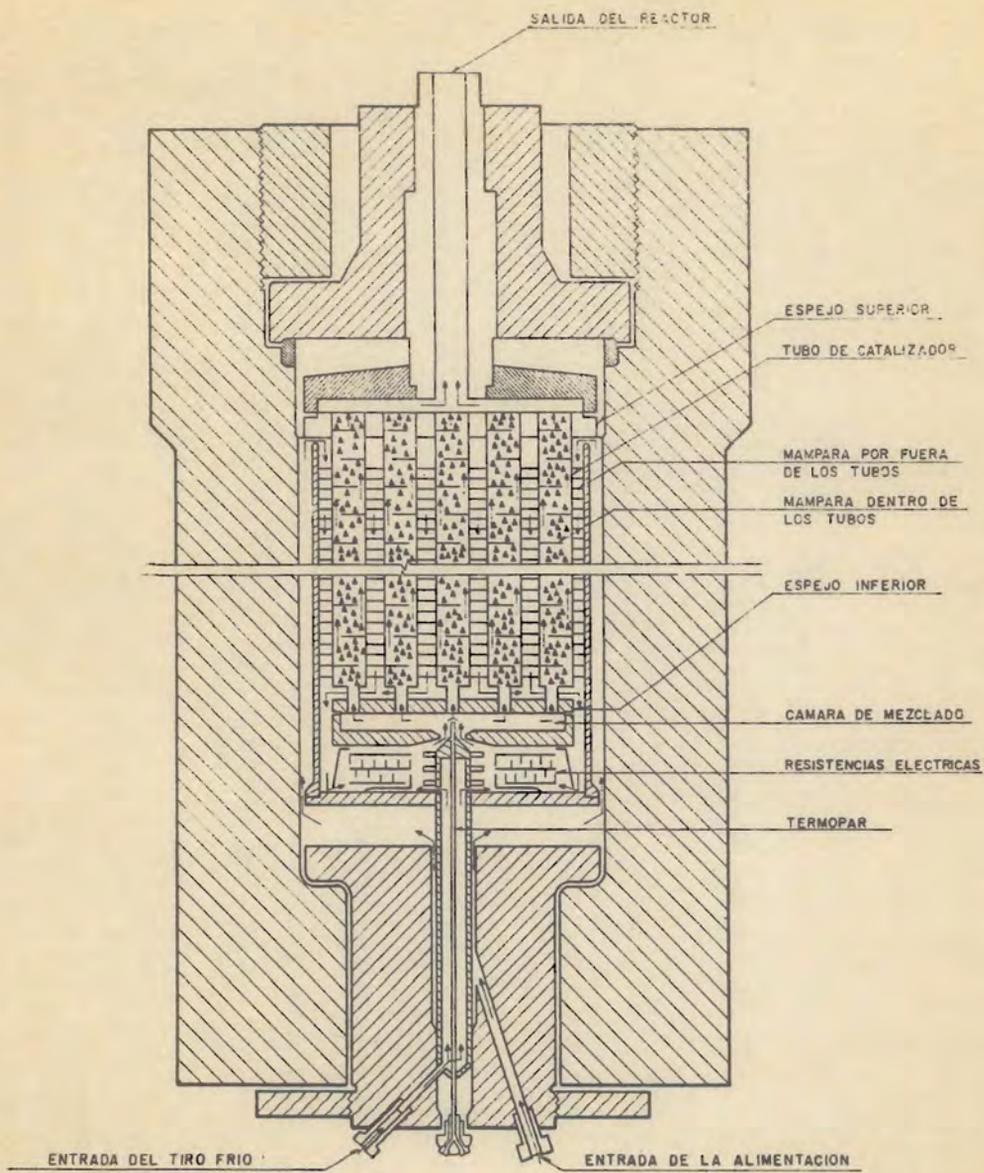


DIAGRAMA DEL CONVERTIDOR CLAUDE

aislante. El gas frío controla la temperatura de la pared del cilindro, por lo que ordinariamente ésta no es mayor que 110°C . Este gas pasa al interior del cilindro a través de unos orificios taladrados en la pared del mismo y en la parte superior.

Los tubos con el catalizador se encuentran dispuestos en circunferencias concéntricas dentro del cilindro. Son tubos abiertos por la parte superior, por donde están unidos mediante una placa metálica. Por su parte inferior se encuentran incrustados en otra placa metálica circular cuyo diámetro es un poco menor que el diámetro interno de la pared del cilindro con objeto de permitir que el gas, que entró a éste a través de orificios de la parte superior y luego fluyó -- hacia abajo por fuera de los tubos, siga hacia una cámara de mezclado que ocupa la parte inferior del reactor.

En el exterior de los tubos se encuentra un gran número de mamparas, las cuales son de varios tipos y sirven para dirigir el flujo del gas de síntesis hacia abajo, pretendiendo lograr el máximo contacto de éste con las paredes de los tubos, de tal manera de lograr una mejor transferencia de calor. Es notable la distribución de estas mamparas por la gran turbulencia que se genera. Los gases que bajan chocan con la placa metálica que sostiene la parte inferior de los tubos y se

desvía radialmente hacia afuera, pasando a la cámara de mezcla do en donde se mezcla con una corriente de gas de síntesis que no ha sufrido este precalentamiento ("Tiro frío"). Este gas asciende a través de los tubos con el catalizador, donde se efectúa la reacción de síntesis. El gas convertido que sale de la zona caliente del catalizador cede calor a los gases -- que bajan y cuando sale de los tubos su temperatura se ha reducido de tal manera que el calor sensible que ganó es muy -- aprimadamente igual al calor de reacción. Por lo tanto, la operación del reactor es autotérmica (2,3).

2.2 Modelo fenomenológico del reactor.

Los enunciados I - VII que se dan a continuación definen el modelo fenomenológico del reactor Claude que se ha adoptado en este estudio.

I.- Los tubos llenos de catalizador son equivalentes.

II.- No existen gradientes radiales en el convertidor, ni de temperatura ni de concentración; ésto es, la concentración y la temperatura en un punto dado dentro del reactor dependen solo de la distancia de este punto a la base del reactor y del momento en que se efectúe la medición.

III.- En el interior de los tubos con el catalizador, la temperatura de éste y la del gas reaccionante es la misma.

Esto permite describir el funcionamiento del reactor mediante el siguiente diagrama:

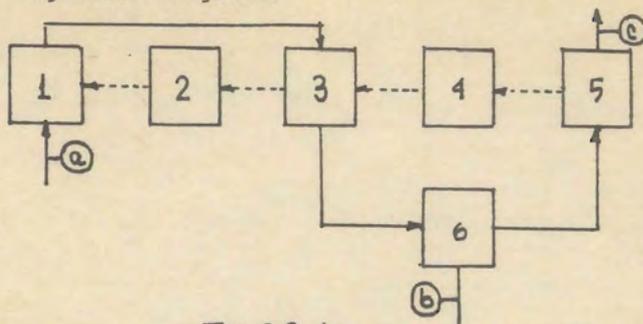


Fig. 2.2-1

En la Fig. 2.2-1 las líneas sólidas representan flujos de materia (e.d., el flujo del gas) y las punteadas flujo de calor.

El significado de los bloques es:

- 1.- Espacio anular entre la pared del cilindro interior y la coraza del convertidor.
- 2.- Pared del cilindro
- 3.- Espacio que rodea a los tubos de catalizador
- 4.- Pared de los tubos llenos de catalizador
- 5.- Interior de tales tubos, las partículas de catalizador y los gases reaccionantes.
- 6.- Cámara de mezclado

Las corrientes indicadas son:

- a.- Gas de síntesis
- b.- Tiro frío
- c.- Gases ya convertidos.

IV.- Hay acumulación de materia solo en la sección 5 y de energía en las cinco primeras.

V.- Los transportes de energía en el sistema se efectúan como sigue:

- a) Por convección a través de una película, las señaladas en el diagrama anterior mediante líneas punteadas.
- b) Dentro de los bloques 1, 3 y 5 se transporta energía por convección, debido al movimiento de los gases.
- c) En el bloque 5, se transporta energía longitudinalmente por conducción axial a través del lecho empacado y los gases reaccionantes. Solo en este bloque se presenta conducción axial.

VI.- La única fuente de generación de calor en el sistema es la reacción química en 5.

VII.- La caída de presión en el reactor es despreciable.

Resumiendo, el modelo propuesto desprecia:

- a) Los gradientes radiales tanto de concentración como de temperatura.
- b) La transferencia de calor por conducción axial en los gases fuera de la sección de catalizador (secciones 1 y 3).

- c) La transferencia de calor por conducción axial en las paredes 2 y 4.
- d) La transferencia de calor de los gases que atraviesan la sección I a la coraza del reactor
- e) La transferencia de masa en dirección axial en la sección 5, y
- f) La diferencia de temperatura entre los gases reaccionantes y las partículas de catalizador.
- g) La caída de presión.

A continuación se dan algunas condiciones suficientes para que en un reactor dado sean despreciables los fenómenos - a) a g).

- i) Si la sección i ($i= 1,2,3,4,5$) es suficientemente esbelta", entonces los gradientes radiales en ella se pueden despreciar.
- ii) Si el perfil longitudinal de temperatura (concentración) es una línea recta durante la operación del reactor, entonces el transporte axial de energía - (materia) no contribuye a la acumulación de la misma.

El primero es un criterio esencialmente intuitivo y no - tiene mas justificación.

La demostración del segundo es sencilla. Sea $C(t, x)$ la concentración de un componente en el punto x del reactor y en el tiempo t . Entonces, la contribución de la difusión axial a la acumulación de materia es proporcional a

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Si el perfil longitudinal de concentración es una línea recta para cada valor de t ,

$$C(t, x) = a(t)x + b(t)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

y no hay acumulación de materia resultante de este proceso.

Reemplazando concentración por temperatura se establece la correspondiente propiedad de la conducción axial de calor.

Los siguientes dos criterios son evidentes, y solo se enunciarán con propósitos de completez.

- iii) Si la temperatura de los gases que ascienden por fuera del cilindro es igual a la de la coraza del reactor, no habrá transferencia de calor entre ellos.
- iv) Si la temperatura de la partícula de catalizador es igual a la de los gases reaccionantes durante la ope

ración del reactor a régimen estacionario y aquella sigue las variaciones de ésta durante la operación a régimen transitorio, entonces las dos temperaturas son siempre iguales.

Aunque no se han dado las dimensiones del reactor, se sabe que la hipótesis de i) se cumple por lo menos en las secciones 1, 2, 4 y 5. Por lo que respecta a la sección 3, ésta no solamente no es "esbelta" sino que la situación en el sentido radial se agrava por el hecho de que el fluido que se encuentra hacia el interior de la misma está rodeado de tubos de catalizador, y todos ellos le ceden calor, mientras que el que fluye por la parte exterior está cediendo calor a la pared. Sin embargo, recordando que esta sección está provista de un gran número de mamparas, es de esperarse que se establezca la uniformidad del fluido en el sentido radial casi desde su entrada al interior del cilindro.

Al efectuar resoluciones previas de las ecuaciones que rigen el comportamiento estacionario del reactor, se encontró que la hipótesis de ii) se cumple aproximadamente en las secciones 1,2,3 y 4. Respecto a la sección 5, se espera la existencia de un punto caliente (4) dentro de la primera cuarta parte del reactor, por lo que el perfil de temperatura no se-

rá lineal. Acerca del perfil de concentración en la sección 5, se sabe que es bastante no lineal.

La única motivación para proponer un modelo que ignore la difusión axial de materia radica en la simplificación que ésto introduce, aunque por otro lado se sabe (5) que los coeficientes de difusión axial en estas condiciones son muy pequeños.

Es claro que la temperatura de los gases que ascienden por fuera de las paredes del cilindro no es igual a la de la coraza. Sin embargo, dado que ésta se encuentra aislada exteriormente y tiene capacidad calorífica finita, es razonable - suponer la existencia de un equilibrio térmico entre ella y los gases, por lo menos en forma aproximada.

Kjaer (6) reporta que la máxima diferencia entre la temperatura de los gases reaccionantes y la de las partículas de catalizador es de 2.2°C y ocurre a la entrada del reactor, - donde la velocidad de reacción es máxima. A partir de este - punto esa diferencia disminuye, por lo cual se justifica el - ignorar la diferencia de temperaturas entre el gas reaccionante y las partículas de catalizador. Eymery (7) realizó un estudio dinámico de la relación entre ambas temperaturas, encontrando que la temperatura de la partícula sigue las variacio-

nes de la temperatura del gas en forma bastante aproximada durante la operación a régimen transitorio. Acerca de g), Nielsen (8) realizó estudios experimentales de caída de presión - en lechos empacados encontrando que ésta es despreciable.

2.3 Modelo matemático del reactor.

Las ecuaciones que constituyen el modelo matemático del reactor se obtendrán al aplicar los principios básicos de conservación al modelo fenomenológico propuesto en 2.2.

Por I, en 2.2 se puede considerar que el catalizador se encuentra en un tubo de longitud L y sección transversal - -

$$S = \frac{n\pi D_i^2}{4}$$

Como ya se dijo antes, I, II y III permiten considerar al reactor como formado por cinco secciones, tal como se muestra de nuevo en la Fig. 2.3-1:

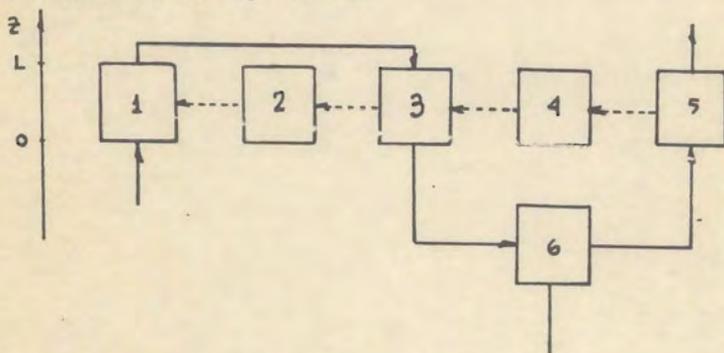


Fig. 2.3-1

Tómense dos puntos, z y $z+\Delta z$, con $0 \leq z < z+\Delta z \leq L$.

Así, se ha tomado una parte de altura Δz en cada sección, pudiéndose representar la situación mediante la siguiente figura

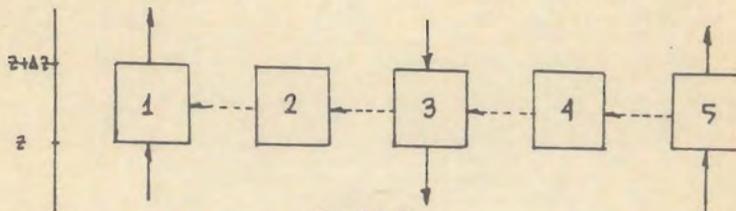


Fig. 2.3-2

En un tiempo t , la fracción masa de amoníaco calculada en los puntos z y $z+\Delta z$ de la sección 5 será $g(t, z)$ y $g(t, z+\Delta z)$, respectivamente. Para $k=1, \dots, 5$, $T_k(t, z)$ y $T_k(t, z+\Delta z)$ serán las temperaturas a la entrada y a la salida de la correspondiente subsección, ΔV_k su volumen, ΔA_k el área que ofrece para intercambio de calor. A las propiedades restantes se les denotará mediante una notación análoga.

2.3.1 Balances de materia.

Solo se efectuará uno en la sección 5, pues por IV se tiene que no hay acumulación de materia en las primeras cuatro secciones

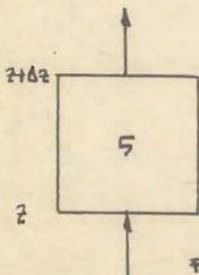


Fig. 2.3-3

Acumulación de materia:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_5 \epsilon \Delta V_5 g) \Big|_{(t, z+\theta \Delta z)} =$$

$$= \rho_5(t, z+\theta \Delta z) \epsilon \Delta V_5 \frac{\partial g}{\partial t}(t, z+\theta \Delta z)$$

donde $0 < \theta < 1$.

Entrada:

$$Wg(t, z) + r(t, z + \theta \Delta z) P_b \Delta V_s$$

Salida:

$$Wg(t, z + \Delta z)$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} P_s(t, z + \theta \Delta z) \epsilon \Delta V_s \frac{\partial g}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) &= \\ &= Wg(t, z) - Wg(t, z + \Delta z) + r(t, z + \theta \Delta z) P_b \Delta V_s \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) &= - \frac{W}{\epsilon P_s(t, z + \theta \Delta z)} \frac{g(t, z + \Delta z) - g(t, z)}{\Delta z} \\ &\quad + \frac{P_b}{\epsilon P_s(t, z + \theta \Delta z)} r(t, z + \theta \Delta z) \end{aligned}$$

Pero $\Delta V_s = S_s \Delta z$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) &= - \frac{W}{\epsilon S_s P_s(t, z + \theta \Delta z)} \frac{g(t, z + \Delta z) - g(t, z)}{\Delta z} \\ &\quad + \frac{P_b}{\epsilon P_s(t, z + \theta \Delta z)} r(t, z + \theta \Delta z) \end{aligned}$$

Haciendo $G_s = W/S_s$ y tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial g}{\partial t}(t, z) = - \frac{G_s}{\epsilon P_s(t, z)} \frac{\partial g}{\partial z}(t, z) + \frac{P_b}{\epsilon P_s(t, z)} r(t, z)$$

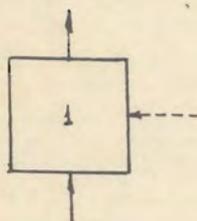
que por brevedad se escribirá como

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} &= - \frac{G_s}{\epsilon \rho_s} \frac{\partial g}{\partial z} + \frac{P_b}{\epsilon \rho_s} r \\ &= - \frac{G_s}{\epsilon \rho_s} \left(\frac{\partial g}{\partial z} - \frac{P_b}{G_s} r \right) \end{aligned} \quad (2.3-1)$$

Es claro que cuando se escribe $r(t, z)$, p.ej., se quiere denotar el valor de r en el punto (t, z) , calculado a partir de las propiedades ahí, y no que se tenga a r como función de (t, z) de forma explícita.

2.3. 2. Balances de energía

a) Sección de los gases que suben por la sección 1:



Acumulación:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} (P_1 \Delta V_1 C_{p1} T_1) \Big|_{(t, z+\theta \Delta z)} = \\ &= P_1(t, z+\theta \Delta z) C_{p1}(t, z+\theta \Delta z) \Delta V_1 \frac{\partial T_1}{\partial t}(t, z+\theta \Delta z) \end{aligned}$$

Entrada:

$$W_0 h_1(t, z) + h_{21}(t, z+\theta \Delta z) \Delta A_{21} [T_2(t, z+\theta \Delta z) - T_1(t, z+\theta \Delta z)]$$

$$\text{Salida: } W_0 h_1(t, z+\theta \Delta z)$$

$$\text{Pero } \Delta V_1 = \frac{\pi}{4} (D_s^2 - D_c^2) \Delta z = S_1 \Delta z$$

$$\Delta A_{21} = \pi D_c \Delta z$$

$$h_1(t, z+\theta \Delta z) - h_1(t, z) = C_{p1}(t, z+\theta \Delta z) [T_1(t, z+\theta \Delta z) - T_1(t, z)]$$

Efectuando el balance de energía, substituyendo las expresiones anteriores y reorganizando,

$$\frac{\partial T_1}{\partial t}(t, z) = - \frac{W_0 C_{p1}(t, z+\theta \Delta z)}{S_1 P_1(t, z+\theta \Delta z) C_{p1}(t, z+\theta \Delta z)} \frac{T_1(t, z+\theta \Delta z) - T_1(t, z)}{\Delta z}$$

$$+ \frac{\pi D_c h_{21}(t, z+\theta \Delta z)}{S_1 P_1(t, z+\theta \Delta z) C_{p1}(t, z+\theta \Delta z)} [T_2(t, z+\theta \Delta z) - T_1(t, z+\theta \Delta z)]$$

Haciendo $G_1 = W_0 / s_1$ y tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial T_1}{\partial t}(t, z) = - \frac{G_1}{\rho_1(t, z)} \frac{\partial T_1}{\partial z}(t, z) + \frac{\pi D_{co} h_{z1}(t, z)}{s_1 \rho_1(t, z) (c_{p1}(t, z))} [T_2(t, z) - T_1(t, z)]$$

la cual se escribirá como

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = - \frac{G_1}{\rho_1} \left[\frac{\partial T_1}{\partial z} - \frac{\pi D_{co} h_{z1}}{W_0 c_{p1}} (T_2 - T_1) \right] \quad (2.3-2)$$

b) Pared del cilindro

Se supondrá que en las paredes sólidas las propiedades físicas son constantes. Por ello el término de acumulación será

$$\rho_2 S_2 \Delta z \frac{\partial T_2}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z)$$

Y el balance de energía queda

$$\rho_2 S_2 \Delta z \frac{\partial T_2}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) = h_{12}(t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{12} [T_1(t, z + \theta \Delta z) - T_2(t, z + \theta \Delta z)] \\ + h_{32}(t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{32} [T_3(t, z + \theta \Delta z) - T_2(t, z + \theta \Delta z)]$$

$$\Delta A_{12} = \pi D_{co} \Delta z$$

$$\Delta A_{32} = \pi D_{ci} \Delta z$$

Por lo tanto,

$$\frac{\partial T_2}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) = - \frac{h_{12}(t, z + \theta \Delta z) \pi D_{co}}{\rho_2 S_2 c_{p2}} [T_1(t, z + \theta \Delta z) - T_2(t, z + \theta \Delta z)] \\ + \frac{h_{32}(t, z + \theta \Delta z) \pi D_{ci}}{\rho_2 S_2 c_{p2}} [T_3(t, z + \theta \Delta z) - T_2(t, z + \theta \Delta z)]$$

Haciendo $\Delta z \rightarrow 0$,

$$S_2 = \frac{\pi}{4} (D_{co}^2 - D_{ci}^2)$$

y reorganizando, resulta que

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{4 D_{ci} h_{32}}{\rho_2 (p_2 (D_{co}^2 - D_{ci}^2))} (T_3 - T_2) - \frac{4 D_{co} h_{r2}}{\rho_2 (p_2 (D_{co}^2 - D_{ci}^2))} (T_2 - T_1) \quad (2.3-3)$$

c) Gases que bajan por fuera de los tubos llenos de catalizador

Acumulación:

$$\rho_3 (t, z + \theta \Delta z) \Delta V_3 C_{p3} (t, z + \theta \Delta z) \frac{\partial T_3}{\partial t} (t, z + \theta \Delta z)$$

Entalpia que entra a la sección con los gases:

$$W_0 h_3 (t, z + \Delta z)$$

Entalpia que sale de la sección con los gases:

$$W_0 h_3 (t, z)$$

Calor cedido por la pared de los tubos de catalizador:

$$h_{43} (t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{43} [T_4 (t, z + \theta \Delta z) - T_3 (t, z + \theta \Delta z)]$$

Calor cedido a la pared del cilindro:

$$h_{32} (t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{32} [T_3 (t, z + \theta \Delta z) - T_2 (t, z + \theta \Delta z)]$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} & \rho_3 (t, z + \theta \Delta z) \Delta V_3 C_{p3} (t, z + \theta \Delta z) \frac{\partial T_3}{\partial t} (t, z + \theta \Delta z) = \\ & \Rightarrow W_0 [h_3 (t, z + \Delta z) - h_3 (t, z)] \\ & + h_{43} (t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{43} [T_4 (t, z + \theta \Delta z) - T_3 (t, z + \theta \Delta z)] \\ & - h_{32} (t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{32} [T_3 (t, z + \theta \Delta z) - T_2 (t, z + \theta \Delta z)] \end{aligned}$$

Pero
$$\Delta V_3 = \frac{\pi}{4} (D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \Delta z$$

$$\Delta A_{a3} = n \pi D_{to} \Delta z$$

$$\Delta A_{32} = \pi D_{ci} \Delta z$$

$$h_3(t, z + \theta \Delta z) - h_3(t, z) = C_{p3}(t, z + \theta \Delta z) [T_3(t, z + \Delta z) - T_3(t, z)]$$

Substituyendo y reorganizando,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_3}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) &= \frac{4 W_0 C_{p3}(t, z + \theta \Delta z)}{\pi (D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3(t, z + \theta \Delta z) C_{p3}(t, z + \theta \Delta z)} \frac{T_3(t, z + \Delta z) - T_3(t, z)}{\Delta z} \\ &+ \frac{4 n D_{to} h_{a3}(t, z + \theta \Delta z)}{(D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3(t, z + \theta \Delta z) C_{p3}(t, z + \theta \Delta z)} (T_4 - T_3)(t, z + \theta \Delta z) \\ &- \frac{4 D_{ci} h_{32}(t, z + \theta \Delta z)}{(D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3(t, z + \theta \Delta z) C_{p3}(t, z + \theta \Delta z)} (T_3 - T_2)(t, z + \theta \Delta z) \end{aligned}$$

Tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_3}{\partial t}(t, z) &= \frac{4 W_0}{\pi (D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3(t, z)} \frac{\partial T_3}{\partial z}(t, z) \\ &+ \frac{4 n D_{to} h_{a3}(t, z)}{(D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3(t, z)} [T_4(t, z) - T_3(t, z)] \\ &- \frac{4 D_{ci} h_{32}(t, z)}{(D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3(t, z)} [T_3(t, z) - T_2(t, z)] \end{aligned}$$

Haciendo

$$G_3 = \frac{4 W_0}{\pi (D_{ci}^2 - n D_{to}^2)},$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_3}{\partial t} &= \frac{G_3}{\rho_3} \frac{\partial T_3}{\partial z} + \frac{4 n D_{to} h_{a3}}{(D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3 C_{p3}} (T_4 - T_3) \\ &- \frac{4 D_{ci} h_{32}}{(D_{ci}^2 - n D_{to}^2) \rho_3 C_{p3}} (T_3 - T_2) \quad (2.3-4) \\ &= \frac{G_3}{\rho_3} \left[\frac{\partial T_3}{\partial z} + \frac{n \pi D_{to} h_{a3}}{W_0 C_{p3}} (T_4 - T_3) - \frac{\pi D_{ci} h_{32}}{W_0 C_{p3}} (T_3 - T_2) \right] \end{aligned}$$

d) Pared de los tubos de catalizador:

Análogamente a lo hecho en la sección 2,

$$\rho_q C_{p,q} \Delta V_4 \frac{\partial T_4}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) = h_{34}(t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{34} [T_3(t, z + \theta \Delta z) - T_4(t, z + \theta \Delta z)] \\ + h_{54}(t, z + \theta \Delta z) \Delta A_{54} [T_5(t, z + \theta \Delta z) - T_4(t, z + \theta \Delta z)]$$

con
$$\Delta V_4 = \frac{n\pi}{4} (D_o^2 - D_i^2) \Delta z$$

$$\Delta A_{34} = n\pi D_o \Delta z$$

$$\Delta A_{54} = n\pi D_i \Delta z$$

Substituyendo, rearrreglando y tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial T_4}{\partial t} = \frac{4D_i h_{54}}{(D_o^2 - D_i^2) \rho_q C_{p,q}} (T_5 - T_4) - \frac{4D_o h_{34}}{(D_o^2 - D_i^2) \rho_q C_{p,q}} (T_4 - T_3) \quad (2.3-5)$$

e) Sección reaccionante:

Entradas:

Entalpia transportada por los gases:

$$W h_5(t, z)$$

Calor cedido axialmente por conducción:

$$-k_a \frac{n\pi}{4} D_i^2 \left(\frac{\partial T_5}{\partial z} \right) (t, z)$$

Salidas:

Entalpia transportada por los gases:

$$W h_5(t, z + \Delta z)$$

Calor cedido axialmente por conducción:

$$-k_a \frac{n\pi D_i^2}{4} \left(\frac{\partial T_5}{\partial z} \right) (t, z + \Delta z)$$

Calor cedido a la pared del tubo:

$$h_{s4}(t, z + \theta \Delta z) (\pi D_i \Delta z) [T_s(t, z + \theta \Delta z) - T_a(t, z + \theta \Delta z)]$$

Acumulación:

En el gas:

$$\rho_s(t, z + \theta \Delta z) \left(\epsilon \frac{\pi D_i^2}{4} \right) C_{p_s}(t, z + \theta \Delta z) \frac{\partial T_s}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z)$$

En la partícula:

$$\rho_p(1 - \epsilon) \frac{\pi D_p^2}{4} C_{p_p} \frac{\partial T_p}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z)$$

Dado que $T_p = T_s$, la acumulación total es

$$\left[\epsilon \rho_s(t, z + \theta \Delta z) C_{p_s}(t, z + \theta \Delta z) + (1 - \epsilon) \rho_p C_{p_p} \right] \frac{\pi D_i^2 \Delta z}{4} \frac{\partial T_s}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z)$$

Balace de energía:

$$\begin{aligned} & \left[\epsilon \rho_s(t, z + \theta \Delta z) C_{p_s}(t, z + \theta \Delta z) + (1 - \epsilon) \rho_p C_{p_p} \right] \frac{\pi D_i^2 \Delta z}{4} \frac{\partial T_s}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) = \\ & -W [h_s(t, z + \Delta z) - h_s(t, z)] + \frac{\pi D_i^2 \Delta z}{4} \epsilon a \left[\frac{\partial T_s}{\partial t}(t, z + \Delta z) - \frac{\partial T_s}{\partial t}(t, z) \right] \\ & - h_{s4}(t, z + \theta \Delta z) (\pi D_i \Delta z) [T_s(t, z + \theta \Delta z) - T_a(t, z + \theta \Delta z)] \end{aligned}$$

De (8), p. 106, se tiene que

$$\begin{aligned} & h_s(t, z + \Delta z) - h_s(t, z) = \\ & = C_{p_s}(t, z) [T_s(t, z + \Delta z) - T_s(t, z)] \\ & + \Delta h_r(t, z + \Delta z) [q(t, z + \Delta z) - q(t, z)] \end{aligned}$$

Substituyendo y reorganizando, el balance de energía queda

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T_s}{\partial t}(t, z + \theta \Delta z) = \\ & = - \frac{4W C_{p_s}(t, z)}{\left[\epsilon \rho_s(t, z + \theta \Delta z) C_{p_s}(t, z + \theta \Delta z) + (1 - \epsilon) \rho_p C_{p_p} \right] \pi D_i^2} \frac{T_s(t, z + \Delta z) - T_s(t, z)}{\Delta z} \end{aligned}$$

(sigue en la página siguiente)

$$\begin{aligned}
 & + \frac{4W(-\Delta h_r)}{[\epsilon \rho_s(t, z + \theta \Delta z) C_{p_s}(t, z + \theta \Delta z) + (1 - \epsilon) \rho_p C_{p_p}] \pi \pi D_i^2 L} \frac{q(t, z + \Delta z) - q(t, z)}{\Delta z} \\
 & + \frac{k_a}{\epsilon \rho_s(t, z + \theta \Delta z) C_{p_s}(t, z + \theta \Delta z) + (1 - \epsilon) \rho_p C_{p_p}} \frac{\frac{\partial T_s}{\partial z}(t, z + \Delta z) - \frac{\partial T_s}{\partial z}(t, z)}{\Delta z} \\
 & - \frac{A h_{s4}(t, z + \theta \Delta z)}{[\epsilon \rho_s(t, z + \theta \Delta z) C_{p_s}(t, z + \theta \Delta z) + (1 - \epsilon) \rho_p C_{p_p}] D_i} [T_s(t, z + \theta \Delta z) - T_a(t, z + \theta \Delta z)]
 \end{aligned}$$

Tomando el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$ y reorganizando

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = - \frac{G_s}{[\epsilon + (1 - \epsilon) \frac{\rho_p C_{p_p}}{\rho_s C_{p_s}}] \rho_s} \left[\frac{\partial T_s}{\partial z} + \frac{(-\Delta h_r)}{C_{p_s}} \frac{\partial q}{\partial z} - \frac{k_a}{G_s C_{p_s}} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{\pi \pi D_i h_{s4} (T_s - T_a)}{W C_{p_s}} \right] \quad (2.3-6)$$

2.3.3 Condiciones a la frontera.

Las ecuaciones deducidas en las secciones anteriores son relaciones que deben ser satisfechas por la composición y las temperaturas de las diferentes corrientes del reactor para $t > 0$, $0 < z < L$.

Asociadas a ellas hay especificaciones que deben satisfacer las variables dependientes en la frontera de la región, las cuales son consecuencia del modelo fenomenológico propuesto para el reactor. Estas condiciones a la frontera son de 2 tipos, según la parte de la frontera en la cual se especificuen.

- i) Condiciones iniciales, dadas en el segmento

$$t = 0, 0 \leq z \leq L$$

- ii) Condiciones en los extremos del reactor, dadas en

$$t \geq 0, z = 0 \quad \text{ó} \quad t \geq 0, z = L$$

Para establecer las primeras, se debe partir de que se conoce el estado del sistema al principio de la operación; se tienen perfiles iniciales

$$g = g_s(z) \quad 0 \leq z \leq L$$

$$T_i = T_{is}(z) \quad i = 1, \dots, 5$$

Estas condiciones serían

$$g(0, z) = g_s(z) \quad 0 \leq z \leq L \quad (2.3-7)$$

$$T_i(0, z) = T_{is}(z) \quad 0 \leq z \leq L, \quad i = 1, \dots, 5 \quad (2.3-8)$$

Más adelante se describirá el método utilizado para obtener tales perfiles iniciales.

Para establecer las segundas, se deberá efectuar un análisis que tome más en cuenta los detalles de construcción del reactor, así como las características del modelo fenomenológico del mismo.

En $t \geq 0, z = 0$ se supondrán conocidas las temperaturas en la corriente 1 así como las de las paredes 2 y 4, siendo éstas

$$T_i = T_{io}(t)$$

$$t \geq 0, \quad i = 1, 2, 4$$

Así las condiciones a la frontera en estas secciones son

$$T_i(t, 0) = T_{io}(t) \quad t \geq 0, \quad i = 1, 2, 4$$

En la sección 5, se supondrá conocida la composición a la entrada de los tubos de catalizador ($g_0(t), t \geq 0$), así como la temperatura a la salida de la cámara de mezclado ($T^*(t), t \geq 0$).

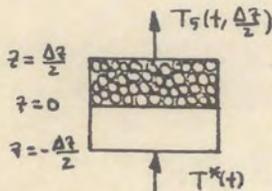
Por supuesto, dado que solo hay reacción en la sección 5, la composición a la entrada de los tubos de catalizador será la misma que se tenga a la entrada del reactor. También, dado que el modelo no considera transporte axial de materia, debe tenerse que $g(t, 0^-) = g(t, 0^+) = g(t, 0)$.

La temperatura a la salida de la cámara de mezclado se obtendrá por medio de un balance de energía en ella.

Por lo tanto,

$$g(t, 0) = g_0(t), \quad t \geq 0 \quad (2.3-10)$$

El establecimiento de la condición para $T_5(t, 0)$ proviene de efectuar un balance de energía en la parte de la sección 5 comprendida entre $z = -\frac{\Delta z}{2}$ y $z = \frac{\Delta z}{2}$, haciendo luego que $\Delta z \rightarrow 0$.



Efectuando el balance de energía en la forma usual,

Masa de gas en el elemento:

$$\rho_g \left(\theta \frac{\Delta z}{2} - (1-\theta) \frac{\Delta z}{2} \right) (1+\epsilon) \frac{\Delta z}{2} \frac{n\pi D_n^2}{4}$$

Masa de partículas:

$$\rho_p (1-\epsilon) \frac{n\pi D_n^2}{4} \frac{\Delta z}{2}$$

Acumulación en el gas:

$$P_g(t, (2\theta-1)\frac{\Delta z}{2})(1+\epsilon)\frac{n\pi D_k^2}{4}\frac{\Delta z}{2} C_{p,g}(t, (2\theta-1)\frac{\Delta z}{2})\frac{\partial T_g}{\partial t}(t, (2\theta-1)\frac{\Delta z}{2})$$

Acumulación en la partícula:

$$P_p C_{p,p}(1-\epsilon)\frac{n\pi D_k^2}{4}\frac{\Delta z}{2}\frac{\partial T_p}{\partial t}(t, (2\theta-1)\frac{\Delta z}{2})$$

Acumulación total:

$$\begin{aligned} & \frac{n\pi D_k^2}{4}\frac{\Delta z}{2}\left[P_g(t, (2\theta-1)\frac{\Delta z}{2})(1+\epsilon)C_{p,g}(t, (2\theta-1)\frac{\Delta z}{2})\frac{\partial T_g}{\partial t}(t, (2\theta-1)\frac{\Delta z}{2}) + \right. \\ & \quad \left. + P_p C_{p,p}(1-\epsilon)\frac{\partial T_p}{\partial t}(t, \theta\frac{\Delta z}{2})\right] \\ & = -W[h_g(t, \Delta z/2) - h_g(t, -\Delta z/2)] - h_{sg}K_b\theta\frac{\Delta z}{2}n\pi D_k\frac{\Delta z}{2}(T_g - T_a)(t, \theta\frac{\Delta z}{2}) \\ & \quad + \frac{n\pi D_k^2}{4}k_a\left[\frac{\partial T_g}{\partial z}(t, \frac{\Delta z}{2}) - \frac{\partial T_g}{\partial z}(t, -\frac{\Delta z}{2})\right] \end{aligned}$$

Dado que

$$h_g(t, \Delta z/2) - h_g(t, -\Delta z/2) = C_{p,g}(t, -\Delta z/2)[T_g(t, \Delta z/2) - T^*(t)] + \Delta h_r(t, \frac{\Delta z}{2})[g(t, \Delta z/2) - g(t, -\Delta z/2)]$$

Y que $\frac{\partial T_g}{\partial z}(t, -\Delta z) = \frac{\partial T^*}{\partial z}(t) = 0$ por suponerse homogéneo el fluido en la cámara de mezclado, se tiene que

$$\begin{aligned} \text{Acumulación} = & -W C_{p,g}(t, -\Delta z/2)[T_g(t, \Delta z/2) - T^*(t)] \\ & - W \Delta h_r(t, \Delta z/2)[g(t, \Delta z/2) - g(t, -\Delta z/2)] \\ & + \frac{n\pi D_k^2}{4}k_a\frac{\partial T_g}{\partial z}(t, \frac{\Delta z}{2}) \end{aligned}$$

Es claro que

$$\text{Acumulación} \rightarrow 0 \text{ si } \Delta z \rightarrow 0$$

Y por no haber transporte axial de materia

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} g(t, -\Delta z/2) = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} g(t, \Delta z/2) = g(t, 0)$$

por lo que haciendo $\Delta z \rightarrow 0$,

$$-W(C_{p,g}(t, 0)[T_g(t, 0) - T^*(t)] + k_a\frac{n\pi D_k^2}{4}\frac{\partial T_g}{\partial z}(t, 0) = 0$$

$$T_g(t, 0) = T^*(t) + \frac{k_a}{G_g C_{p,g}(t, 0)}\frac{\partial T_g}{\partial z}(t, 0) \quad (2.3-11)$$

Si bien no se puede considerar como conocida la temperatura en la parte inferior de la sección 3, se tiene una condición que debe cumplirse en $t \geq 0, z = L$. Suponiendo que no hay acumulación en la sección superior del reactor - donde el gas que sube deja la sección 1 y pasa a la sección 3, se tendrá que

$$T_1(t, L) = T_3(t, L), t \geq 0 \quad (2.3-12)$$

Efectuando un balance de energía en la sección de los tubos de catalizador comprendida entre $z = L - \frac{\Delta z}{2}$ y $z = L + \frac{\Delta z}{2}$ y después formulando el mismo tipo de consideraciones que llevaron a la ecuación (2.3 - 11), se obtiene que

$$T_5(t, L) = T_5(t, L+) + \frac{k_a}{G_5(p_5 H, L)} \frac{\partial T_5(t, L)}{\partial z}$$

En la ecuación anterior se debe tener que

$$T_5(t, L) = T_5(t, L+)$$

es decir

$$\frac{\partial T_5(t, L)}{\partial z} = 0 \quad (2.3-13)$$

pues de no ser así, dos casos podrían presentarse:

i) $\frac{\partial T_5(t, L)}{\partial z} > 0$ En este caso, el perfil de temperatura dentro del reactor tendría la apariencia mostrada en la Fig. 2.3-4 e.d., la temperatura dentro del reactor pasaría por un mínimo en algún punto del mismo.

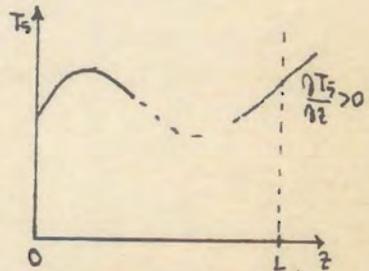


Fig. 2.3-4

Este hecho está en contradicción con los perfiles de temperatura en lechos empacados que han sido reportados hasta ahora.

$$ii) \frac{\partial T_s}{\partial z}(t, L) < 0.$$

De darse ésto, la temperatura en la corriente de salida sería mayor que al extremo del reactor lo cual es imposible pues la única fuente de energía en el sistema está en los tubos donde ocurre la reacción (el calor de reacción).

Se ve, pues, que ambas alternativas llevan a contradicciones de lo cual se concluye la validez de la Ec. (2.3-13).

Es conveniente recordar el hecho de que las condiciones a la frontera (2.3-11) y (2.3-13) han sido ampliamente discutidas en la literatura (9,10,11,12) desde que fueron deducidas por primera vez (13).

En honor a su autor, se les conoce como "condiciones de - Danckwerts".

2.3.4 Sección de mezclado.

Por comodidad, se despreciará el intercambio de calor existente entre esta zona y el exterior, el cual consiste en lo siguiente:

a) Los gases que bajan por fuera de los tubos del catalizador chocan contra el espejo inferior y ceden calor al interior de la zona de mezclado.

b) Esta zona recibe calor de estos mismos gases a través de sus paredes laterales y lo cede a los gases recién alimentados a través de su pared inferior.

El despreciar estos factores reduce la situación en esta sección a la que ocurre en un recipiente aislado en el cual se mezclan dos corrientes. Esta situación se describe en la Fig. 2.3-5. En ella $T^*(t) =$ temperatura del gas que sale de la cámara y entra a los tubos con el catalizador.

T_{tf} = Temperatura del gas de "Tiro frío"

W_{tf} = Gasto de alimentación de éste.

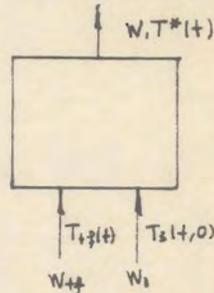


Fig. 2.3-5

Los símbolos restantes tienen el significado ya establecido.

Tomando como temperatura base la del Tiro frío, el balance de energía queda como sigue:

$$W_0 \int_{T_{tf}(t)}^{T_s(t,0)} C_{p3}(T) dT = W \int_{T_{tf}(t)}^{T^*(t)} C_{p3}(T) dT$$

Suponiendo la igualdad de los dos calores específicos medios que intervienen se tiene que

$$W_0 [T_s(t,0) - T_{tf}(t)] = W [T^*(t) - T_{tf}(t)]$$

de lo cual resulta que

$$T^*(t) = \left(1 - \frac{W_p}{W}\right) T_{+}(t) + \frac{W_0}{W} T_3(t, 0), t \geq 0 \quad (2.3-14)$$

El error en el cálculo de $T^*(t)$ introducido por tales simplificaciones es menor de 1°C , según se obtuvo al efectuar un cálculo preliminar.

2.3.5. Cálculo de la velocidad de reacción y los coeficientes de transmisión de calor.

En las ecuaciones (2.3-1) a (2.3-14) aparecen términos como calores específicos, densidad, etc., así como coeficientes de transmisión de calor y el término de velocidad de reacción. Realmente, el modelo matemático no está completo si no se especifica la forma en que se calcularán tales cantidades.

En este apartado no se tratará del cálculo de las propiedades físicas, pues de ello se hablará en el capítulo sobre Análisis de Sensibilidad.

Velocidad de reacción.

La expresión matemática de la velocidad de reacción se tomó de (14); es la ecuación de Temkin modificada utilizando fugacidades en lugar de presiones parciales. La velocidad de reacción queda expresada por:

$$r = k_2 \left[k^2 f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^\alpha - \left(\frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \exp \left(\frac{\alpha \bar{V}_s - \bar{V}_a}{RT P^{-1}} \right)$$

donde: α : = Constante, generalmente tomada como 0.5

\bar{V}_s = Volumen molar parcial del N_2 adsorbido

\bar{V}_a = Volumen molar parcial del N_2 en el estado de transición.

T = Temperatura de la partícula.

Normalmente \bar{V}_s y \bar{V}_a , se hacen iguales al volumen molar del amoniaco solido ($27 \text{ cm}^3/\text{gmol}$)

Para calcular correctamente las fugacidades es necesario utilizar una ecuación de estado para obtener el término $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)$ de la ecuación siguiente:

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z$$

$$f_i = P z_i \phi_i$$

z = coeficiente de compresibilidad.

Si se aplica la ecuación de Beattie-Bridgeman la expresión resultante es:

$$RT \ln \phi_i = \frac{h_1}{V} + \frac{h_2}{2V^2} + \frac{h_3}{3V^3} - RT \ln z$$

donde:

$$h_1 = RT (B_{0m} + B_{0i}) - 2\sqrt{A_{0m} A_{0i}} - \frac{R}{T^2} (c_m + c_i)$$

$$h_2 = -RT (B_{0m} b_m + B_{0i} b_m + B_{0m} b_i) + a_i A_{0m} + 2A_m \sqrt{A_{0m} A_{0i}} - \frac{R}{T^2} (c_m B_{0m} + c_i B_{0m} + c_m B_{0i})$$

$$h_3 = \frac{R}{T^2} (B_{om} b_m c_m + B_{oi} c_m b_m + B_{om} c_m b_i + B_{om} c_i b_m)$$

El cálculo de las fugacidades por medio de esta ecuación requiere de muchas operaciones; para evitar ésto se propuso - considerar a la mezcla como ideal de gases reales, simplificándose las ecuaciones porque la fugacidad se calcula como la del componente puro por su fracción mol ($f_j = x_j f_j^o$). f_j^o se obtiene de:

$$f_j^o = P \gamma_j$$

siendo γ_j el coeficiente de fugacidad del componente puro y para su cálculo se cuenta con correlaciones de datos experimentales.

Substituyendo esto en la ecuación de velocidad de reacción y utilizando el hecho de que:

$$K_p^2 = K^2 \left(\frac{\gamma_{NH_3}^2}{\gamma_{H_2}^3 \gamma_{N_2}} \right)$$

queda:

$$r = k_2 \left(\frac{\gamma_{NH_3}^2}{\gamma_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \left[K_p P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \exp \left(\frac{\alpha \bar{V}_s - \bar{V}_a}{RTP^{-1}} \right)$$

-Constante de equilibrio.

La constante de equilibrio real (K) se calculó con la ecuación dado por Kjaer (15). Esta es:

$$\log_{10} K = -2.691122 \log_{10} T - 5.519265 \cdot 10^{-5} T + 1.848863 \cdot 10^{-7} T^2 + \frac{2001.6}{T} + 2.6899$$

El valor de K_p se obtuvo por el método propuesto por Kjaer (ibid); éste consiste en:

$$K_p = K \exp (2.302585 P \{A_1 B_1 + C_1\})$$

Las constantes A_1 , B_1 y C_1 se calculan así:

$$B_1 = 38.76816/T^2$$

$$C_1 = \frac{0.1191849}{T} + \frac{25.12273 \times 10^6}{T^4}$$

$$A_1 = A_2 + 1.663589 (A_2)^2$$

$$A_2 = A_4 + A_5 z_{eq}$$

$$A_4 = 0.4444 \times \frac{\circ}{H_2} + 1.1595 \times \frac{\circ}{N_2} + A_3$$

$$A_5 = 0.4444 \times \frac{\circ}{H_2} b_1 - 1.1595 \times \frac{\circ}{N_2} b_2 + 1.5469 + A_3$$

$$A_3 = 1.1361 \times \frac{\circ}{Ar} + 1.5089 \times \frac{\circ}{CH_4}$$

$$b_1 = \frac{x_{Ar}^{\circ} + x_{CH_4}^{\circ} + 0.5 \left(1 + \frac{3x_{N_2}^{\circ}}{x_{H_2}^{\circ}} \right)}{1 - x_{Ar}^{\circ} - x_{CH_4}^{\circ}}$$

$$b_2 = \frac{x_{Ar}^{\circ} + x_{CH_4}^{\circ} + 0.5 \left(\frac{x_{H_2}^{\circ}}{x_{N_2}^{\circ}} - 1 \right)}{1 - x_{Ar}^{\circ} - x_{CH_4}^{\circ}}$$

donde:

z_{eq} = fracción mol del NH_3 en el equilibrio

x_j° = fracción mol del componente j en la mezcla con todo el NH_3 descompuesto.

Las ecuaciones del balance de materiales son:

$$X_{H_2} = X_{H_2}^{\circ} (1 - b_1 z_{eq})$$

$$X_{N_2} = X_{N_2}^{\circ} (1 - b_2 z_{eq})$$

$$X_A = X_A^{\circ} (1 + z_{eq})$$

$$X_{CH_4} = X_{CH_4}^{\circ} (1 + z_{eq})$$

Este cálculo de K_p supone un valor conocido para z_{eq} por lo que es necesario utilizar un método iterativo de cálculo.

La función error es:

$$\text{Error} = K_p p - \frac{z_{eq}}{x_{H_2}^{1.5} x_{N_2}^{0.5}}$$

En la figura 2.3-6 se muestra el diagrama de flujo para este cálculo.

La nueva estimación de z_{eq} se hizo con el método de Newton-Raphson con evaluación numérica de la derivada (ver pag. 75).

- Fugacidad del Nitrógeno.

Para calcular el coeficiente de fugacidad del nitrógeno se usó la ecuación de Cooper (16) obtenida por ajuste de datos experimentales.

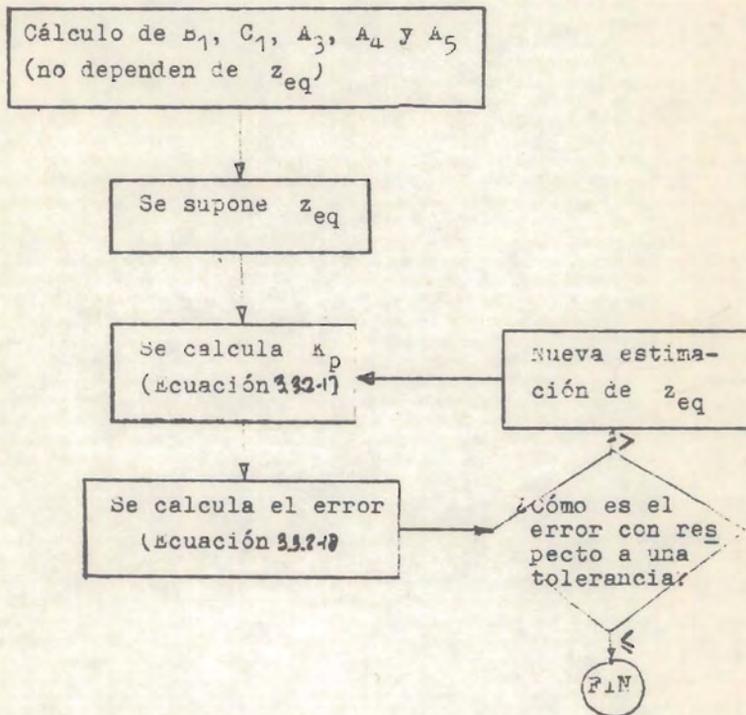


Figura 2.3-6.

$$\begin{aligned}
 Y_{N_2} = & 0.9343137 + 0.3101804 \cdot 10^{-3} T + 0.29896 \cdot 10^{-3} P \\
 & - 0.2707279 \cdot 10^{-6} T^2 + 0.4775207 \cdot 10^{-6} P^2 \\
 & \qquad \qquad \qquad (2.3-19)
 \end{aligned}$$

T está en °K y P en atm

Constante de velocidad de reacción.

La constante de velocidad de descomposición del amoníaco (k_2) se expresa matemáticamente como sigue (17):

$$k_2 = \frac{A_2}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

donde E_a es la energía de activación y su valor es

$$E_a = \begin{cases} 45000, & \text{si } T < 450^\circ\text{C} \\ 35000, & \text{si } 450^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C} \\ 30000, & \text{si } T > 500^\circ\text{C} \end{cases} \quad (2.3-20)$$

La constante de velocidad de reacción se calcula así

$$k_2 = \begin{cases} k_{450} \frac{723.16}{T} \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{T-723.16}{723.16 T}\right), & \text{si } T \leq 500^\circ\text{C} \\ k_{500} \frac{773.16}{T} \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{T-773.16}{773.16 T}\right), & \text{si } T > 500^\circ\text{C} \end{cases} \quad (2.3-21)$$

Difusión.

La magnitud de la difusión interna es función del tamaño de partícula. Se tienen partículas de aproximadamente 3 mm en el lecho catalítico; son los suficientemente para que pueda considerarse que las presiones del gas en el interior de éstas son constantes.

Las presiones parciales que aparecen en la ecuación de velocidad de reacción son las que tienen los componentes en la partícula; la diferencia entre éstas y las de la corriente gaseosa se deben a la difusión de los componentes hacia la partícula ó de la partícula a la corriente. Las ecuaciones de velocidad de difusión son:

$$r = k_{H_2} (P_{H_2g} - P_{H_2}) \quad (2.3-22a)$$

$$r = k_{N_2} (P_{N_2g} - P_{N_2}) \quad (2.3-22b)$$

$$r = k_{NH_3} (P_{NH_3} - P_{NH_3g}) \quad (2.3-22c)$$

donde k_j es el coeficiente de transferencia de masa del componente j . La importancia de la difusión se estudia en el análisis de sensibilidad y para las conclusiones hay que referirse a él.

La manera de obtener la velocidad de reacción es iterativa, y se muestra en la figura 2.3-7; es un método de -- sustitución directa y la convergencia se logra en tres ó cuatro iteraciones como máximo.

Coefficiente de transferencia de masa

El método seguido es el que propone Hougen (18) -- para la transferencia de masa con reacción química en lechos -- empacados.

La velocidad de transferencia de masa del componente i está dada por:

$$r = k_i (P_{ig} - P_i)$$

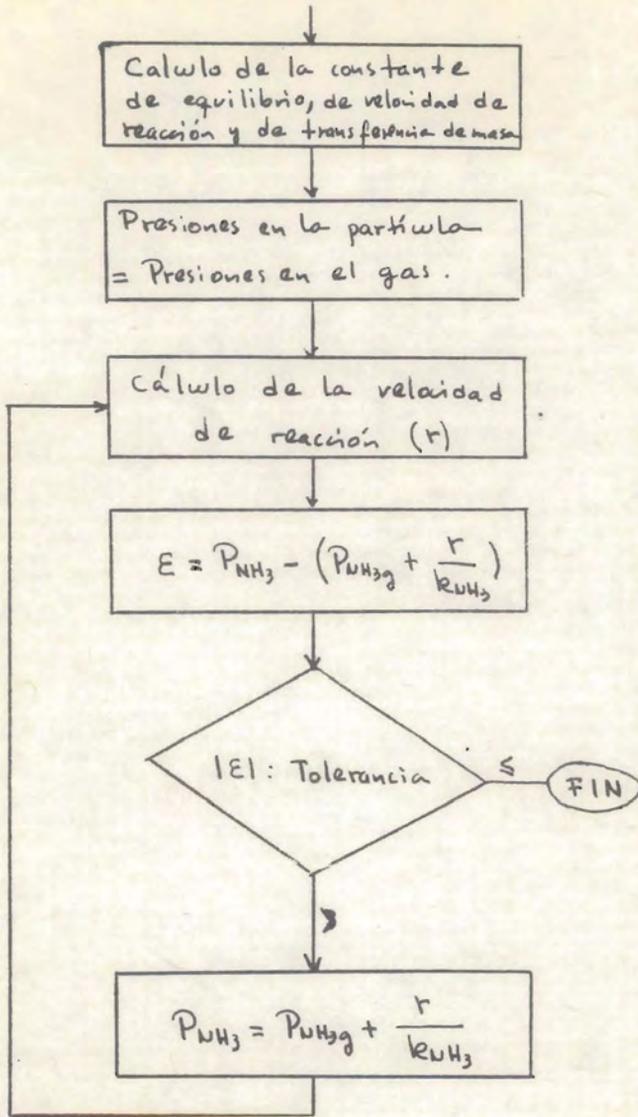


Fig 2.3-7

El coeficiente de transferencia de masa (k_i) cuando hay reacción química se calcula de una forma parecida al caso en el que no la hay.

Para detalles sobre esto ver el artículo de Hougen (18).

Las ecuaciones de cálculo son:

$$k_i = k_{gi} S_x \phi \quad (2.3-23a)$$

$$k_{gi} = j_d \left[\frac{G_m}{P_{fi}} \left(\frac{\mu}{D_{mi} \rho} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (2.3-23b)$$

$$j_d = \begin{cases} 0.84 Re^{-0.51} & , \text{ si } 0.01 \leq Re \leq 50 \\ 0.57 Re^{-0.41} & , \text{ si } 50 \leq Re \leq 1000 \end{cases} \quad (2.3-23c)$$

$$Re = \frac{G}{a_{nr} \phi \mu} \quad (2.3-23d)$$

$$P_{fi} = P - P_{gi} \left(\frac{\sum_{i=1}^n a_i}{a_i} \right) \quad (2.3-23e)$$

$$a_{nr} = \frac{6(1-\epsilon)}{5 D_p} \quad (2.3-23f)$$

Coefficientes de transmisión de calor

En el cálculo de éstos se utilizarán las siguientes expresiones:

a) para los gases que ascienden por la coraza del reactor (19):

$$h_{12} = 0.023 \frac{k_1}{D_1} \left(\frac{D_1 G_1}{\mu_1} \right)^{0.8} \left(\frac{C_{p1} \mu_1}{k_1} \right)^{0.4} \quad (2.3-24)$$

donde D_1 y G_1 son el diámetro equivalente y la masa velocidad en la sección 1, calculados en la forma usual, y los símbolos restantes ya fueron definidos.

b) Para los gases que bajan por fuera de los tubos llenos de catalizador, la ecuación utilizada es (20):

$$h_{34} = C \left(\frac{G_{av} D_{to}}{\mu_3} \right)^{0.6} \left(\frac{C_{p3} \mu_3}{k_3} \right)^{0.33} \frac{k_3}{D_{to}} \quad (2.3-25)$$

G_{av} es la masa velocidad promedio en esta sección, calculada con la sección de flujo media geométrica entre la del espacio sin mamparas y la que dejan libre éstas.

La constante C es función de la turbulencia que provocan las mamparas, y su valor se determina experimentalmente. Dado que en la literatura no se encuentran reportados valores de C adecuados al tipo de mamparas de que está provisto el reactor, se optó en este estudio por utilizarla como un parámetro en la simulación del estado estacionario (cf. cap 4)

c) Para los gases reaccionantes.

Aquí se utilizó la expresión propuesta por Leva et al (21,22) para la transferencia de calor en un lecho empacado cuando se trata de una remoción de calor

$$h_{45} = 3.5 f \frac{k_s}{D_{ti}} \left(\exp \left(-4.6 \frac{D_p}{D_{ti}} \right) \left(\frac{D_p G_s}{P_s} \right)^{0.7} \right) \quad (2.3-26)$$

expresión válida para $250 \leq Re \leq 3000$. En ella, f es un factor de corrección que toma en cuenta la conductividad térmica del catalizador ($f = 1.2$ en este caso) y se determina a partir de una correlación gráfica dada en (22, p. 417) Una limitación en esta ecuación es que en su desarrollo se ha supuesto que el número de Prandtl tiene un valor de 0.8 aproximadamente, que es el que corresponde al CO_2 en las condiciones experimentales utilizadas por Leva y sus colaboradores.

Las ecuaciones 2.3-1 a 2.3-26, junto con las que se refieren al cálculo de las propiedades físicas constituyen el modelo matemático del régimen transitorio del reactor Claude.

2.4 Modelo matemático del estado estacionario

Por definición, un estado del sistema en estudio es una colección formada por los perfiles de g , T_i ---- ($i = 1, \dots, 5$). Estas colecciones no son arbitrarias, sino que deben ser tales que las ecuaciones (2.3.1) a (2.3.26)

se vean satisfechas. La operación del sistema es una sucesión continua de estados (a cada tiempo le corresponde un estado del sistema) y se dice que el sistema está siendo operado a régimen estacionario si ese estado es el mismo para todo tiempo. Este estado muy particular se denomina estado estacionario, y será aquél en el cual las propiedades en un punto no varíen con el tiempo, es decir,

$$\frac{\partial g}{\partial t}(t, z) = 0$$

$$\frac{\partial T_k}{\partial t}(t, z) = 0, \quad k=1, \dots, 5$$

en $t \geq 0, 0 \leq z \leq L$. Por lo tanto, el estado estacionario del sistema deberá ser tal que

$$\frac{dg}{dz} = \frac{P_b r}{G_s}$$

$$\frac{dT_1}{dz} = \frac{\pi D_{c0} h_{21}}{W_0 C_{p1}} (T_2 - T_1)$$

$$\frac{dT_3}{dz} = \frac{\pi D_{ci} h_{32}}{W_0 C_{p3}} (T_3 - T_2) - \frac{\eta \pi D_{to} h_{34}}{W_0 C_{p3}} (T_4 - T_3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_5}{dz} &= \frac{k_a}{G_s C_{p5}} \frac{d^2 T_5}{dz^2} - \frac{\eta \pi D_{ti} h_{54}}{W C_{p5}} (T_5 - T_4) + \frac{\Delta h_r}{C_{p5}} \frac{dg}{dz} \\ &= \frac{k_a}{G_s C_{p5}} \frac{d^2 T_5}{dz^2} - \frac{\eta \pi D_{ti} h_{54}}{W C_{p5}} (T_5 - T_4) + \frac{\Delta h_r P_b r}{G_s C_{p5}} \end{aligned}$$

$$D_{c0} h_{21} (T_2 - T_1) = D_{ci} h_{32} (T_3 - T_2) \quad (3)$$

$$D_{ti} h_{54} (T_5 - T_4) = D_{to} h_{34} (T_4 - T_3) \quad (5)$$

Multiplicando ambos miembros de la tercera y la quinta de las ecuaciones anteriores por π y $\eta \pi$, respectivamente

te, se obtiene

$$\pi D_{co} h_{12} (T_2 - T_1) = \pi D_{ci} h_{32} (T_3 - T_2)$$
$$n \pi D_{ti} h_{54} (T_5 - T_4) = n \pi D_{to} h_{34} (T_4 - T_3)$$

Las dos ecuaciones anteriores muestran que existe un equilibrio térmico dinámico tanto en la pared del cilindro como en la de los tubos, pues los miembros de la izquierda representan el calor que la pared recibe y los de la derecha el que ésta dá, todo ello por unidad de longitud. De lo anterior se desprende que en el estado estacionario (y sólo en él) se puede hablar del "calor cedido de una corriente a otra a través de una pared metálica" y es cuando tiene sentido utilizar un "coeficiente total de transmisión de calor (U)."

Definase U_{31} y U_{53} tales que el calor transmitido por unidad de longitud de la corriente 3 a la corriente 1 sea

$$q_{31} = \pi D_{ci} U_{31} (T_3 - T_1)$$

y el cedido por la corriente 5 (gases reaccionantes) a la corriente 3 sea

$$q_{53} = n \pi D_{ti} U_{53} (T_5 - T_3)$$

Entonces se tiene que

$$T_2 - T_1 = \frac{q_{31}}{\pi D_{co} h_{12}}$$

$$T_3 - T_2 = \frac{q_{31}}{\pi D_{ci} h_{32}}$$

Sumando miembro a miembro las dos ecuaciones anteriores

$$\begin{aligned} T_3 - T_1 &= \frac{q_{31}}{\pi D_{ci}} \left(\frac{1}{h_{32}} + \frac{D_{ci}}{D_{co}} \frac{1}{h_{12}} \right) \\ &= U_{31} (T_3 - T_1) \left(\frac{1}{h_{32}} + \frac{D_{ci}}{D_{co}} \frac{1}{h_{12}} \right) \end{aligned}$$

$$\therefore U_{31} = \frac{1}{\frac{1}{h_{32}} + \frac{D_{ci}}{D_{co}} \frac{1}{h_{12}}}$$

En forma análoga se obtiene que

$$U_{53} = \frac{1}{\frac{1}{h_{54}} + \frac{D_{ti}}{D_{to}} \frac{1}{h_{43}}}$$

Substituyendo las igualdades

$$\begin{aligned} q_{31} &= \pi D_{ci} U_{31} (T_3 - T_1) \\ &= \pi D_{co} h_{21} (T_2 - T_1) \\ &= \pi D_{ci} h_{32} (T_3 - T_2) \\ q_{53} &= n \pi D_{ti} U_{53} (T_5 - T_3) \\ &= n \pi D_{to} h_{43} (T_4 - T_3) \\ &= n \pi D_{ti} h_{54} (T_5 - T_4) \end{aligned}$$

En las ecuaciones que satisface el estado estacionario se llega a que el comportamiento del reactor a régimen estacionario está descrito por:

$$\frac{dq}{dz} = \frac{\rho_b}{G_s} r \quad (2.4-1)$$

$$\frac{dT_1}{dz} = \frac{\pi D_{ci} U_{31}}{W_o C_{p1}} (T_3 - T_1) \quad (2.4-2)$$

$$T_2 = \frac{D_{co} h_{12}}{D_{co} h_{12} + D_{ci} h_{32}} T_1 + \frac{D_{ci} h_{32}}{D_{co} h_{12} + D_{ci} h_{32}} T_3 \quad (2.4-3)$$

$$\frac{dT_3}{dz} = \frac{\pi D_{ci} U_{31}}{W_o C_{p3}} (T_3 - T_1) - \frac{n \pi D_{ti} U_{53}}{W_o C_{p3}} (T_5 - T_3) \quad (2.4-4)$$

$$T_4 = \frac{D_{to} h_{34}}{D_{to} h_{34} + D_{ti} h_{54}} T_3 + \frac{D_{ti} h_{54}}{D_{to} h_{34} + D_{ti} h_{54}} T_5 \quad (2.4-5)$$

$$\frac{dT_T}{dz} = \frac{k_a}{G_S C_{pS}} \frac{d^2 T_T}{dz^2} - \frac{n\pi D_H U_{S3}}{W C_{pS}} (T_T - T_3) + \frac{\rho_b \Delta h r}{G_S \rho_S} r \quad (2.4-6)$$

Las condiciones iniciales y a la frontera para este sistema son:

$$g(0) = g_0 \quad (2.4-7)$$

$$T_1(0) = T_{10} \quad (2.4-8)$$

$$T_3(L) = T_1(L) \quad (2.4-9)$$

$$T_T(0) = T^* + \frac{k_a}{G_S C_{pS}} \frac{dT_T}{dz}(0) \quad (2.4-10)$$

$$\frac{dT_T}{dz}(L) = 0 \quad (2.4-11)$$

$$T^* = \left(1 - \frac{W_3}{W}\right) T_{10} + \frac{W_0}{W} T_3(0) \quad (2.4-12)$$

g_0 = Fracción masa de amoníaco en la alimentación

T_{10} = Temperatura de la alimentación

Y todos los símbolos restantes tienen el significado que se les dió al principio.

Tanto el término de velocidad de reacción como los coeficientes de transmisión de calor se calculan en la forma ya indicada arriba. Por lo que respecta a las propiedades físicas se calculan según resulta del Análisis de Sensibilidad (cf. Cap. 3)

Las ecuaciones (2.4-1) - (2.4-12), junto con las que sirven para el cálculo de los coeficientes involucrados en ellas, constituyen el modelo matemático del estado estacionario del reactor de amoníaco Claude.

Un modelo matemático simplificado en el sentido de que no toma en cuenta la conducción axial en el lecho catalético, es el que realmente se utilizó para efectuar la simulación del reactor en estado estacionario en este trabajo. Está constituido por las ecuaciones anteriores excepto (2.9-11), con la salvedad de que k_a se tomó como cero. Se sabe que - en reactores industriales de este tipo la influencia de la difusión longitudinal sobre los perfiles de temperatura y - composición en el estado estacionario es muy pequeña. En - efecto, en (23,24) se efectuaron cálculos sobre el estado - estacionario del reactor TVA y se encontró que la máxima diferencia entre ambos perfiles. (tomando en cuenta la conducción axial^evignorándola) era del orden de 0.6 °C, precisamente a la entrada del reactor.

3. Análisis de Sensibilidad

3.1 Motivaciones

En el capítulo anterior se plantearon los modelos matemáticos tanto del régimen transitorio como del estacionario del reactor Claude. El siguiente paso es la predicción de los estados del reactor utilizando tales modelos, lo cual se logrará mediante la implementación y subsecuente resolución de los mismos. Es necesario hacer notar que dada la gran no linealidad de los modelos propuestos, no es posible la resolución analítica de los mismos, por lo que ésta se efectuará utilizando métodos numéricos.

En los diferentes términos de las ecuaciones del modelo existen parámetros cuyo valor debe ser calculado antes de poder aplicar el método numérico de integración. Dichos parámetros pueden determinarse mediante métodos de distinta complejidad (desde considerarlos constantes hasta usar complicados modelos teóricos) siendo siempre los más precisos los que requieren mayor tiempo de cálculo y de implementación. Una forma de decidir que tan sofisticado debe ser el método empleado para estimar un cierto parámetro es basarse en la información suministrada por un análisis de sensibilidad, según se explica en la siguiente sección.

En este caso concreto los parámetros en cuestión son las propiedades físicas, así como el calor de reacción y la velocidad de la misma, por lo que los resultados de éste ----

análisis serán la forma de calcular estas cantidades. Mas precisamente, se pretenderá decidir cuantitativamente que propiedades del sistema se considerarán constantes en este estudio, cuales variables y además, con que grado de precisión deberán ser calculadas.

3.2 Método a seguir en el Análisis de Sensibilidad

Para facilidad en la referencia se repetirán las ecuaciones (2.3-1) a (2.3-6)

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{G_5}{\epsilon E_5} \left(\frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{E_b}{G_5} r \right)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = -\frac{G_1}{E_1} \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} - \frac{\pi D_{i0} h_{21}}{W_0 C_{p1}} (T_2 - T_1) \right)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{4 D_{i1} h_{32}}{P_2 (D_{i0}^2 - D_{i1}^2) C_{p2}} (T_3 - T_2) - \frac{4 D_{c0} h_{12}}{P_2 (D_{c0}^2 - D_{c1}^2) X_{p2}} (T_2 - T_1)$$

$$\frac{\partial T_3}{\partial t} = \frac{G_3}{E_3} \left(\frac{\partial T_3}{\partial z} + \frac{\pi D_{i0} h_{43}}{W_0 C_{p3}} (T_4 - T_3) - \frac{\pi D_{i1} h_{32}}{W_0 C_{p3}} (T_3 - T_2) \right)$$

$$\frac{\partial T_4}{\partial t} = \frac{4 D_{i1} h_{54}}{P_4 (D_{i0}^2 - D_{i1}^2) C_{p4}} (T_5 - T_4) - \frac{4 D_{i0} h_{24}}{P_4 (D_{i0}^2 - D_{i1}^2) C_{p4}} (T_4 - T_3)$$

$$\frac{\partial T_5}{\partial t} = -\frac{G_5}{\left[\epsilon + (1-\epsilon) \frac{P_7 C_{p,p}}{P_5 C_{p5}} \right] P_5} \left[\frac{\partial T_5}{\partial z} + \frac{(-\Delta h_r) Q_9}{C_{p5} \theta z} - \frac{E_a}{G_5 C_{p5}} \frac{\partial^2 T_5}{\partial z^2} + \frac{\pi D_{i1} h_{54}}{W C_{p5}} (T_5 - T_4) \right]$$

Se observa que en las ecuaciones anteriores la densidad aparece explícitamente solo en (3.2-1), (3.2-2), (3.2-4) y (3.2-6) y en ellas se encuentra como factor del segundo miembro de la ecuación correspondiente. Estos segundos miembros son los que dan el valor de la derivada con respecto al tiem-

po de la propiedad correspondiente y ésta es la que finalmente determina la variación de la misma.

De lo anterior resulta evidente la gran importancia de calcular las densidades ρ_1, ρ_3 y ρ_5 en la forma más precisa posible y no se abundará sobre la forma de cálculo de la densidad, la cual se encuentra en la sección de resultados de este mismo capítulo.

Siguiendo con las ecuaciones de balance de materia y energía en las secciones 1, 3 y 5, es claro que una buena parte de la influencia de los parámetros se encuentra en los segundos miembros de las mismas; más aún, esta influencia se refleja en el cálculo de

$$y_0 = \frac{\rho_0 r}{G_5}$$

$$y_1 = \frac{\pi D_{co} h_{21} (T_2 - T_1)}{W_0 C_{p1}}$$

$$y_2 = \frac{\pi D_{ci} h_{32} (T_3 - T_2) - \pi \pi D_{ho} h_{43} (T_4 - T_3)}{W_0 C_{p3}}$$

$$y_3 = \frac{\Delta h r}{C_{p5}} \frac{\partial g}{\partial z} - \frac{\pi D_{ti} h_{54} (T_5 - T_4)}{W C_{p5}} + \frac{k_a}{G_5 C_{p5}} \frac{\partial^2 T_5}{\partial z^2}$$

en el modelo del régimen no permanente y

$$y_3 = \frac{\rho_0 \Delta h r}{G_5 C_{p5}} r - \frac{\pi D_{ti} h_{54} (T_5 - T_4)}{W C_{p5}} + \frac{k_a}{G_5 C_{p5}} \frac{\partial^2 T_5}{\partial z^2}$$

en el modelo del régimen permanente.

De las ecuaciones anteriores es claro que el cálculo de la velocidad de reacción es muy importante y sólo se tratará en esta parte de análisis de sensibilidad la importancia que tiene la difusión de los reactivos de la fase gaseosa a la partícula de catalizador y de los productos en sentido inverso en el buen

cálculo de r .

Por lo que respecta a los términos η_1, η_2, η_3 ellos sí se analizarán en forma más cuidadosa en lo que respecta a la influencia de los diferentes parámetros sobre su cálculo. Antes de proceder a desarrollar el método de análisis utilizado es conveniente incluir algunas aclaraciones acerca de η_3 . En su expresión de definición aparecen dos términos:

$$\frac{\Delta h_r}{C_p} \frac{\partial g}{\partial z} \qquad \frac{k_a}{G_s C_p} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}$$

en el caso no estacionario y

$$\frac{P_b \Delta h_r}{G_s C_p} r \qquad \frac{k_a}{G_s C_p} \frac{d^2 T_g}{dz^2}$$

en el caso contrario. En este estudio se analizará solamente el segundo y éste para el modelo simplificado (en el que se despreja la conducción axial en el lecho catalítico), suponiendo que los resultados que arroje este análisis seguirán siendo válidos en el caso no estacionario.

Se observa que en el caso estacionario

$$\frac{dT_{2i-1}}{dz} = \eta_i \quad (i=1,2,3)$$

por lo cual (ecuaciones 2.4-2, 2.4-4, 2.4-6)

$$\eta_1 = \frac{\pi D_i U_{31}}{W_0 C_{p1}} (T_3 - T_1)$$

$$\eta_2 = \frac{\pi D_i U_{31}}{W_0 C_{p3}} (T_3 - T_1) - \frac{\pi D_i U_{53}}{W_0 C_{p3}} (T_5 - T_3)$$

$$\eta_3 = \frac{P_b \Delta h_r}{G_s C_p} r - \frac{\pi D_i U_{53}}{W C_p} (T_5 - T_3)$$

Los parámetros que serán investigados son las propiedades físicas, a saber

$$\mu_i, C_{pi}, k_i \quad (i=1,3,5)$$

y el calor de reacción ΔH_r . Para sistematizar la nomenclatura, tales parámetros se denotarán por U_1, \dots, U_9, U_{10} respectivamente, por lo que $y_i = f_i(q, T_1, T_2, T_5, U_1, \dots, U_{10})$, $(i=1,2,3)$ donde es claro que $U_j = U_j(q, T_1, T_2, T_5)$, $j=1, \dots, 10$.

Claramente, la influencia del parámetro U_j ($1 \leq j \leq 10$) en el cálculo de y_i está medida por

$$\frac{\partial y_i}{\partial U_j}$$

Cuanto más grande en valor absoluto sea ésta, mayor será la influencia de U_j sobre y_i . Ahora bien, como en este estudio lo que se pretende es precisar la influencia de un error en la determinación de U_j sobre y_i , se presenta la dificultad de que la importancia de ese error depende de la magnitud de los números que representan a U_j y y_i , los cuales a su vez dependen del sistema de unidades empleado, lo que hace carente de sentido el hablar de que la derivada sea "grande" o que no lo sea. Esta dificultad se vence si se utilizan variables adimensionales o, de no ser así, si se mide el efecto de U_j sobre y_i en forma relativa, e.d., mediante la cantidad

$$\alpha_{ij} = \frac{U_j}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial U_j}$$

Si se analiza con cuidado la última expresión, se verá que η_{ij} representa el error relativo introducido en el cálculo de u_i por unidad de error relativo cometido en la estimación de u_j . Ahora sí se puede hablar en forma absoluta, pues α_{ij} es adimensional: Cuánto mayor sea $|\alpha_{ij}|$, mayor será el efecto de un error en la estimación de u_j sobre el cálculo de u_i , por lo que se requerirá estimar u_j con mayor precisión. En 3.3 se dan los criterios de decisión a este respecto.

A continuación se dan las expresiones obtenidas para las α_{ij} 's:

$$\alpha_{1j} = \frac{u_j}{U_{31}} \frac{\partial U_{31}}{\partial u_j} - \frac{u_1}{u_1} \frac{\partial u_1}{\partial u_j} \quad j=1, \dots, 10$$

$$\alpha_{2j} = \frac{\frac{\partial U_{31}}{\partial u_j} - \frac{n D h_i}{D t_0} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_1} \right) \frac{\partial U_{53}}{\partial u_j}}{\frac{U_{31}}{u_j} - \frac{n D h_i}{D u} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_3 - T_1} \right) \frac{U_{93}}{u_j}} - \frac{u_j}{u_5} \frac{\partial u_5}{\partial u_j} \quad j=1, \dots, 10$$

$$\alpha_{3j} = \frac{\frac{\partial U_{93}}{\partial u_j} - \frac{W e_0 r}{m D h_i G_5 (T_2 - T_3)} \frac{\partial u_{10}}{\partial u_j}}{\frac{U_{93}}{u_j} - \frac{W e_0 r}{m D h_i G_5 (T_2 - T_3)} \frac{u_{10}}{u_j}} - \frac{u_j}{u_8} \frac{\partial u_8}{\partial u_j} \quad j=1, \dots, 10$$

En las fórmulas anteriores, es claro que

$$\frac{\partial u_i}{\partial u_i} = \delta_{ij}$$

Además

$$\frac{\partial U_{31}}{\partial u_i} = U_{31}^2 \left[\frac{1}{h_{32}^2} \frac{\partial h_{32}}{\partial u_i} + \frac{D u}{D t_0} \frac{1}{h_{21}^2} \frac{\partial h_{21}}{\partial u_i} \right]$$

$$\frac{\partial U_{93}}{\partial u_i} = U_{93}^2 \left[\frac{1}{h_{54}^2} \frac{\partial h_{54}}{\partial u_i} + \frac{D h_i}{D t_0} \frac{1}{h_{43}^2} \frac{\partial h_{43}}{\partial u_i} \right]$$

Las expresiones para el cálculo de los coeficientes de transmisión de calor se pueden dar en la forma

$$h_{21} = A u_1^{-0.4} u_2^{0.4} u_3^{0.6}$$

$$h_{43} = h_{32} = B u_4^{-0.27} u_5^{0.33} u_6^{-0.33}$$

$$h_{54} = C u_7^{-0.7} u_8^{0.0} u_9^{1.0}$$

donde

$$A = 0.023 G_i^{0.8} / D_i^{0.2}$$

$$B = c G_{ev}^{0.6} D_{to}^{0.6}$$

$$C = 3.5 f e^{-4.6 \frac{D_p}{D_i}} D_p^{0.7} G_s^{0.7} / D_i$$

por ello

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_{21}}{\partial u_i} &= \alpha_j \frac{h_{21}}{u_i} \\ \frac{\partial h_{43}}{\partial u_i} &= \frac{\partial h_{32}}{\partial u_i} = \beta_j \frac{h_{32}}{u_i} \\ \frac{\partial h_{54}}{\partial u_i} &= \delta_j \frac{h_{54}}{u_i} \end{aligned} \quad j=1, \dots, 10$$

donde $\alpha_j, \beta_j, \delta_j$ son los exponentes a los que se encuentra elevada u_j en la expresión para h_{21}, h_{32} y h_{54} , respectivamente.

Difusión.

El fenómeno de reacción consiste en la difusión de los componentes de ó hacia la partícula y en la reacción química en ésta. El problema a resolver es qué tanto influye la difusión en este fenómeno. La medida que se utilizará es:

$$\alpha_j = \left(\frac{\partial r}{\partial k_j} \right) \frac{k_j}{r}$$

La base de esta medida es que la influencia de la difusión del componente j (α_j) está dada por la variación de la velocidad de reacción al cambiar la constante de difusión (k_{vj}). Se pone en forma adimensional para poder comparar los resultados. La importancia de la reacción química en la partícula está dada de igual forma por:

$$\alpha_v = \left(\frac{\partial r}{\partial k_{vj}} \right) \frac{k_{vj}}{r}$$

donde

$$k_{vj} = k_2 \left(\frac{r_{NH_3}^2}{r_{N_2}^3} \right)^{1-\alpha} \exp \left(\frac{(\alpha \bar{V}_s - \bar{V}_a) P}{RT} \right)$$

Las ecuaciones de las velocidades son:

reacción química : $r = k_v \left[k_p P_{N_2} \left(\frac{P_{He}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{He}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (3.2-7)$

difusión del N_2 : $r = k_{N_2} (P_{N_2g} - P_{N_2}) \quad (3.2-8)$

difusión del H_2 : $r = k_{H_2} (P_{H_2g} - P_{H_2}) \quad (3.2-9)$

difusión del NH_3 : $r = -k_{NH_3} (P_{NH_3g} - P_{NH_3}) \quad (3.2-10)$

Despejando de las últimas tres ecuaciones las presiones en la partícula y substituyéndolas en la primera ecuación se obtiene:

$$r = k_v \left\{ k_p \left(P_{N_2g} - \frac{r}{k_{N_2}} \right) \left[\frac{\left(P_{H_2g} - \frac{r}{k_{H_2}} \right)^3}{\left(P_{NH_3g} + \frac{r}{k_{NH_3}} \right)^2} \right]^\alpha - \left[\frac{\left(P_{NH_3g} + \frac{r}{k_{NH_3}} \right)^2}{\left(P_{H_2g} - \frac{r}{k_{H_2}} \right)^3} \right]^{1-\alpha} \right\}$$

Esta es una función implícita en r , donde las variables independientes son las constantes de difusión y velocidad, la temperatura y las presiones en la corriente gaseosa. Se fijará la temperatura y las presiones en la corriente gaseosa para obtener las alfas. Entonces

$$\text{factor} = \frac{1}{k_v} \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^\alpha + \frac{k_p}{k_{\text{N}_2}} + \frac{3}{k_{\text{H}_2}} \left(\alpha k_p \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{H}_2}} + \beta \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^4} \right) + \frac{2}{k_{\text{NH}_3}} \left(\alpha k_p \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}} + \beta \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^3} \right)$$

$$\alpha_v = \frac{\frac{1}{k_v} \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^\alpha}{\text{factor}}$$

$$\alpha_{\text{N}_2} = \frac{\frac{k_p}{k_{\text{N}_2}}}{\text{factor}}$$

$$\alpha_{\text{H}_2} = \frac{\frac{3}{k_{\text{H}_2}} \left(\alpha k_p \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{H}_2}} + \beta \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^4} \right)}{\text{factor}}$$

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{\frac{2}{k_{\text{NH}_3}} \left(\alpha k_p \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}} + \beta \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^3} \right)}{\text{factor}}$$

Las alfas así obtenidas tienen la propiedad de que suman uno. Esta es una comprobación de que representan lo que se pide, además tienen una estructura que recuerda la idea de resistencias en serie, esto es, si se llama R_j la resistencia a la difusión del componente j y R_v la resistencia a la reacción química en la partícula, se tiene que

$$R_v = \frac{1}{k_v} \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\alpha$$

$$R_{H_2} = \frac{3}{k_{H_2}} \left(\alpha K_p \frac{P_{N_2}}{P_{H_2}} + \beta \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^4} \right)$$

$$R_{N_2} = \frac{K_p}{k_{N_2}}$$

$$R_{NH_3} = \frac{2}{k_{NH_3}} \left(\alpha K_p \frac{P_{N_2}}{P_{NH_3}} + \beta \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^3} \right)$$

$$R_T = R_v + R_{H_2} + R_{N_2} + R_{NH_3}$$

y substituyendo esto en las alfas

$$\alpha_v = \frac{R_v}{R_T} \quad \alpha_{N_2} = \frac{R_{N_2}}{R_T}$$

$$\alpha_{H_2} = \frac{R_{H_2}}{R_T} \quad \alpha_{NH_3} = \frac{R_{NH_3}}{R_T}$$

Con los resultados de este análisis se puede saber qué difusión ó difusiones se van a tomar en cuenta y cuál es su importancia.

El error cometido en el cálculo de la velocidad de reacción por mala estimación del coeficiente de difusión está dado por

$$\alpha_{D_j} = \left[\left(\frac{\partial r}{\partial k_j} \right) \frac{k_j}{r} \right] \left[\left(\frac{\partial k_j}{\partial D_j} \right) \frac{D_j}{k_j} \right]$$

$$\alpha_{D_j} = \alpha_j \left[\left(\frac{\partial k_j}{\partial D_j} \right) \frac{D_j}{k_j} \right]$$

La dependencia de α_j con el coeficiente de difusión es de la forma siguiente:

$$k_j = a D_j^{\frac{2}{3}}$$

entonces la expresión de α_{D_j} queda

$$\alpha_{D_j} = \frac{2}{3} \alpha_j$$

Se calculará ahora la magnitud del error que se cometería si no se tomara en cuenta la difusión.

$$\varepsilon = \frac{r_g - r}{r}$$

donde r_g es la velocidad de reacción calculada sin difusión (con presiones en la fase gaseosa) y r es la velocidad real de reacción calculada con difusión (con presiones en la partícula). Se puede aproximar por:

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial r}{\partial P} \right) \frac{P_g - P}{r}$$

y será más correcta mientras más constante sea $\left(\frac{\partial r}{\partial P} \right)$

Como $r = r_1(k_v, P)$ (3.2-7)

$$r = r_2(k_j, P) \quad (3.2-8)$$

se tiene que

de (3.2-8)

$$P = P(r, k_j)$$

subst. en (3.2-8)

$$r = r_3(k_v, k_j) \quad (3.2-11)$$

de (3.2-8)

$$k_j = k_j(P, r) \quad (3.2-12)$$

subst. (3.2-11) en (3.2-12)

$$k_j = k_j(P, k_v) \quad (3.2-13)$$

usando las ecs. (3.2-11) y (3.2-13)

$$\left(\frac{\partial r}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial r}{\partial k_j}\right) \left(\frac{\partial k_j}{\partial P}\right)$$

La ecuación de cálculo del error resulta:

$$\epsilon = \frac{\left(\frac{\partial r}{\partial k_j}\right) \frac{\partial k_j}{r}}{1 - \left(\frac{\partial r}{\partial k_j}\right) \frac{k_j}{r}} = \frac{\alpha_j}{1 - \alpha_j}$$

Esta ecuación dice que el error crece desmedidamente cuando aumenta la importancia de la difusión. Cuando la difusión explica más del 50 % el valor del error es mayor de uno.

3.3 Criterio de decisión.

El criterio a seguir para saber de qué manera se calcularán las propiedades está basado en la magnitud del coeficiente de sensibilidad y se muestra a continuación, para

Valor de α

Diagnóstico

$$|\alpha| > 1$$

Cualquier error se amplifica; propiedades críticas. Es necesaria una muy buena estimación.

$$1 > |\alpha| > 0.8$$

Los errores no se amplifican; es una zona de transición. Se necesita una buena estimación.

$$0.8 > |\alpha| > 0.2$$

Los errores se reducen a la mitad aproximadamente; propiedades de influencia media. Se necesita una estimación regular.

$$0.2 > |\alpha|$$

Los errores se reducen a menos de la quinta parte; propiedades que casi no influyen. Cualquier estimación es buena.

El diagrama de flujo para este criterio de decisión aparece en la figura (3.3-1).

3.4 Resultados.

Para obtener los coeficientes de sensibilidad es necesario

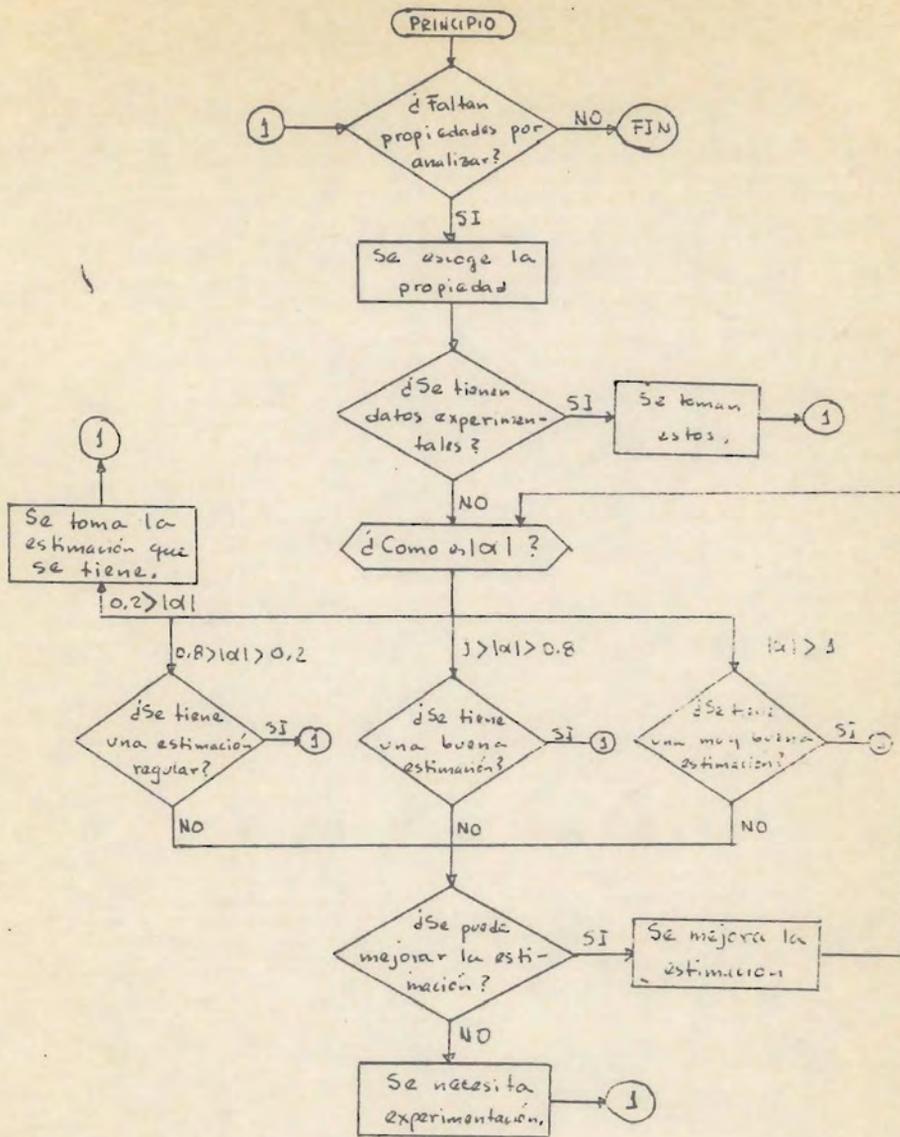


Fig 3.3-1

tener una estimación preliminar de las propiedades; se propone la siguiente forma de calcularlas. En las conclusiones se determinará si es necesario una mejor estimación ó no.

3.4.1 Densidad.

El cálculo de la densidad requiere de una ecuación de estado, se efectuó una investigación bibliográfica para obtener datos de presión-volumen-temperatura para la mezcla problema ($H_2-N_2-NH_3-Ar-CH_4$) y lo encontrado está resumido en la tabla (3.4-1)

T A B L A (3.4-1)

Composición (Frac. mol) Mezcla					Rango de presiones	Rango de temperatura	Referencia bibliográfica
H ₂	N ₂	NH ₃	Ar	CH ₄			
0.586 0.527	0.196 0.196	0.218 0.198	0 .040	0 .059	de 0 atm a 300 atm	de 75°C a 150°C	69
0.665 0.601 0.586	0.264 0.276 0.239	0.071 0.123 0.175	0 0 0	0 0 0	de 0 atm a 300 atm	de 0°C a 150°C	70
1 0.874 0.517 0.261 0	0 0.126 0.483 0.739 1	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	de 25 atm a 1000 "	de 0°C a 300 °C	71
0.25 0.505 0.753	0.75 0.495 0.247	0 0 0	0 0 0	0 0 0	de 1000atm a 3000 atm	de 25°C a 125°C	72
0	0	1	0	0	de 100atm a 1100 atm	de 0°C a 210"	73

Se utilizaron estos datos para probar las ecuaciones de estado (25) de Martin-Hou, de Hirschfelder (26), de Beattie-Bridgeman (27) y de Van der Waals (28). Las expresiones matemáticas de éstas están en el Apéndice 2.

La ecuación de Martin-Hou ajustó muy bien para bajas presiones pero arriba de 100 atm las desviaciones eran notables y además crecían en forma exponencial. Martin-Hou proponen la adición de un término exponencial para eliminar estos errores (25).

La mejora que se obtiene no justifica el trabajo necesario para lograrla (habría que hacer muchas correlaciones, primero para cada sustancia y después para la mezcla), por lo cual se decidió descartar esta ecuación.

La ecuación de Hirschfelder-Buechler-Mc Gee-Sutton dió resultados buenos para las sustancias puras. Para calcular la densidad de la mezcla es necesario obtener primero las constantes -- pseudocríticas, para lo cual se han desarrollado varias reglas (29). Las propiedades críticas del hidrógeno y del amoníaco son bastante diferentes, por ejemplo, las temperaturas críticas son 33.3 °K y 405.6 °K respectivamente, esto hace que ninguna regla dé resultados satisfactorios. Al substituir las propiedades pseudocríticas así calculadas en la ecuación de estado, los errores producidos fueron demasiado grandes para considerar a la ecuación como buena para el cálculo de la densidad.

Como los resultados anteriores no condujeron a nada se pro-

baron dos ecuaciones mucho más sencillas, la de Van der Waals la de Beattie-Bridgeman. La primera tuvo desviaciones mayores que las obtenidas con las anteriores y también se descartó.

Finalmente la de Beattie-Bridgeman dió buenos resultados. Los errores fueron más ó menos constantes en todo el rango probado. En la literatura se han reportado comprobaciones de esta ecuación y se ha encontrado que es la mejor ecuación para predecir la densidad de la mezcla ($N_2-H_2-NH_3-Ar-CH_4$).

3.4.2 Viscosidad.

Para la estimación de las propiedades siguientes se hizo -- referencia al libro de Reid y Sherwood (30). La estimación de la viscosidad está ampliamente discutida en la pag. 395.

Primero se calculó la viscosidad de cada substancia a baja presión. Para esto se utilizó la correlación de Sutherland (31)

$$\mu_i(T) = \frac{b_i T^{\frac{3}{2}}}{(S_i + T)}$$

donde b y S son constantes para cada substancia.

Una tabla de estas constantes se encuentra en (34), (ver tabla 4.4-5).

Esta ecuación es bastante buena para correlacionar la viscosidad con la temperatura. Si se hace una gráfica $\frac{T^{\frac{3}{2}}}{\mu}$ contra T los puntos caen bastante bien en una línea recta de pendiente $\frac{1}{b}$

y ordenada al origen S .

Una vez obtenida la viscosidad de cada sustancia a baja presión y a la temperatura de trabajo se calculó la viscosidad de la mezcla (a alta presión) por el método de Wilke (33). Las ecuaciones son:

$$\mu_m^0(T) = \sum_{i=1}^n \mu_i \left[1 + \sum_{j=1, j \neq i}^n \phi_{ij} \left(\frac{x_j}{x_i} \right) \right]^{-1}$$

$$\phi_{ij} = \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \left[\sqrt{8} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-1}$$

La viscosidad a alta presión se estimó de la manera siguiente:

$$(\mu_m - \mu_m^0) \xi_m = f(\rho_{rm})$$

$$\xi_m = T_{cm}^{\frac{1}{6}} M_m^{-\frac{1}{2}} P_{cm}^{-\frac{2}{3}}$$

Dean y Stiel expresaron el lado derecho de la ecuación de esta forma:

$$f(\rho_{rm}) = 10.8 \cdot 10^{-5} \left[\exp(1.439 \rho_{rm}) - \exp(1.111 \rho_{rm}^{1.858}) \right]$$

Las propiedades pseudocríticas que se recomiendan para este caso son las dadas por la regla modificada de Praunitz y Gunn

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n x_i T_{ci}$$

$$Z_{cm} = \sum_{i=1}^n x_i Z_{ci}$$

$$V_{cm} = \sum_{i=1}^n x_i V_{ci}$$

$$P_{cm} = Z_{cm} R T_{cm} V_{cm}^{-1}$$

3.4.3 Conductividad térmica.

El camino seguido fué el mismo que en el caso de la viscosidad. La conductividad térmica de cada sustancia a baja presión y a la temperatura de trabajo está dada por la ecuación empírica propuesta en (34)

$$k_i(T) = k_i(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_i}$$

En la misma referencia se puede encontrar una tabla de estas constantes para las sustancias en el gas de síntesis, ver tabla (3.4-5).

Para la mezcla se usó la ecuación de Wassiljewa (35)

$$k_m^0(T) = \sum_{i=1}^n k_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n A_{ij} \left(\frac{x_j}{x_i} \right) \right]^{-1}$$

Lindsay y Bromley (36) propusieron la siguiente ecuación -- para A_{ij} basándose en el modelo del gas de Sutherland

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left(1 + \left[\left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right) \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{3}{4}} \left(1 + \frac{S_i}{T} \right) \left(1 + \frac{S_j}{T} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}} \right)^2 \frac{1 + \frac{S_{ij}}{T}}{1 + \frac{S_i}{T}}$$

La constante de interacción de Sutherland (S_{ij}) está dada por

$$S_{ij} = C_s (S_i S_j)^{\frac{1}{2}}$$

se escogió un valor de 0.733 para C_s .

Para la conductividad térmica de la mezcla a alta presión no se ha desarrollado nada, lo único que se puede hacer es aplicar las correlaciones desarrolladas para las sustancias puras usando propiedades pseudocríticas (igual que en el cálculo de la vis

cosidad).

Stiel y Thodos relacionaron la conductividad a alta presión con la densidad reducida, ver fig. 10-7 (pag. 480) (30). Expresiones análfticas de las curvas son las siguientes:

$$(k_m - k_m^0) \gamma Z_{cm}^5 = \begin{cases} 14 \cdot 10^{-8} [\exp(-0.535 p_{rm}) - 1], & \text{si } p_{rm} < 0.5 \\ 13.1 \cdot 10^{-8} [\exp(0.67 p_{rm}) - 1.069], & \text{si } 0.5 < p_{rm} < 2 \\ 2.976 \cdot 10^{-8} [\exp(1.155 p_{rm}) + 2.016], & \text{si } 2 < p_{rm} < 2.8 \end{cases}$$

$$\gamma = T_{cm}^{\frac{1}{6}} M_{cm}^{\frac{1}{2}} P_{cm}^{-\frac{2}{3}}$$

3.4.4 Coefficientes de difusión.

El coeficiente de difusión de un componente en la mezcla se calculó utilizando la ecuación propuesta por Hougen (37).

$$D_{im} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{D_{ij}} \cdot \frac{P_{ji}}{P} \left(x_j - x_i \frac{a_j}{a_i} \right)^{-1}$$

La estimación de D_{ij} se dá a continuación: se partieron de valores experimentales a baja presión y una temperatura. Los datos encontrados (38) son los de la tabla (3.4-2).

Para las mezclas binarias que no se encontró ningún dato en la literatura se estimó utilizando la siguiente ecuación (39):

$$D_{ij} = 2.628 \cdot 10^{-19} \frac{\sqrt{\frac{1}{2} T^3 (M_i^{-1} + M_j^{-1})}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_2}$$

T A B L A (3.4-2)

Mezcla	Temperatura (°K)	$(D_{ij})_P \frac{\text{cm}^2 \text{ atm}}{\text{seg}}$
Ar-NH ₃	333	0.253
Ar-H ₂	628	3.210
Ar-CH ₄	298	0.202
Ar-N ₂	-	-
H ₂ -NH ₃	533	2.149
H ₂ -CH ₄	288	0.694
H ₂ -N ₂	573	2.417
N ₂ -NH ₃	358	0.328
N ₂ -CH ₄	-	-
NH ₃ -CH ₄	-	-

Los resultados fueron:

T A B L A (3.4-3)

Mezcla	Temperatura (°K)	$(D_{ij})_P \frac{\text{cm}^2 \text{ atm}}{\text{seg}}$
Ar-N ₂	700	0.836
N ₂ -CH ₄	700	0.9322
NH ₃ -CH ₄	700	1.046

La influencia de la temperatura en el coeficiente de difusión binario se tomó como:

$$(D_{ij} \rho)_T = k_{ij} T^{\frac{1}{2}}$$

donde

$$k_{ij} = (D_{ij} \rho)_{T_0}^{\circ} R^{-1} T_0^{-\frac{3}{2}}$$

Los valores de esta constante están en la tabla (3.4-5).

Para el coeficiente de difusión a alta presión la única -- manera de estimarlo que se encontró en la literatura fué la -- que dió la teoría de Enskog para los gases. La ecuación resultante es (40):

$$(D_{ij} \rho) = (D_{ij} \rho)^{\circ} \chi_{ij}$$

donde χ_{ij} se calcula así

$$\chi_{ij} = 1 + 0.625 \left(\frac{b_{0ij}}{V} \right) + 0.2869 \left(\frac{b_{0ij}}{V} \right)^2 + 0.115 \left(\frac{b_{0ij}}{V} \right)^3$$

$$b_{0ij} = \left[\frac{1}{2} \left(b_{0i}^{\frac{1}{3}} + b_{0j}^{\frac{1}{3}} \right) \right]^3$$

3.4.5 Calores específicos a presión constante.

Estos se calcularon mediante la expresión

$$c_p^{\circ} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$$

Las constantes se tomaron de (41), ver tabla (3.4-5).

El C_p varía poco con la presión y el único que tiene valores diferentes es el amoníaco. Sha (42) correlacionó la diferencia entre el C_p del amoníaco a la presión de trabajo y el C_p a baja presión contra la temperatura y presión. Los resultados son:

$$(C_p - C_p^0)_{NH_3} = (96.1678 - 0.06757 P) - (0.2225 - 1.6847 \cdot 10^{-4} P) T + (1.289 \cdot 10^{-4} - 1.0095 \cdot 10^{-7} P) T^2$$

3.4.6 Calor de reacción.

Guillespie y Beattie (43) utilizaron la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman para obtener la influencia de la presión en el calor de reacción llegando a la ecuación siguiente:

$$\Delta h = - \left(0.54526 + \frac{840.609}{T} + \frac{459.73410^6}{T^3} \right) P - 5.34685 T - 0.02525 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.69167 \cdot 10^{-6} T^3 - 9157.09$$

3.4.7. Coefficientes de sensibilidad.

Los coeficientes de sensibilidad se obtuvieron para un perfil representativo de las temperaturas y conversión en el reactor. Los datos de la pag. 160 fueron los que se usaron.

Se hizo una primera corrida con un perfil y constantes propuestos y después con un perfil y constantes reales. Los resul-

tados obtenidos con la segunda no cambiaron el criterio tomado inicialmente. Se muestran a continuación los resultados obtenidos con el perfil y constantes reales. Ver tabla (3.4-4a y 4b).

3.5 Conclusiones.

La calidad requerida en la estimación de las propiedades -- es como sigue:

Densidad	Buena
Viscosidad	Regular
Conductividad térmica	Regular
Calor específico	Muy buena
Calor de reacción	Muy buena
Difusividad	Regular

Al aplicar el criterio de decisión se obtuvo la siguiente conclusión:

La estimación de las propiedades es adecuada.

En lo que respecta a la velocidad de reacción la difusión del NH_3 es la única importante explicando con esto más del 99% del fenómeno. Entonces las presiones parciales del N_2 y del H_2 en la partícula se hicieron iguales a las de la corriente gaseosa.

T A B L A (3.4-4a)

Corriente	Propiedad	Coef. de sensibilidad	Calidad de estimación
Gases en el Catalizador	Viscosidad	- 0.37	Regular
	Calor específico	- 1.0	Muy buena
	Cond. térmica	+ 0.52	Regular
Gases por fuera tubos	Viscosidad	+ 0.09	Regular
	Calor específico	+ 0.69	Muy buena
	Cond. térmica	- 0.13	Regular
Gases por la coraza	Viscosidad	- 0.30	Regular
	Calor específico	- 0.70	Muy buena
	Cond. térmica	+ 0.45	Regular
	Difusividad NH ₃	+ 0.15	Regular
	Difusividad N ₂	Despreciable	Regular
	Difusividad H ₂	Despreciable	Regular
	Calor de reacción	+ 1.06	Muy buena

TABLA 3.4 - 4 b

Punto del reactor	α_{NH_3}	α_{N_2}	α_{H_2}	$\alpha_{NH_3} + \alpha_w$
1	. 3491	. 0031	. 000064	.9969
2	. 3035	. 0032	. 000069	.9967
3	. 2351	. 0030	. 000068	.9970
4	. 1894	. 0027	. 000064	.9973
5	. 1500	. 0024	. 000057	.9976
6	. 1113	. 0020	. 000046	.9980
7	. 0777	. 0014	. 000033	.9985
8	. 0380	. 0007	. 000015	.9992
9	. 0158	. 0003	.000006	.9997
10	.0055	. 0001	.000002	.9999
11	.0015	.00002	.0000004	.9999
12	.0007	.00001	.0000002	.9999
Promedio global	.1231	.0016	.000033	.9984
Promedio en la primera mitad	.2231	.0027	.000062	.9972

TABLA 3.4-5

Constantes para el - Cálculo de Propiedades	NH ₃	N ₂	H ₂	Ar	CH ₄
T_c °K	405.6	126.2	33.3	151.0	190.7
Z_c	.242	.291	.304	0.29	0.29
V_c $\frac{cm^3}{gmol}$	72.5	90.1	65.0	75.2	99.5
P_c atm	112.5	33.5	12.8	48.0	45.8
ω	.25	.04	0	0.002	.013
M	17.03	28.016	2.016	39.944	16.04
b op	.0096	.0166	.0084	0.0210	0.0120
S °K	377	118	79	169.9	198
$k(T_0)$ $\frac{kcal}{mhr^2}$.081	.0208	.1480	0.0142	.0264
T_0 °K	273.16	273.16	273.16	273.16	273.16
n	1.53	0.8	.78	0.8	1.33
b_0 $\frac{cm^3}{gmol}$	30.78	69.14	28.51	46.08	66.98
α	6.5846	6.903	6.952	4.9675	4.75
β	0.61251	-0.03753	-0.04576	0.	1.2
γ	0.23662	0.193	0.09563	0.	0.3030
δ	-1.5981	-0.6861	-0.2079	0.	-2.63

TABLA 3.4-5 (CONTINUACION)

$k_{ij} \times 10^6$	NH ₃	N ₂	H ₂	Ar	CH ₄
NH ₃		<u>.5904</u>	2.129	.5079	.6883
N ₂			<u>2.148</u>	.5501	.6133
H ₂				<u>2.488</u>	1.733
Ar					<u>.4789</u>
CH ₄					

4. Simulación del régimen estacionario.

4.1. Discusión del método iterativo.

El modelo del reactor para el régimen estacionario es un sistema de ecuaciones diferenciales con condiciones a la frontera. En forma esquemática se puede escribir como sigue:

$$\frac{dq}{dz} = f_1(q, T_5) \quad 4.1-1$$

$$\frac{dT_1}{dz} = f_2(T_1, T_3) \quad 4.1-2$$

$$\frac{dT_3}{dz} = f_3(T_1, T_3, T_5) \quad 4.1-3$$

$$\frac{dT_5}{dz} = f_4(q, T_3, T_5) \quad 4.1-4$$

y las condiciones a la frontera son:

para $z = 0$

$$q(0) = q_0$$

$$T_1(0) = T_{10}$$

$$T_3(0) = T_5(0) + \frac{Wt_1}{W} (T_5(0) - T_{10})$$

para $z = L$

$$T_3(L) = T_1(L)$$

El sistema de ecuaciones es no lineal, de ahí que no sea posible obtener una solución analítica.

Se resolvió el problema por medio de una integración numérica. El algoritmo que se empleó es el de Runge-Kutta de cuarto orden, cuya descripción se encuentra en (44).

Este método necesita los puntos de arranque, ó sea, las condiciones iniciales de todas las variables.

Se tienen tres condiciones para $z = 0$ y una para $z = L$. Falta una condición para $z = 0$ y a cambio de ella se tiene la de $z = L$.

Para obtener la solución se supone la condición inicial --- que falta ($T_2(0)$), se resuelve el reactor y se comprueba si se cumple la condición para $z = L$. Si no se cumple es necesario corregir la estimación de ($T_2(0)$) hasta que se satisfaga. La función error mide lo alejado que se está de esta condición y se -- calcula así:

$$\varepsilon = T_3(L) - T_1(L) \quad (4.1-5)$$

El método iterativo utilizado para hacer $\varepsilon \rightarrow 0$ es un Newton-Raphson (45) con evaluación numérica de la derivada.

La fig. (4.1-1) muestra al error como función de $T_2(0)$. Esta función tiene por lo menos una raíz real, $T_2(0) = T_{10}$. Esta es la solución trivial (curva a), ya que bajo esas condiciones de o peración no es posible sostener la reacción autotérmicamente.

En la curva b se ejemplifica el caso en donde existen además otras dos raíces reales, éstas son los puntos de operación -- del reactor; b_1 es un punto inestable de operación y b_2 uno estable. La curva c muestra un solo punto de operación c_1 y es inestable. Una discusión amplia sobre la estabilidad de los reactores autotérmicos está en (46).

Para evaluar numéricamente la derivada, primero se calcula

el error en los puntos $T_5^i(0)$ y $T_5^i(0) + \Delta T^i$, al primero se le llama ϵ_1^i y al segundo ϵ_2^i (ver fig. 4.1-2). $T_5^i(0)$ es la estimación de $T_5(0)$ en la iteración i y ΔT^i es un incremento para tener los dos puntos necesarios en el cálculo de la derivada., debe ser lo suficientemente pequeño para que la derivada sea aproximada correctamente.

La ecuación de cálculo es:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= f'(T_5^i(0)) \\ D\epsilon_i &= f''(T_5^i(0)) = \frac{\epsilon_2^i - \epsilon_1^i}{\Delta T^i} \end{aligned}$$

y la fórmula de recurrencia

$$T_5^{i+1}(0) = T_5^i(0) - \frac{\epsilon_2^i \Delta T^i}{\epsilon_2^i - \epsilon_1^i} \quad (4.1-6)$$

En la figura (4.1-3) está el diagrama de bloques simplificado del método seguido.

Se elaboró un programa en lenguaje Fortran que resuelve el sistema.

En el método de integración es necesario calcular el error que se comete en la aproximación de las derivadas; se calcula sumando el error cometido en cada ecuación (derivada) por un factor de ponderación. Este último se calcula de la manera siguiente:

a) Se integra la ecuación con dos veces el incremento. Al valor

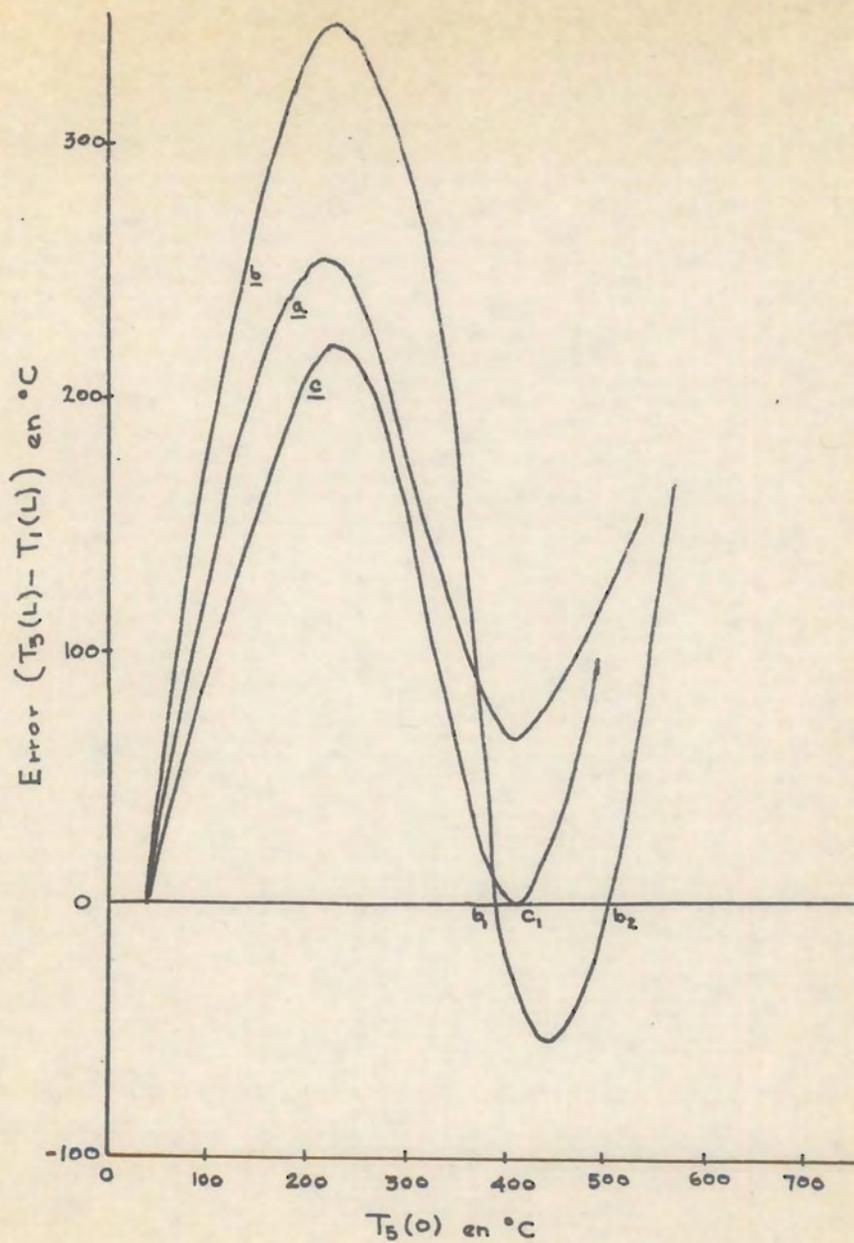


Fig 4.1-1

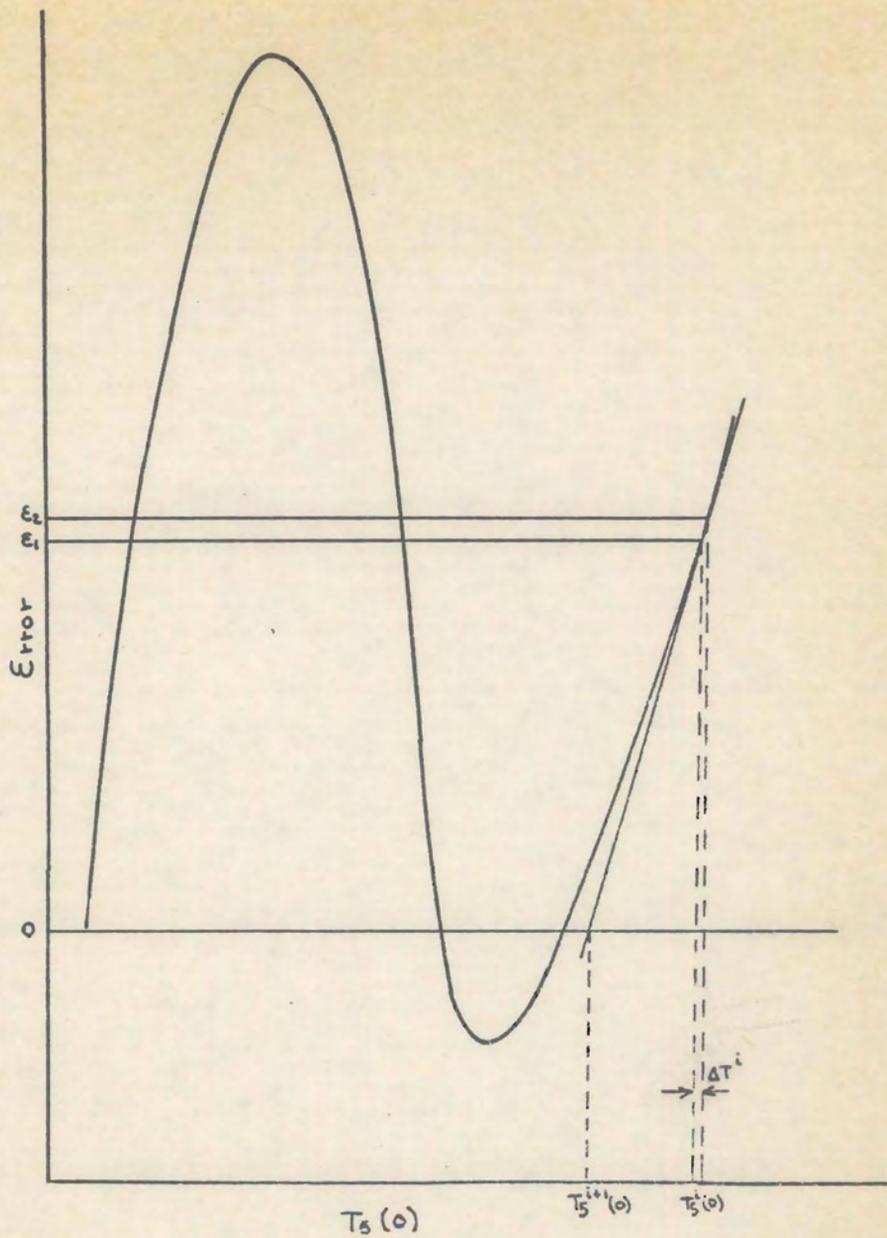


Fig 4.1-2

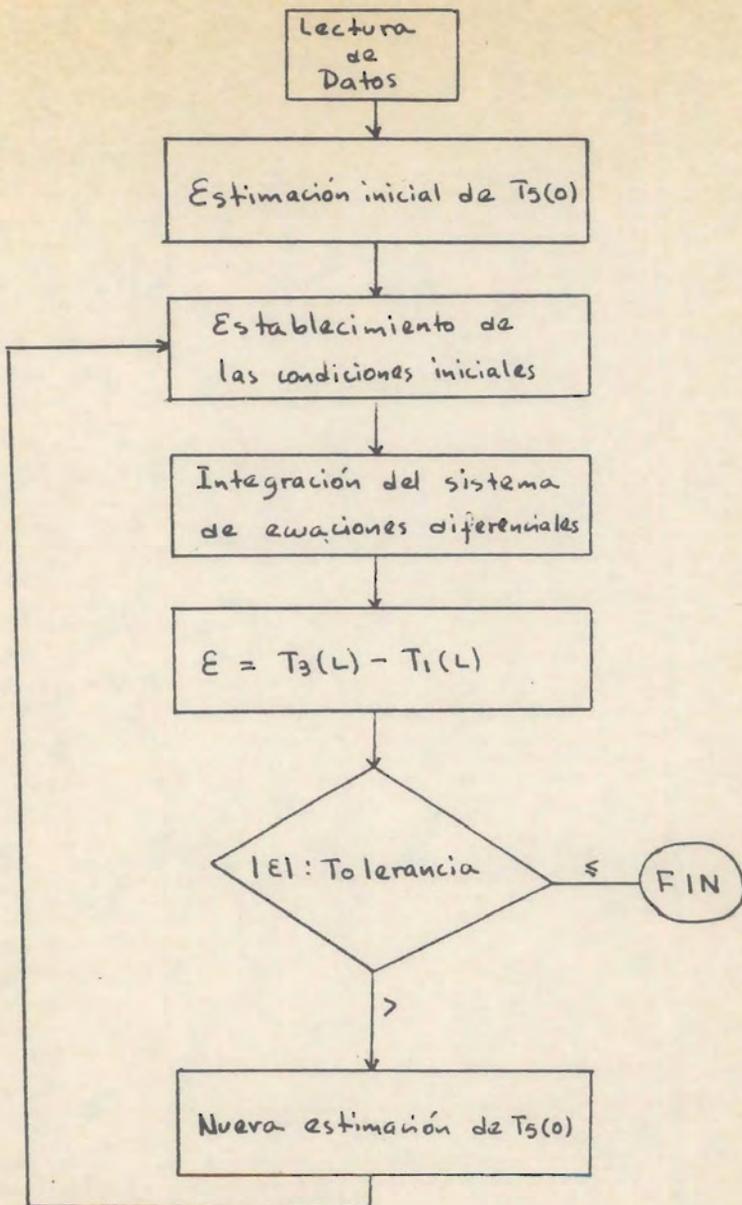


Fig. 4.1-3

final de la variable dependiente i se le llamará $Y_i^{(1)}$.

b) Se integra dos veces la ecuación con el valor del incremento.

Al valor final de la variable dependiente se le llamará $Y_i^{(2)}$.

Los dos caminos llegan al mismo valor de la variable independiente.

c) La diferencia de los valores obtenidos por los dos caminos -

dá una medida de qué error se está cometiendo en la aproximación

de las derivadas. Si se llama E_i al error cometido en la deriva

da i

$$E_i = |Y_i^{(1)} - Y_i^{(2)}|$$

El error total se calcula como:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i (FP_i)$$

donde FP_i = Factor de ponderación de la variable i . Este es -
función del tamaño de la derivada y de la variación de ésta. Si
se aumenta la variación aumenta el factor, el tamaño tiene lógi-
camente efecto contrario. La suma de los FP_i debe ser uno para
que tenga sentido el error total.

Las ambigüedades resultantes del uso de diferentes unidades
se evitaron usando variables adimensionales. La ecuación de cál-
culo es:

$$FP_i = \frac{b_i}{a_i} \left(\sum_{j=1}^n \frac{b_j}{a_j} \right)^{-1} \quad (4.1-7)$$

donde a_i = valor promedio de la primera derivada i
 b_i = valor promedio de la segunda derivada i
y sus valores están en la tabla (4.1-1).

T A B L A (4.1-1)

Variable	a_i	b_i	FP_i
Y_1	1.2023	3.2292	0.4561
Y_2	0.7531	1.6964	0.3825
Y_3	0.6843	0.5060	0.1256
Y_4	0.2127	0.0448	0.0358

Las variables dependientes se adimensionalizaron dividiendo las entre su valor inicial y la variable independiente entre la longitud total del reactor. Si se llama Y_i a las variables adimensionales y \mathcal{L} a la longitud adimensional

$$Y_1 = \frac{g}{g_0}$$

$$Y_2 = \frac{T_5}{T_{10}}$$

$$Y_3 = \frac{T_3}{T_{10}}$$

$$Y_4 = \frac{T_1}{T_{10}}$$

$$\mathcal{L} = \frac{z}{L}$$

(4.1-8)

Y el sistema de ecuaciones resulta:

$$\frac{dY_1}{dZ} = R \quad (4.1-9)$$

$$\frac{dY_2}{dZ} = R_c - \lambda (Y_2 - Y_3) \quad (4.1-10)$$

$$\frac{dY_3}{dZ} = -\lambda_0 (Y_2 - Y_3) + \bar{\lambda}_0 (Y_3 - Y_4) \quad (4.1-11)$$

$$\frac{dY_4}{dZ} = \lambda_c (Y_3 - Y_4) \quad (4.1-12)$$

en donde los grupos adimensionales son:

$$R = \frac{n \pi D_{ti}^2 L P_b}{4 W g_0} r \quad (4.1-13)$$

$$R_c = \frac{n \pi D_{ti}^2 L P_b}{4 W C_p T_{10}} (-\Delta H) r \quad (4.1-14)$$

$$\lambda = \frac{n \pi D_{ti} L U_{s3}}{W C_p} \quad (4.1-15)$$

$$\lambda_0 = \frac{n \pi D_{ti} L U_{s3}}{W_0 C_p} \quad (4.1-16)$$

$$\bar{\lambda}_0 = \frac{\pi D_{ci} L U_{31}}{W_0 C_p} \quad (4.1-17)$$

$$\lambda_c = \frac{\pi D_{ci} L U_{31}}{W_0 C_p} \quad (4.1-18)$$

y las condiciones a la frontera son:

$$Y_1(0) = 1$$

$$Y_4(0) = 1$$

$$Y_3(0) = Y_2(0) + \frac{W_{t1}}{W} (Y_2(0) - 1) \quad (4.1-19)$$

$$Y_3(1) = Y_4(1)$$

4.2 Resultados de la simulación.

4.2.1 Problema de las propiedades.

Los resultados del análisis de sensibilidad dieron una pauta para el cálculo de propiedades. El problema que existe todavía es averiguar qué tanto varían y cómo afecta esta variación a los resultados. El procedimiento que se siguió fué:

a) Primero considerar a las propiedades como variables y -- calcularlas en cada uno de los puntos del reactor, obteniendo -- así unos perfiles de temperatura y conversión.

b) Se hicieron constantes y se obtuvieron nuevamente unos -- perfiles, los que se compararon con los anteriores, si la diferencia no fué significativa se consideró que la propiedad en -- cuestión se podía tomar como constante.

Se probó la influencia de la variación de los coeficientes de transmisión de calor, del coeficiente de difusión del amoníaco, de los calores específicos y del calor de reacción.

Al considerar un coeficiente de transmisión de calor se to

maron como constantes las propiedades que intervienen en su cálculo. La razón por la cual se hizo así y no probando propiedad por propiedad es que a final de cuentas lo que interesa no es la variación de las propiedades en sí, sino la de los coeficientes de transmisión de calor.

Los resultados fueron:

T A B L A (4.2.1-1)

Término	Modo de cálculo
h_{12}	Constante
h_{23}	"
h_{45}	"
D_{NH_3}	"
CP_1	Variable
CP_3	"
CP_5	"
Δh	"

4.2.2 Ajuste de parámetros.

Los parámetros que quedan libres en el modelo son:

- i) La constante C en el coeficiente de transmisión de calor

en la zona de las mamparas.

ii) La constante de velocidad de reacción (k_{450}).

La constante C depende de la turbulencia provocada por las mamparas. Los datos encontrados son, en promedio, los siguientes (47):

Mamparas de disco y dona	0.31
Mamparas segmentadas (25%)	0.25

El tipo de mampara del reactor provoca una turbulencia mayor que cualquiera de las encontradas.

Para la constante de velocidad de reacción se tomó el valor encontrado por Weale (14) como la constante ideal, y ésta multiplicada por una efectividad dá la constante real. Es claro que no se trata de una efectividad tal como se entiende, sino de un factor que dá la constante real a partir de un valor dado, que seguramente no se refiere al mismo catalizador, pero para los fines que se persiguen es correcta:

$$k_{450} = k_w \cdot f$$

donde k_w es la constante de Weale y su valor es 0.9643×10^{-3}
en $\text{kg}_{\text{NH}_3} \text{atm}^{0.5} \text{seg}^{-1} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$

y f es la efectividad

Se efectuaron varias corridas tendientes a determinar el valor de C. Los resultados se muestran en las figs. (4.2.2-1, 2, 3).

Los datos utilizados para las variables fueron los de diseño (ver Apéndice 1).

En la fig. (4.2.2-1) se muestran todas las corridas teniendo como abscisa la temperatura a la entrada a la cama catalítica, como ordenada el valor de C y como parámetro la efectividad. Los números que aparecen al lado de cada punto son las conversiones en masa (kg de NH_3 producidos/ kg de mezcla).

Se construyó la fig. (4.2.2-2) con objeto de saber cuáles eran los valores de C y f que daban una conversión de 0.154 (conversión de diseño).

En la fig. (4.2.2-3) están representados los resultados obtenidos en la fig. (4.2.2-2).

Para decidir que valor de C es el más apropiado se toman en cuenta dos factores:

- i) La diferencia de temperaturas entre los dos estados estacionarios (ΔT). A medida que aumenta ΔT baja la posibilidad de que el reactor se apague. Al sufrir cambio las condiciones de operación varía la temperatura de entrada al catalizador y si ΔT es grande se dispone de más tiempo para lograr que se restituyan las condiciones originales. El valor mínimo de ΔT que se recomienda es de aproximadamente 25°C .
- ii) La temperatura de entrada a la cama catalítica. La restricción que se tiene es que la temperatura no debe ser mayor de 600°C en el interior de la cama catalítica; equivale a decir que

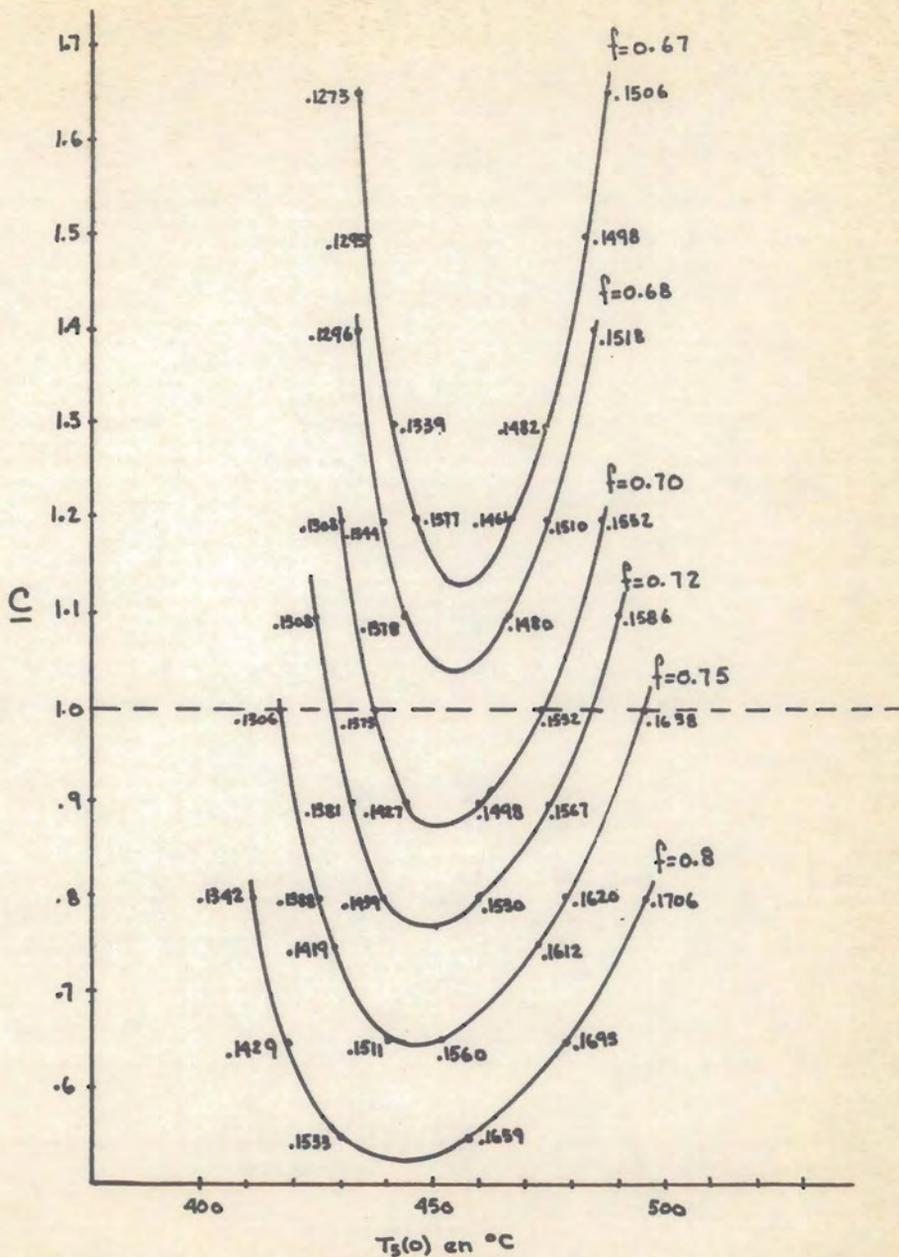
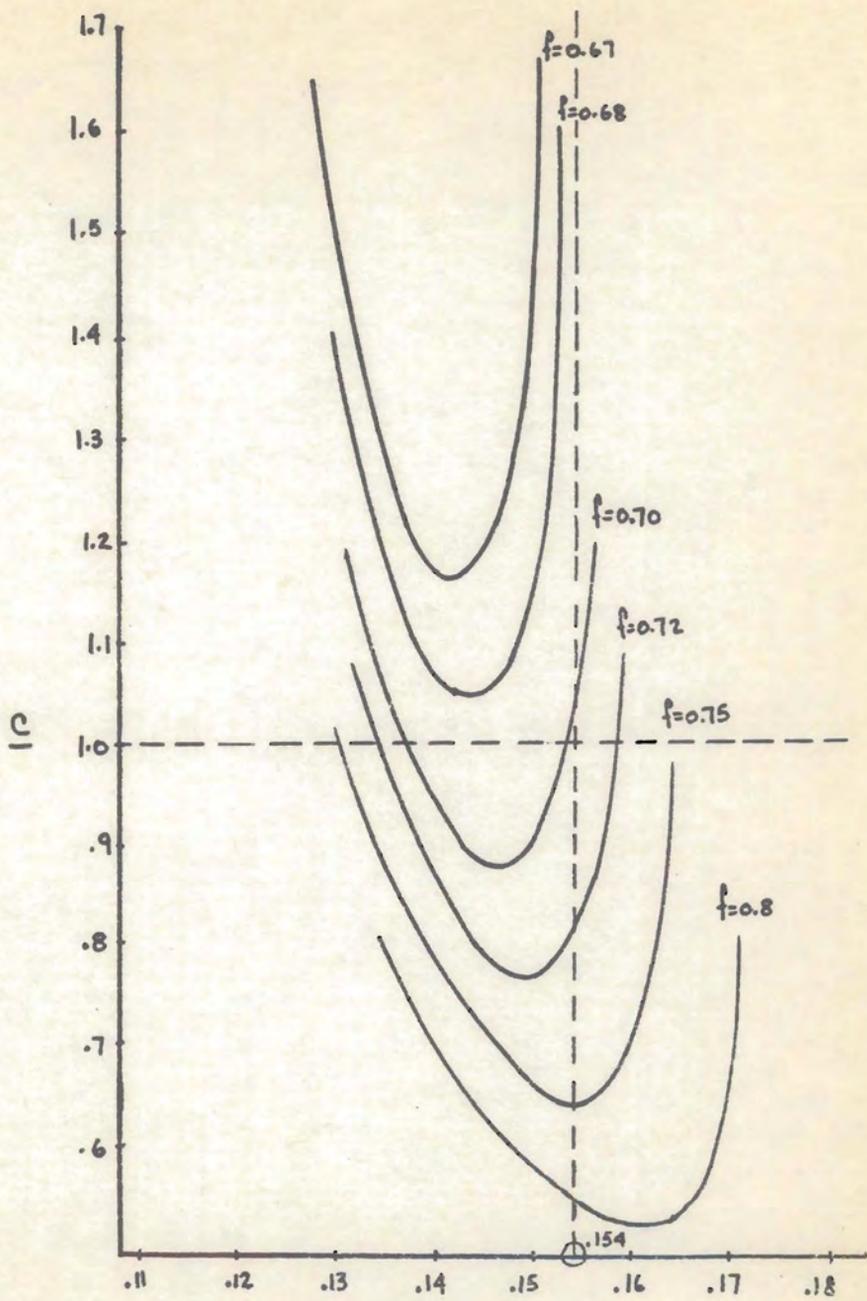


Fig 4.2.2-1



Conversión en masa
Fig 4.2.2-2

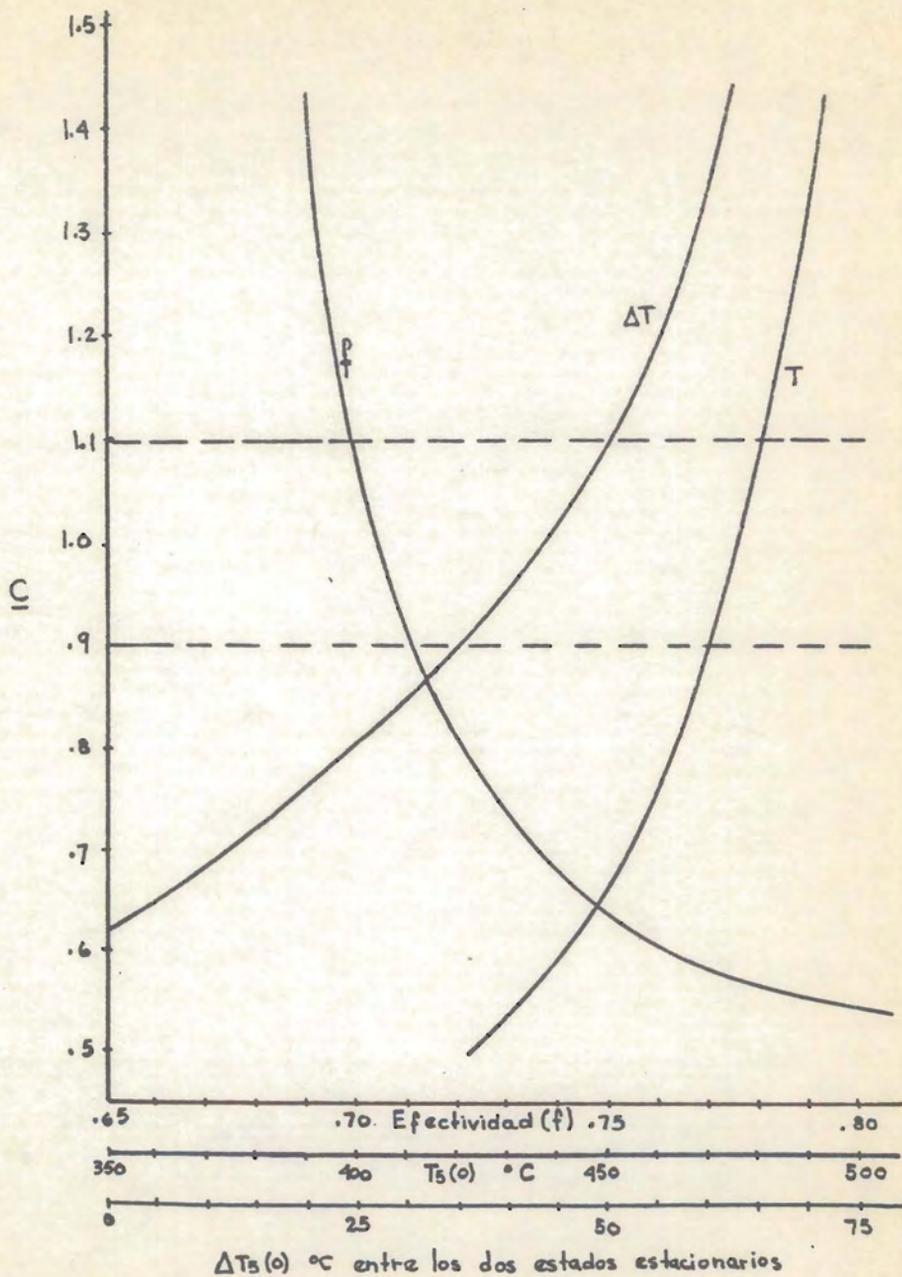


Fig 4.2.2-3

la temperatura de entrada a la cama no debe ser mayor de 500 °C. Se recomienda que esté alrededor de 450 °C.

Los valores de C comprendidos en el intervalo $0.9 \leq C \leq 1.1$ cumplen con las dos restricciones mencionadas. En la simulación se utilizó un valor de 1.0 .

4.2.3 Influencia de las variables.

La influencia de las variables se midió por un procedimiento análogo al del análisis de sensibilidad. La medida fue:

$$\text{Influencia de la variable } x = \frac{\text{Aumento en la producción}}{\text{Variación de } x} \cdot \frac{x \text{ promedio}}{\text{Prod. prom.}}$$

ó bien:

$$\delta_x = \frac{\frac{\Delta P}{\bar{P}}}{\frac{\Delta X}{\bar{X}}}$$

Las variables analizadas fueron:

- 1) Efectividad del catalizador (f)
- 2) Gasto en masa de alimentación (W)
- 3) Porcentaje de tiro frío (T_f)
- 4) Fracción mol alimentación NH_3 (x_{NH_3})

- 5) Relación de H_2 a N_2 ($r = \frac{x_{H_2}}{x_{N_2}}$)
- 6) Fracción mol de inertes (x_i)
- 7) Temperatura de alimentación (T_{10})

En la tabla (4.2.3-1) se muestran todas las corridas hechas y en la (4.2.3-2) los valores de las δx . Se incluyen, además - algunas gráficas para visualizar mejor los resultados.

4.2.4 Temperatura óptima.

El perfil óptimo temperatura-conversión en el interior del reactor es el que dá mayor producción de amoníaco.

Si se construyen curvas de temperatura contra conversión a velocidad de reacción constante (fig. 4.2.4-1) y se unen sus máximos se obtiene la curva de la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima para una conversión dada. Esta curva es el perfil óptimo ó curva de temperatura óptima. En la fig. - (4.2.4.-2) la curva a es el perfil óptimo y la curva b es un -- perfil de operación del reactor. Para la determinación de los máximos se utilizó la técnica de Fibonacci (48).

La mejor política de operación del reactor es la que dá una curva más cercana a la óptima y además sin problemas para -- mantenerla. El estudio de lo segundo se trata en el capítulo si guiente. Mediante el análisis de las curvas de operación se pue den proponer mejoras al diseño del reactor.

TABLA 4.2.3-1

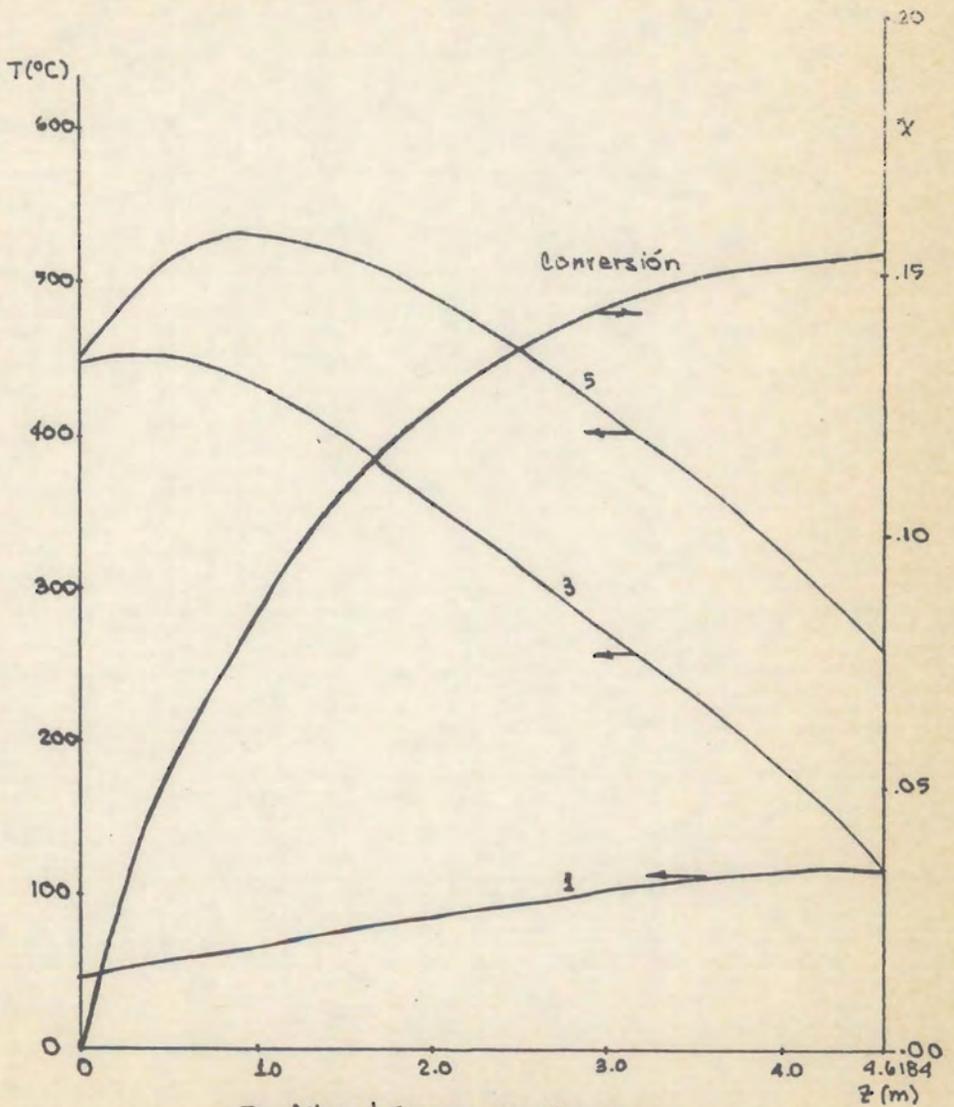
No	f	W	T _f	T ₁₀	X _{NH₃}	r = $\frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}}$	X _i	T ₅₍₀₎	Producción nivel alto	Producción nivel bajo	ΔT ₅₍₀₎ entre los dos e.s.
1	.70	6.837	0	40	.058	3	.12	474	99.55	89.22	36
2	.75	"	"	"	"	"	"	496	106.44	84.86	78
3	.72	"	"	"	"	"	"	485	102.60	87.14	56
4	"	"	1	"	"	"	"	468	102.02	91.30	36
5	"	"	2	"	"	"	"	449	99.55	97.14	9
6	"	"	0	45	"	"	"	491	104.03	84.86	68
7	"	"	2	"	"	"	"	461	102.60	93.50	32
8	"	"	0	40	.063	"	"	No hubo	estado estacionario		
9	"	"	"	"	.058	"	.16	No hubo	estado estacionario		
10	"	"	"	"	"	2.8	.12	504	105.2	81.03	90
11	"	"	"	50	"	3	"	496	105.01	83.24	77
12	"	"	2	"	"	"	"	470	104.36	90.47	48
13	"	"	0	40	.060	"	"	472	99.03	89.61	33
14	"	"	"	"	.058	"	.14	474	94.80	84.80	37
15	"	"	"	"	"	2.3	.12	537	105.7	70.6	140
16	"	"	"	60	"	3	"	501	106.76	80.18	95
17	"	"	2	"	"	"	"	483	106.75	89.07	71
18	"	"	0	35	"	"	"	475	100.78	84.28	41
19	"	7.179	"	40	"	"	"	453	98.52	97.70	2.5

TABLA 4.2.3 - J (Continuación)

No	f	W	T _f	T ₁₀	χ_{med}	r	χ_i	T ₃₍₀₎	Producción nivel alto	Producción nivel bajo	AT ₃₍₀₎ entre los dos a.s.
20	.72	7.179	2	40	.052	3	.12	No hubo	estado estacionario		
21	"	6.495	0	"	"	"	"	500	101.98	79.69	84
22	"	"	2	"	"	"	"	475	101.73	86.91	57
23	.75	"	0	"	"	"	"	510	104.81	78.52	100
24	"	6.837	"	"	.063	"	"	467	98.44	90.91	26
25	"	"	"	60	.058	"	"	515	109.42	79.14	109
26	.72	"	"	80	"	"	"	525	108.5	74.8	122
27	"	"	2	"	"	"	"	504	109.6	80.3	105
28	"	"	0	40	"	2.5	"	526	106.00	74.5	125
29	"	"	"	"	"	2.0	"	552	103.00	64.6	162
30	"	"	"	"	"	3.0	.10	491.5	110.1	89.9	70
31	"	6.0	2	"	"	"	.12	495.8	99.5	77.2	94
32	"	6.837	0	"	.050	"	"	517.7	112.00	80.40	103
33	"	"	4	80	.058	"	"	480	110.00	88.10	82
34	"	"	.2	40	"	"	"	480.6	102.3	88.1	50
35	"	"	8	80	"	"	"	No hubo	estado estacionario		
36	"	"	6	"	"	"	"	454.6	104.1	76.5	53

TABLA 4.2.3-2

Variable	T_{10}	W	T_1	X_{UH_2}	r	z_i	f	δ_x
TEMPERATURA INICIAL	40	6.837	0	.058	3	.12	.72	+ .86
	45		"					
	45		"					
	50		"					
	60		"					
	60	"	"	"	"	+ .54		
	80	"	"	"	"	"	+ .27	
	40	"	2	"	"	"	"	+1.90
	45	"	"	"	"	"	"	+1.09
	50	"	"	"	"	"	"	+ .75
60	"	"	"	"	"	"	+ .44	
80	"	"	"	"	"	"	+ .11	
Efectividad	40	"	"	"	"	"	.70 .72	+1.07
	"	"	"	"	"	"	.72 .75	+0.90
	60	"	"	"	"	"	.72 .75	+0.60
	40	6.495	"	"	"	"	.72 .75	+0.67
Tiro frio	"	6.837	0	"	"	"	.72	-1.5
	50	"	0 2	"	"	"	"	-0.31
	60	"	0 2	"	"	"	"	0.0
	40	6.495	0 2	"	"	"	"	-0.17
80	6.837	0 2	"	"	"	"	+ .50	
Gasto Total	40	6.837 7.119	0	"	"	"	"	-.83
	40	6.495 6.837	"	"	"	"	"	+0.7
	40	"	"	"	"	"	.75	+ .18
	40	"	2	"	"	"	.72	-.27
X_{UH_2}	"	6.837	0	.058 .060	"	"	.72	-1.05
	"	"	"	.058 .063	"	"	.75	-.95
r	"	"	"	.058	2.8 3	"	.72	-.47
	"	"	"	"	2.5 2.8	"	"	-0.067
z_i	"	"	"	"	3	.12 .14	"	-.53



Perfiles típicos en el estado estacionario (condiciones de diseño).

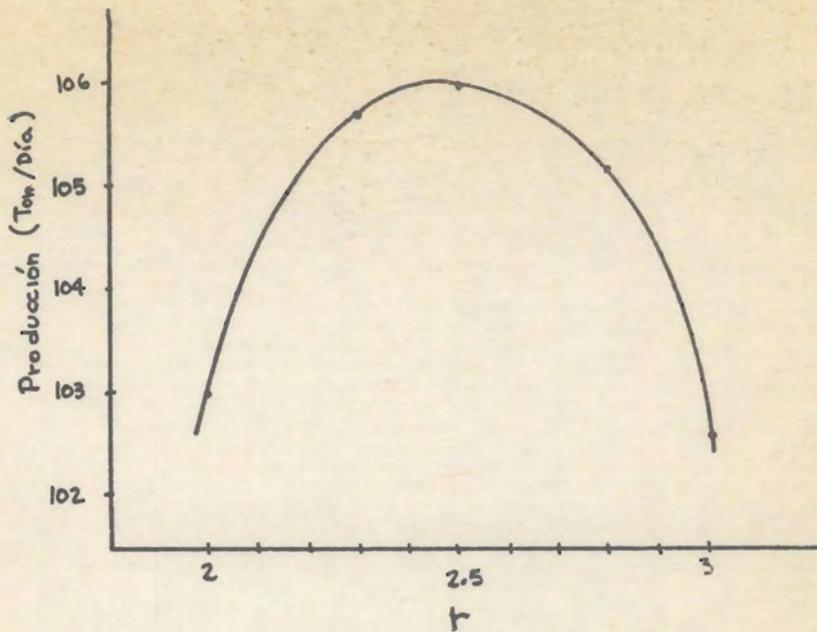


Fig 4.2.3-1

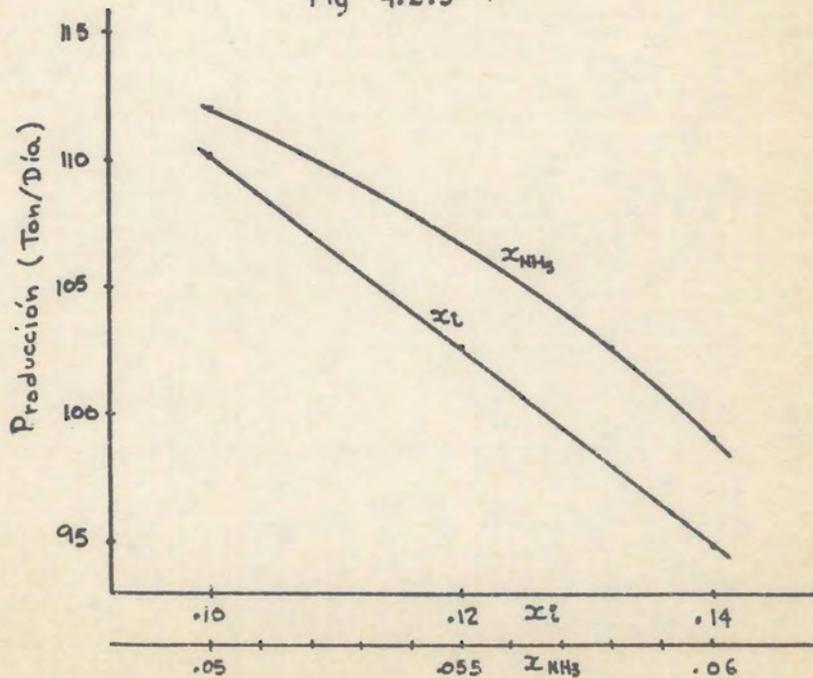


Fig 4.2.3-2

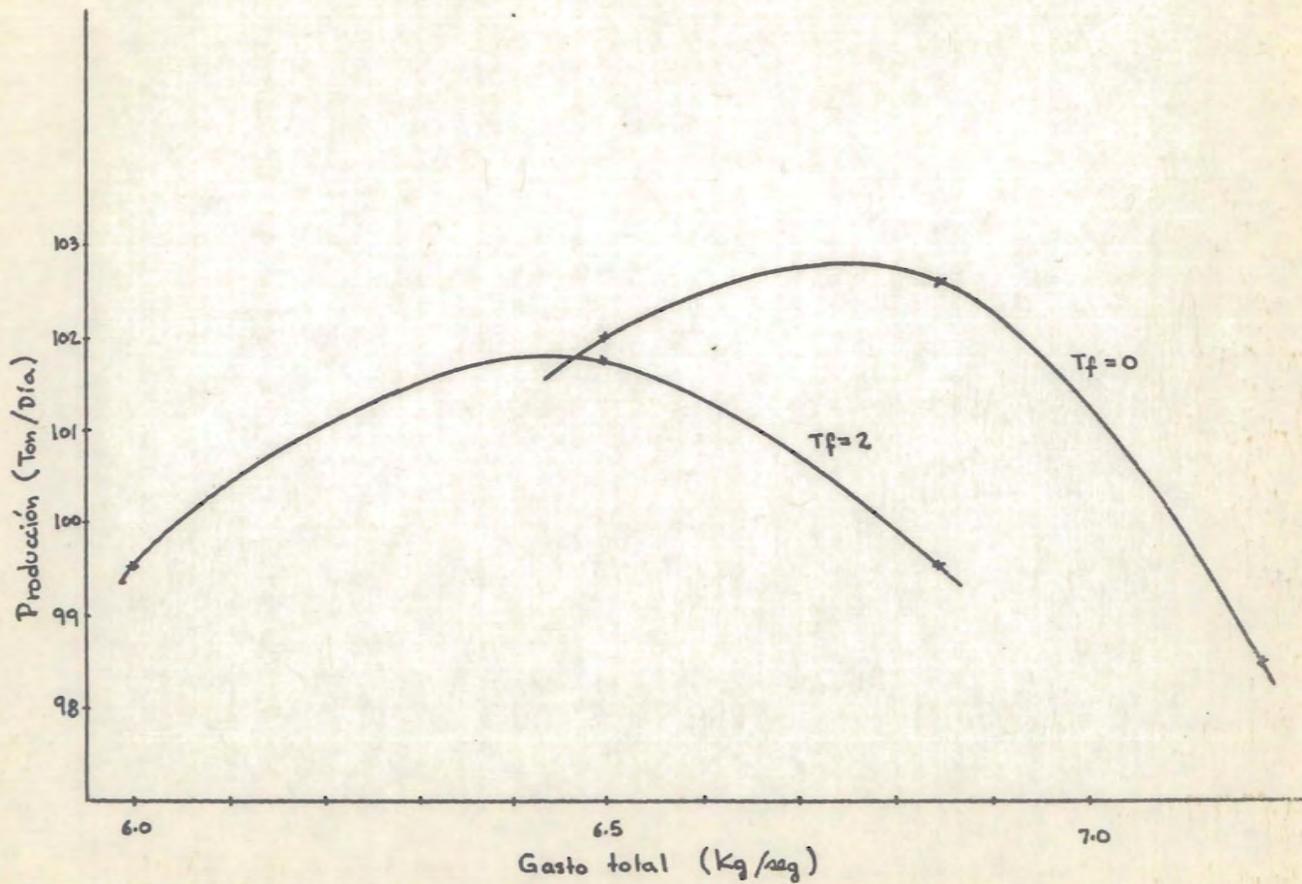


Fig 4.2.3-3

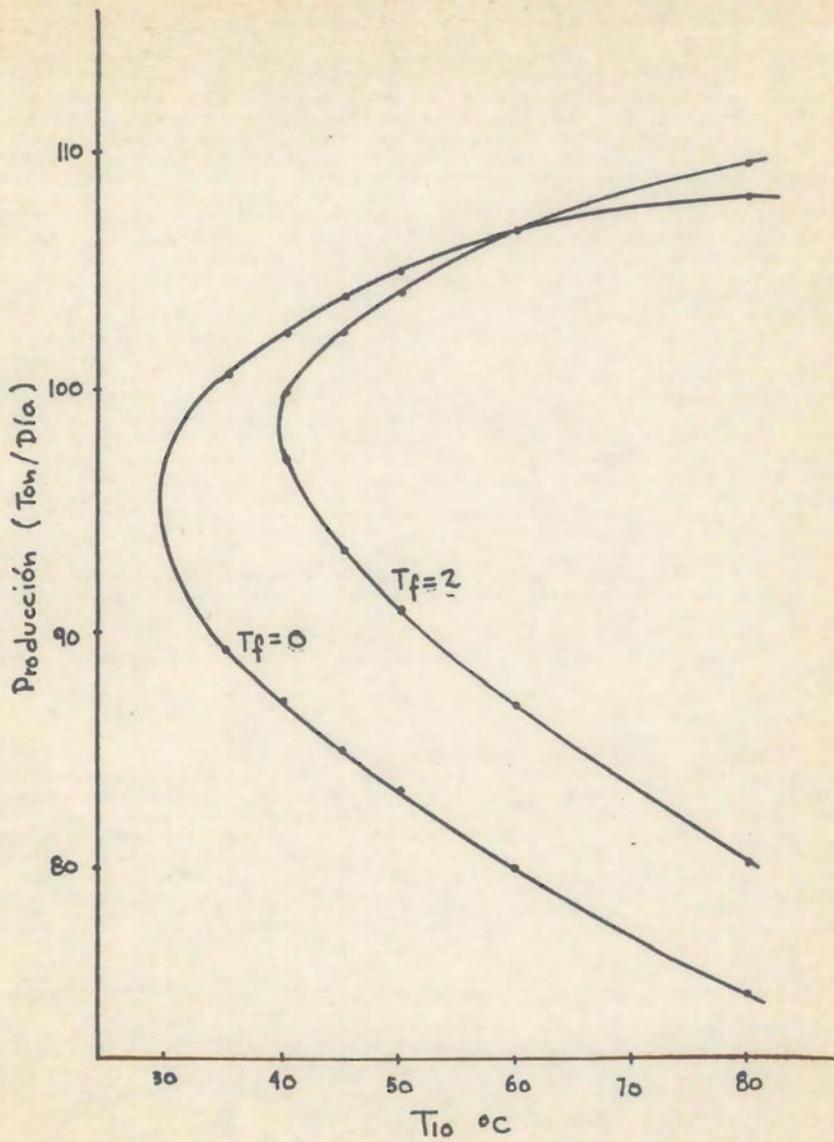


Fig 4.2.3-4

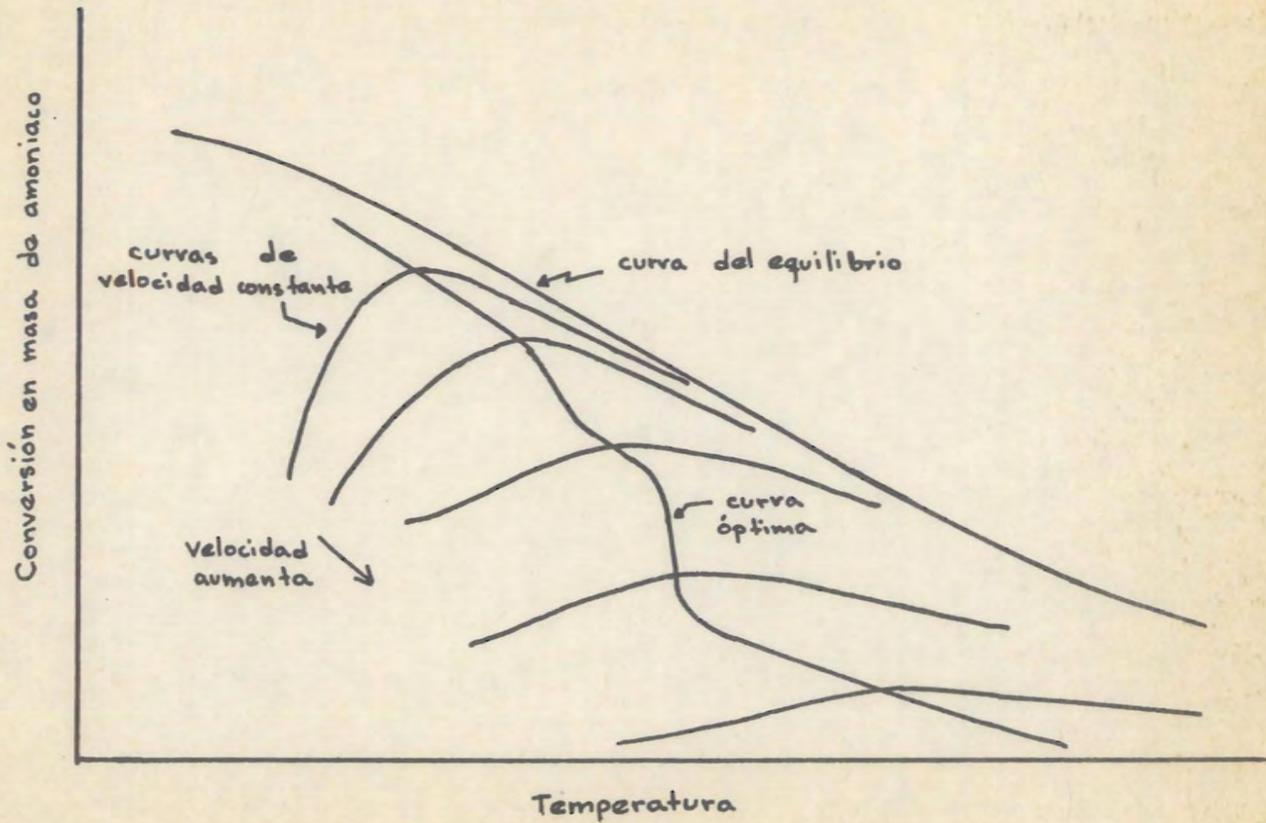


Fig 4.2.4-1

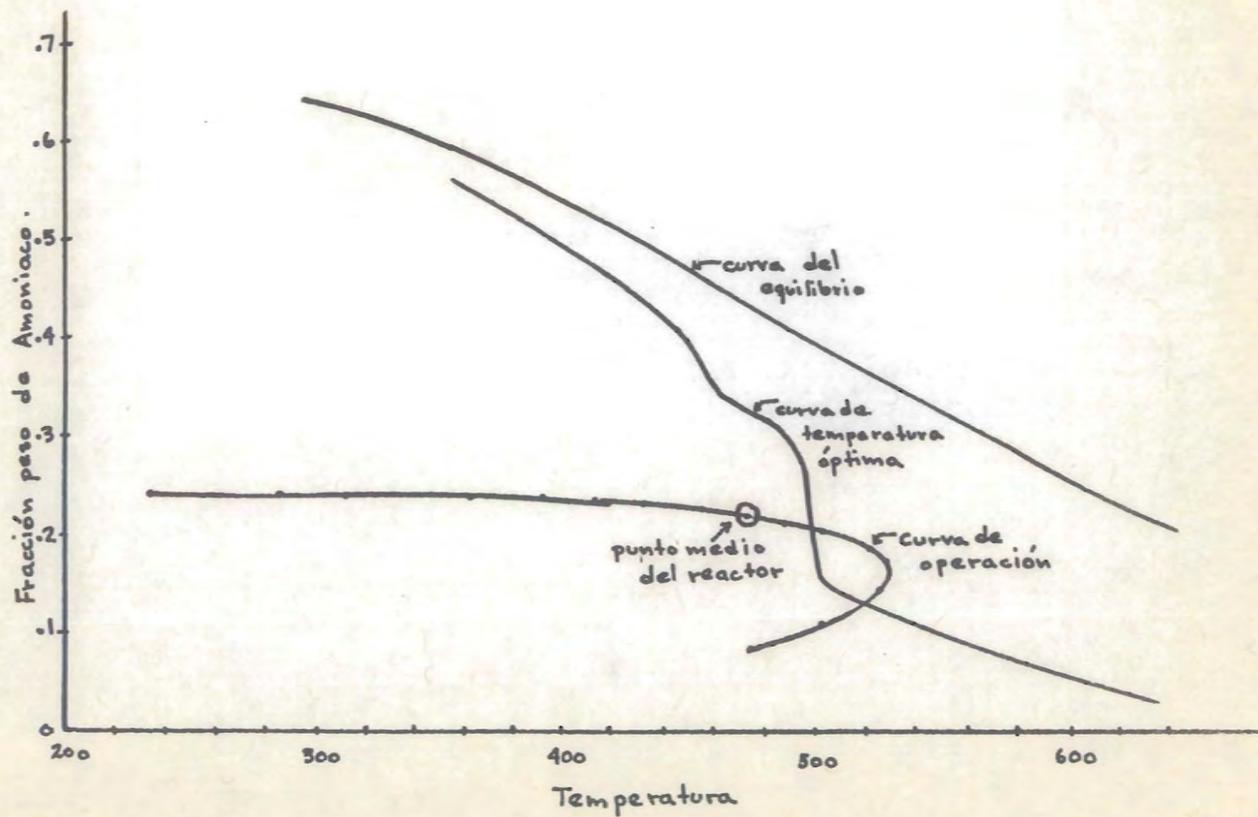


Fig 4.2.4-2

5. Simulación del régimen transitorio.

5.1 Discusión del modelo matemático.

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales planteado en el capítulo 2 es de la forma general

$$\frac{\partial u}{\partial t} = A \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + B \frac{\partial u}{\partial x} + Cu + f(u) \quad (5.1-1)$$

con

$$u = (u_1, \dots, u_n)^T$$

$$f(u) = (f_1(u), \dots, f_n(u))^T$$

y donde A, B y C son matrices $n \times n$ que dependen de t, z y u.

Es un sistema cuasilineal, no siendo lineal a causa del término $f(u)$ y porque posiblemente A, B y/o C dependan de u también.

En este caso, $n = 6$

$$u = (q, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5)^T$$

$$f(u) = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0)^T$$

$$A = \text{diag}(0, 0, 0, 0, 0, \alpha)$$

$$B = \begin{bmatrix} -\beta & & & & & \\ & -\beta_1 & & & & \\ & & 0 & & & \\ & & & \beta_2 & & \\ & & & & 0 & \\ \beta_{50} & & & & & -\beta_5 \end{bmatrix}$$

$$Q_5 = \frac{F D_0 h_{32}}{\rho_3 C_{p3} S_3}$$

$$Q_7 = \frac{n \pi D_{10} h_{43}}{\rho_3 C_{p3} S_3}$$

$$Q_6 = Q_5 + Q_7$$

$$Q_8 = \frac{\pi D_{10} h_{34}}{\rho_4 C_{p4} S_4}$$

$$Q_{10} = \frac{\pi D_{11} h_{54}}{\rho_4 C_{p4} S_4}$$

$$Q_9 = Q_8 + Q_{10}$$

$$Q_{11} = \frac{n \pi D_{11} h_{54}}{\epsilon \rho_9 C_{p9} S_9}$$

$$\delta = \frac{\rho b r}{\epsilon \rho_5}$$

Es claro que A resulta de la existencia de difusión axial (sea ésta de masa ó energía). β_1, β_3 y β_5 son las velocidades de las corrientes en las secciones respectivas, siendo β y β_{50} proporcionales a la velocidad en la sección 5. El término β_{50} mide el calor generado por la reacción.

Así pues β , β_1 , β_3 y β_5 se originan por el transporte de energía por convección y β_{50} por la generación de energía - por concepto de la reacción. La matriz B estará formada por términos de estos dos tipos en el caso general en que (5.1-1) represente un sistema en el que haya reacción química acompañada - de transferencia de masa y energía. El término C_u mide el ca-

lor transmitido de una sección a otra y $f(u)$ es , en este caso el término que dá la generación de componente clave para el balance de materia (amoníaco, en este caso).

Una observación pertinente acerca de C es la siguiente:

En caso de que se hubiera considerado la transferencia de masa y energía entre la fase gaseosa y las partículas de catalizador en la sección 5, hubieran aparecido dos funciones incógnita más (la concentración de amoníaco en la partícula (g_p) y la temperatura de esta última T_p , y con ellos términos de la forma $\text{const.} \cdot x(T_5 - T_p)$ y $\text{const.} \cdot x(g - g_p)$ los cuales medirían la transferencia entre el gas y la partícula. En este caso, pues, C estaría formada por términos que representarían a la transferencia de calor de una sección a otra y de la partícula al gas, así como la transferencia de masa entre gas y partícula.

Las ecuaciones

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \beta \frac{\partial g}{\partial z} = \delta$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + \beta_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} = -\sigma_1 T_1 + \sigma_2 T_2$$

$$\frac{\partial T_3}{\partial t} - \beta_3 \frac{\partial T_3}{\partial z} = \sigma_2 T_2 - \sigma_3 T_3 + \sigma_4 T_4$$

son del tipo hiperbólico de primer orden (49) siendo la segunda y la tercera lineales además, y sus soluciones están determinadas especificando $g(0,z), T_1(0,z), T_3(0,z)$ (condiciones iniciales) y $g(t,0), T_1(t,0), T_3(t,0)$ (condiciones a la frontera) (50). En este estudio se dispone de las condiciones iniciales (los perfiles determinados en el capítulo anterior), se

especificarán $g(t,0)$ y $T_1(t,0)$ (en forma de perturbaciones - en el sistema) y a cambio de $T_3(t,0)$ se tiene la igualdad

$$T_1(t,L) = T_3(t,L)$$

De lo anterior es claro que la solución de las tres ecuaciones anteriores está determinado en forma única pero que también el problema de valores a la frontera es no clásico.

Las ecuaciones

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \sigma_2 T_1 - \sigma_3 T_2 + \sigma_4 T_3$$

$$\frac{\partial T_4}{\partial t} = \sigma_8 T_3 - \sigma_9 T_4 + \sigma_{10} T_5$$

son parabólicas lineales de primer orden (49), bastando para --- determinar sus soluciones en forma única el especificar $T_2(0,z)$ y $T_4(0,z)$, las cuales se obtuvieron también de la simulación del estado estacionario.

Por último, la ecuación

$$\frac{\partial T_5}{\partial t} - \alpha \frac{\partial^2 T_5}{\partial z^2} = -\beta_5 \frac{\partial T_5}{\partial z} + \beta_{50} \frac{\partial g}{\partial z} + \sigma_{11} T_4 - \sigma_{11} T_5$$

es parabólica en T_5 y lineal de segundo orden (49). Un problema clásico para ese tipo de ecuaciones es el de determinar una solución para la cual

$$T_5(0,z) = f(z), \quad 0 \leq z \leq L$$

$$a T_5(t,0) + b \frac{\partial T_5}{\partial z}(t,0) = g_0(t), \quad t \geq 0$$

$$c T_5(t,L) + d \frac{\partial T_5}{\partial z}(t,L) = g_1(t), \quad t \geq 0$$

donde f , g_0 y g_1 son funciones especificadas.

La primera de las tres condiciones anteriores se conoce como tipo Cauchy (al problema de valores iniciales se le denomina también de Cauchy) y a las dos últimas se les llama "de tercer tipo" (51).

En este caso, el problema de valores a la frontera es clásico, pues se tienen condiciones del tipo anterior: f es el perfil de temperatura en el estado estacionario, $a = 1$, $b = -\frac{k_0}{G_1 C_p}$, $c = 0$, $d = 1$, $g_0(t) = T^*(t)$, $g_1(t) = 0$ y $T^*(t)$ se calcula usando la ecuación (2.3.2-14) = (2.3-14).

De la discusión anterior es claro que el modelo matemático del reactor Claude es razonable en el sentido de que el problema tiene solución única, tal como debe ser si va a constituir un modelo de la realidad más ó menos bueno. Algo que también se le debe pedir al modelo es que sus soluciones dependan continuamente de sus valores iniciales; esto es muy importante dado que al determinar éstas se cometen errores y se desea que la solución determinada con las condiciones iniciales aproximadas "difieran poco" de las que corresponden a las condiciones exactas. Que esto ocurre aquí viene del hecho de que las funciones involucradas en los diferentes términos del sistema de ecuaciones son suficientemente continuas en sus diferentes variables independientes (52).

Por lo tanto el problema está "bien planteado" en el senti

do de Hadamard (53). Es claro que una condición necesaria para que un modelo matemático sea bueno es que sea un problema --- 'bien planteado', pues de no ser así no representaría la realidad adecuadamente. No es una condición suficiente pues también debe representar cuantitativamente lo que sucede. Ambas condiciones, (y ninguna independiente de la otra) determinan el que un modelo matemático de la realidad sea bueno ó no.

5.2 Implementación del modelo.

Como un primer paso se introducirán variables adimensionales en la forma siguiente:

Defínase

$$t_0 = \frac{L}{G_s / \epsilon P_i^s(0)} = \frac{\epsilon n \pi D_n^2 L P_i^s(0)}{4W}$$

De la misma definición es claro que t_0 representa el tiempo requerido para que la mezcla de gases atraviese la sección 5, en caso de que su densidad permanezca igual a la de la alimentación al reactor en estado estacionario ($P_i^s(0)$).

Las variables adimensionales serán

$$\tau = \frac{t}{t_0}$$

$$j = \frac{z}{L}$$

$$\gamma = \frac{g}{g^s(0)}$$

$$\theta_i = \frac{T_i}{T_i^s(0)} \quad i=1, \dots, 5$$

donde $g^s(0)$ y $T_i^s(0)$ denotan a la fracción masa de amoníaco

en la alimentación y a la temperatura de la misma corriente, t_0 do en estado estacionario.

Introduciendo las definiciones anteriores en el sistema de ecuaciones diferenciales, éste se transforma en otro de la forma (5.1-1) en el que

$$u = (\alpha, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5)$$

y las derivadas se toman con respecto a τ y η . Las ecuaciones (5.1-1 a 5.1-5) siguen siendo válidas, sólo que $\alpha, \beta_1, \beta_3, \beta_5, \beta_{50}, \sigma_1, \dots, \sigma_{11}$ representan ahora grupos adimensionales definidos -- por las ecuaciones:

$$\alpha = \frac{n\pi D_i^2 k_a}{4W C_{p5} L} \beta_5$$

$$\beta = \frac{P_i^s(0)}{P_5}$$

$$\beta_1 = \epsilon n \frac{P_i^s(0)}{P_1} \frac{W_0}{W} \left(\frac{D_i^2}{D_c^2 - D_i^2} \right)$$

$$\beta_3 = \epsilon n \frac{P_i^s(0)}{P_1} \frac{W_0}{W} \left(\frac{D_i^2}{D_c^2 - n D_i^2} \right)$$

$$\beta_5 = \frac{\epsilon}{\epsilon} \beta$$

$$\beta_{50} = \frac{q^s(0) (-\Delta h_r)}{C_{p5} T_i^s(0)} \beta_5$$

$$\sigma_1 = \frac{\pi D_{c0} L h_{21}}{W_0 C_{p1}} \beta_1$$

$$\sigma_2 = \epsilon n \frac{P_i^s(0)}{P_2} \left(\frac{D_i^2}{D_c^2 - D_i^2} \right) \frac{\pi D_{c0} L h_{12}}{W C_{p2}}$$

$$\sigma_4 = \epsilon n \frac{P_i^s(0)}{P_4} \left(\frac{D_i^2}{D_c^2 - D_i^2} \right) \frac{\pi D_{c1} L h_{32}}{W C_{p2}} = \frac{D_{c1} h_{32}}{D_{c0} h_{12}} \sigma_2$$

$$\sigma_3 = \sigma_2 + \sigma_4$$

$$\sigma_5 = \frac{\pi D_{c1} L h_{32}}{W_0 C_{p3}} \beta_3$$

$$\sigma_7 = \frac{n\pi D_{i0} L h_{43}}{W_0 C_{p5}} \beta_3$$

$$\sigma_6 = \sigma_5 + \sigma_7$$

$$\sigma_8 = \epsilon \frac{\rho_1^2(0)}{\rho_4} \left(\frac{D_{11}^2}{D_{10}^2 - D_{11}^2} \right) \frac{n\pi D_{10} L h_{43}}{W C p_4}$$

$$\sigma_{10} = \epsilon \frac{\rho_1^2(0)}{\rho_4} \left(\frac{D_{11}^2}{D_{10}^2 - D_{11}^2} \right) \frac{n\pi D_{11} L h_{54}}{W C p_4} = \frac{D_{11} h_{54}}{D_{10} h_{43}} \sigma_8$$

$$\sigma_9 = \sigma_8 + \sigma_{10}$$

$$\sigma_{11} = \frac{n\pi D_{11} L h_{54}}{W C p_5} \beta_5$$

$$\delta = \frac{n\pi D_{11}^2 L \rho_b r}{4W q^2(0)} \beta$$

Utilizando las mismas substituciones, las condiciones a la frontera se tranforman en la forma obvia. Las condiciones de -- (2.3.-11) quedan

$$\theta_5(\tau, 0) = \theta^*(\tau) + \beta_a \frac{\partial \theta_5}{\partial \tau}(\tau, 0)$$

donde

$$\beta_a = \frac{n\pi D_{11}^2 k_a}{4W C p_5 L}$$

De esta manera se ha obtenido un modelo matemático que no depende del sistema de unidades utilizado, con la ventaja adicional de que las diferencias entre los rangos de valores de las diferentes variables dependientes ya no son tan grandes; y será el que de aquí en adelante se use en este estudio.

5.2. Aproximación por diferencias finitas.

En términos de las variables adimensionales introducidas, la región sobre la cual se trabajará es la descrita por las desigualdades $\tau \geq 0$, $0 \leq \eta \leq 1$.

Con objeto de lograr la resolución del sistema de ecuaciones, se introducirá una malla en esa región de la manera siguiente: pártase el intervalo $0 \leq \xi \leq 1$ en m subintervalos (de longitud no necesariamente igual) y lo mismo a $\tau \geq 0$, pero aquí sí usando intervalos de igual longitud. Así, se ha introducido en la región una malla de puntos (τ_i, ξ_j) y se hablará de τ_i como "el tiempo i ".

En las ecuaciones de balance de materia en la sección 5 y de balance de energía en las secciones 1, 2, 3 y 4, se pensó primeramente en introducir las siguientes aproximaciones:

Las derivadas con respecto al tiempo se aproximarán usando diferencias hacia adelante

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}(i, j) \rightarrow \frac{\gamma(i+1, j) - \gamma(i, j)}{h}$$

$$\frac{\partial \theta_k}{\partial \tau}(i, j) \rightarrow \frac{\theta_k(i+1, j) - \theta_k(i, j)}{h} \quad k=1, 2, 3, 4$$

y las derivadas con respecto a la longitud utilizando diferencias centradas y promediando entre el tiempo i y el $i+1$:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(i, j) \rightarrow \frac{1}{2} \left[\frac{\gamma(i, j+1/2) - \gamma(i, j-1/2)}{k(j)} + \frac{\gamma(i+1, j+1/2) - \gamma(i+1, j-1/2)}{k(j)} \right]$$

usando las aproximaciones

$$\gamma(i, j+1/2) \rightarrow \frac{\gamma(i, j+1) + \gamma(i, j)}{2}$$

$$\gamma(i, j-1/2) \rightarrow \frac{\gamma(i, j) + \gamma(i, j-1)}{2}$$

se obtendría

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(i, j) \rightarrow \frac{\gamma(i, j+1) - \gamma(i, j-1) + \gamma(i+1, j+1) - \gamma(i+1, j-1)}{4k(j)}$$

En forma análoga

$$\frac{\partial \theta_k}{\partial T}(i,j) \rightarrow \frac{\theta_k(i,j+1) - \theta_k(i,j-1) + \theta_k(i+1,j+1) - \theta_k(i+1,j-1)}{4k(i,j)}$$

además, los términos de la forma θ_k se aproximarían por

$$\frac{\theta_k(i,j) + \theta_k(i+1,j)}{2} \quad k=1,2,3,4,5$$

y los términos como $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{10}, \sigma_1, \dots, \sigma_{10}$ directamente por

$$\beta_1(i,j), \dots, \beta_{10}(i,j), \sigma_1(i,j), \dots, \sigma_{10}(i,j).$$

En la ecuación de balance de energía en la sección 5 se utilizaría el esquema propuesto por Stone-Brian (54), el cual ellos encontraron muy conveniente para su uso en los problemas con -- convección y conducción axial:

$$\frac{\partial \theta_5}{\partial T}(i,j) \rightarrow \frac{1}{6} \left[\frac{\theta_5(i+1,j-1) - \theta_5(i,j-1)}{h} \right] + \frac{2}{3} \left[\frac{\theta_5(i+1,j) - \theta_5(i,j)}{h} \right] + \frac{1}{6} \left[\frac{\theta_5(i+1,j+1) - \theta_5(i,j+1)}{h} \right]$$

$$\frac{\partial \theta_5}{\partial T}(i,j) \rightarrow \frac{\theta_5(i+1,j+1) - \theta_5(i+1,j-1)}{4k(i,j)} + \frac{\theta_5(i,j+1) - \theta_5(i,j-1)}{4k(i,j)}$$

$$\frac{\partial^2 \theta_5}{\partial T^2}(i,j) \rightarrow \frac{\theta_5(i+1,j+1) - 2\theta_5(i+1,j) + \theta_5(i+1,j-1)}{2k(i,j)^2} + \frac{\theta_5(i,j+1) - 2\theta_5(i,j) + \theta_5(i,j-1)}{2k(i,j)^2}$$

Es claro, que en esencia, este método usaría también diferencias hacia adelante para aproximar la derivada con respecto al tiempo y diferencias centradas en el caso de las derivadas -- con respecto a la longitud (de segundo orden en el caso de la -- segunda derivada), sólo que en este caso se usa una media ponde

rada de las derivadas en las localidades $j - 1$, j y $j + 1$ además de promediar entre los tiempos i e $i + 1$.

Las aproximaciones para β_5 , β_7 o η σ_{11} serían análogas a las descritas arriba y los términos θ_4 y θ_5 se aproximarían por

$$\theta_4(i, j) \rightarrow \frac{\theta_4(i, j-1) + 4\theta_4(i, j) + \theta_4(i, j+1)}{12} + \frac{\theta_4(i+1, j-1) + 4\theta_4(i+1, j) + \theta_4(i+1, j+1)}{12}$$

El término de velocidades de reacción sería aproximado como sigue

$$\delta(i, j) \rightarrow \Delta(i, j) = \frac{1}{6} [\delta(i, j-1) + 4\delta(i, j) + \delta(i, j+1)]$$

Efectuando las aproximaciones descritas arriba, el sistema de ecuaciones diferenciales parciales se transforma en

$$-\frac{\beta_1(i, j)h}{4k_1j} \gamma(i+1, j-1) + \gamma(i+1, j) + \frac{\beta_1(i, j)h}{4k_1j} \gamma(i+1, j+1) = -\frac{\beta_1(i, j)h}{4k_1j} [\gamma(i, j+1) - \gamma(i, j-1)] + \gamma(i, j) + h \Delta(i, j) \quad (5.2.1-1)$$

$$-\frac{\beta_1(i, j)h}{4k_1j} \theta_{11}(i+1, j-1) + \left[1 + \frac{\sigma_1(i, j)h}{2}\right] \theta_{11}(i+1, j) + \frac{\beta_1(i, j)h}{4k_1j} \theta_{11}(i+1, j+1) = \frac{\beta_1(i, j)h}{4k_1j} \theta_{11}(i, j-1) + \left[1 - \frac{\sigma_1(i, j)h}{2}\right] \theta_{11}(i, j) - \frac{\beta_1(i, j)h}{4k_1j} \theta_{11}(i, j+1) + \frac{\sigma_1(i, j)h}{2} [\theta_2(i, j) + \theta_2(i+1, j)] \quad (5.2.1-2)$$

$$\theta_2(i+1, j) = \frac{\sigma_2(i, j)h}{2 + \sigma_3(i, j)h} [\theta_{21}(i, j) + \theta_{21}(i+1, j)] + \frac{2 - \sigma_3(i, j)h}{2 + \sigma_3(i, j)h} \theta_2(i, j) + \frac{\sigma_4(i, j)h}{2 + \sigma_3(i, j)h} [\theta_{31}(i, j) + \theta_{31}(i+1, j)] \quad (5.2.1-3)$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\beta_3 l(i,j)h}{4k_{1j}} \theta_3(i+1,j-1) + \left[1 + \frac{\sigma_6 l(i,j)h}{2} \right] \theta_3(i+1,j) - \frac{\beta_3 l(i,j)h}{4k_{1j}} \theta_3(i+1,j+1) = \\
 & = -\frac{\beta_3 l(i,j)h}{4k_{1j}} \theta_3(i,j-1) + \left[1 - \frac{\sigma_6 l(i,j)h}{2} \right] \theta_3(i,j) + \frac{\beta_3 l(i,j)h}{4k_{1j}} \theta_3(i,j+1) \\
 & + \frac{\sigma_5 l(i,j)h}{2} [\theta_2(i,j) + \theta_2(i+1,j)] \\
 & + \frac{\sigma_7 l(i,j)h}{2} [\theta_4(i,j) + \theta_4(i+1,j)] \quad (5.2.1-4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \theta_4(i+1,j) &= \frac{\sigma_8 l(i,j)h}{2+\sigma_9 l(i,j)h} [\theta_3(i,j) + \theta_3(i+1,j)] + \frac{2-\sigma_9 l(i,j)h}{2+\sigma_9 l(i,j)h} \theta_4(i,j) \\
 & + \frac{\sigma_{10} l(i,j)h}{2+\sigma_9 l(i,j)h} [\theta_5(i,j) + \theta_5(i+1,j)] \quad (5.2.1-5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left[1 - \frac{3\alpha l(i,j)h}{k_{1j}^2} - \frac{3\beta_5 l(i,j)h}{2k_{1j}} + \frac{\sigma_{11} l(i,j)h}{2} \right] \theta_5(i+1,j-1) + \\
 & + \left[4 + \frac{6\alpha l(i,j)h}{k_{1j}^2} + 2\sigma_{11} l(i,j)h \right] \theta_5(i+1,j) + \\
 & + \left[1 - \frac{3\alpha l(i,j)h}{k_{1j}^2} + \frac{3\beta_5 l(i,j)h}{2k_{1j}} + \frac{\sigma_{11} l(i,j)h}{2} \right] \theta_5(i+1,j+1) = \\
 & = \left[1 + \frac{3\alpha l(i,j)h}{k_{1j}^2} + \frac{3\beta_5 l(i,j)h}{2k_{1j}} - \frac{\sigma_{11} l(i,j)h}{2} \right] \theta_5(i,j-1) \\
 & + \left[4 - \frac{6\alpha l(i,j)h}{k_{1j}^2} - 2\sigma_{11} l(i,j)h \right] \theta_5(i,j) \\
 & + \left[1 + \frac{3\alpha l(i,j)h}{k_{1j}^2} - \frac{3\beta_5 l(i,j)h}{2k_{1j}} - \frac{\sigma_{11} l(i,j)h}{2} \right] \theta_5(i,j+1) \\
 & + \frac{3\beta_{10} l(i,j)h}{2k_{1j}} [\gamma(i,j+1) - \gamma(i,j-1) + \gamma(i+1,j+1) - \gamma(i+1,j-1)] \\
 & + \frac{\sigma_{11} l(i,j)h}{2} [\theta_4(i,j-1) + 4\theta_4(i,j) + \theta_4(i,j+1) + \\
 & \theta_4(i+1,j-1) + 4\theta_4(i+1,j) + \theta_4(i+1,j+1)] \quad (5.2.1-6)
 \end{aligned}$$

Se observa que, exceptuando el caso de las ecuaciones de balance de energía en las paredes metálicas, las aproximaciones

adoptadas llevarían a sistemas implícitos, lo cual aparentemente es conveniente desde el punto de vista de la estabilidad del método. Los sistemas de ecuaciones a que se llegaría serían de la forma

$$a_j x_{j-1} + b_j x_j + c_j x_{j+1} = d_j \quad j = 1, \dots, m-1$$

siendo las incógnitas valores de $\gamma, \theta_1, \theta_3$ y θ_5 en el tiempo $i + 1$. Para truncar este sistema de ecuaciones y obtener así un sistema con matriz tridiagonal se utilizarían las condiciones a la frontera.

Siguiendo a Eymery (55), en lugar de aproximar las condiciones antes mencionadas se intentó trabajar con balances de materia y energía practicados en los extremos del reactor en porciones del mismo de longitud Δz , e.d., de $z = -\frac{\Delta z}{2}$ a $z = \frac{\Delta z}{2}$ y de $z = L - \frac{\Delta z}{2}$ a $z = L + \frac{\Delta z}{2}$, sin tomar el límite cuando $\Delta z \rightarrow 0$.

Efectuando tales balances en la misma forma que se ejemplificó en el Cap. 2, y aproximando de acuerdo a como se describió arriba se obtuvo que

$$\begin{aligned} & \left[1 - \frac{2\epsilon}{1+\epsilon} \frac{\beta(i,0)h}{4k(i)} \right] \gamma(i+1,0) + \frac{2\epsilon}{1+\epsilon} \frac{\beta(i,0)h}{4k(i)} \gamma(i+1,1) = \\ & = \left[1 + \frac{2\epsilon}{1+\epsilon} \frac{\beta(i,0)h}{4k(i)} \right] \gamma(i,0) - \frac{2\epsilon}{1+\epsilon} \frac{\beta(i,0)h}{4k(i)} \gamma(i,1) \\ & + \frac{2\epsilon}{1+\epsilon} \frac{h}{2} \Delta_0(i) \end{aligned} \quad (5.2.1-7)$$

donde

$$\Delta_0(i) = \frac{5}{6} \delta(i,0) + \frac{1}{6} \delta(i,1)$$

En las ecuaciones de balance de energía

$$\begin{aligned} & \left[1 - \frac{\beta_{1i}(i,0)h}{4k_{1i}} + \frac{\sigma_{1i}(i,0)h}{4} \right] \theta_{1i}(i+1,0) + \frac{\beta_{1i}(i,0)h}{4k_{1i}} \theta_{1i}(i+1,1) = \\ = & \left[1 + \frac{\beta_{1i}(i,0)h}{4k_{1i}} - \frac{\sigma_{1i}(i,0)h}{4} \right] \theta_{1i}(i,0) - \frac{\beta_{1i}(i,0)h}{4k_{1i}} \theta_{1i}(i,1) \\ & + \frac{\sigma_{1i}(i,0)h}{4} [\theta_{2i}(i,0) + \theta_{2i}(i+1,0)] \end{aligned} \quad (5.2.1-8)$$

$$\begin{aligned} & \left[1 + \frac{\beta_{3i}(i,0)h}{4k_{1i}} + \frac{\sigma_{3i}(i,0)h}{4} \right] \theta_{3i}(i+1,0) - \frac{\beta_{3i}(i,0)h}{4k_{1i}} \theta_{3i}(i+1,1) = \\ = & \left[1 - \frac{\beta_{3i}(i,0)h}{4k_{1i}} - \frac{\sigma_{3i}(i,0)h}{4} \right] \theta_{3i}(i,0) + \frac{\beta_{3i}(i,0)h}{4k_{1i}} \theta_{3i}(i,1) \\ & + \frac{\sigma_{5i}(i,0)h}{4} [\theta_{2i}(i,0) + \theta_{2i}(i+1,0)] + \frac{\sigma_{7i}(i,0)h}{4} [\theta_{4i}(i,0) + \theta_{4i}(i+1,0)] \end{aligned} \quad (5.2.1-9)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{5}{6} + \frac{R_{0i}(i)h}{2k_{1i}} + \frac{R_{0i}(i)\beta_{0i}(i)h}{k_{1i}^2} + \frac{R_{0i}(i)\lambda_{0i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i+1,0) + \\ & \left[\frac{1}{6} + \frac{R_{0i}(i)h}{2k_{1i}} - \frac{R_{0i}(i)\beta_{0i}(i)h}{k_{1i}^2} + \frac{R_{0i}(i)\lambda_{0i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i+1,1) = \\ = & \left[\frac{5}{6} - \frac{R_{0i}(i)h}{2k_{1i}} - \frac{R_{0i}(i)\beta_{0i}(i)h}{k_{1i}^2} - \frac{R_{0i}(i)\lambda_{0i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i,0) \\ & \left[\frac{1}{6} - \frac{R_{0i}(i)h}{2k_{1i}} + \frac{R_{0i}(i)\beta_{0i}(i)h}{k_{1i}^2} - \frac{R_{0i}(i)\lambda_{0i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i,1) \\ & + \frac{\sigma_{0i}(i)R_{0i}(i)h}{2} [\delta(i+1,1) - \delta(i+1,0) + \delta(i,1) - \delta(i,0)] \\ & + \frac{R_{0i}(i)\lambda_{0i}(i)h}{2} [\theta_{4i}(i+1,0) + \theta_{4i}(i+1,1) + \theta_{4i}(i,0) + \theta_{4i}(i,1)] \\ & + \frac{R_{0i}(i)h}{k_{1i}} [\theta^*(i) + \theta^*(i+1)] \end{aligned} \quad (5.2.1-10)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{6} - \frac{R_{1i}(i)h}{2k_{1m}} - \frac{R_{1i}(i)\beta_{1i}(i)h}{k_{1m}^2} + \frac{R_{1i}(i)\lambda_{1i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i+1, m-1) \\ & \left[\frac{5}{6} + \frac{R_{1i}(i)h}{2k_{1m}} + \frac{R_{1i}(i)\beta_{1i}(i)h}{k_{1m}^2} + \frac{R_{1i}(i)\lambda_{1i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i+1, m) = \\ = & \left[\frac{1}{6} + \frac{R_{1i}(i)h}{2k_{1m}} + \frac{R_{1i}(i)\beta_{1i}(i)h}{k_{1m}^2} - \frac{R_{1i}(i)\lambda_{1i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i, m-1) + \\ & \left[\frac{5}{6} - \frac{R_{1i}(i)h}{2k_{1m}} - \frac{R_{1i}(i)\beta_{1i}(i)h}{k_{1m}^2} - \frac{R_{1i}(i)\lambda_{1i}(i)h}{2} \right] \theta_{5i}(i, m) \\ & + \frac{R_{1i}(i)\sigma_{1i}(i)h}{2k_{1m}} [\delta(i, m) - \delta(i, m-1) + \delta(i+1, m) - \delta(i+1, m-1)] \\ & + \frac{R_{1i}(i)\lambda_{1i}(i)h}{2} [\theta_{4i}(i, m-1) + \theta_{4i}(i, m) + \theta_{4i}(i+1, m-1) + \theta_{4i}(i+1, m)] \end{aligned} \quad (5.2.1-11)$$

donde

$$R_0(i) = \frac{P_1^s(i)}{P_5(i,0)} \frac{\epsilon}{1 + \epsilon + (1 - \epsilon) \frac{P_p C_{p,p}}{P_5(i,0) (\gamma_5(i,0))}}$$

$$R_1(i) = \frac{P_1^s(i)}{P_5(i,m)} \frac{\epsilon}{1 + \epsilon + (1 - \epsilon) \frac{P_p C_{p,p}}{P_5(i,m) (\gamma_5(i,m))}}$$

$$G_0(i) = \frac{g^s(0) [-\Delta h_r(i,0)]}{T_1^s(0) (\gamma_5(i,0))}$$

$$G_1(i) = \frac{g^s(0) [-\Delta h_r(i,m)]}{T_1^s(0) (\gamma_5(i,m))}$$

$$\lambda_0(i) = \frac{n \pi D_{+} L h_{s4}(i,0)}{W (\gamma_5(i,0))}$$

$$\lambda_1(i) = \frac{n \pi D_{+} L h_{s4}(i,m)}{W (\gamma_5(i,m))}$$

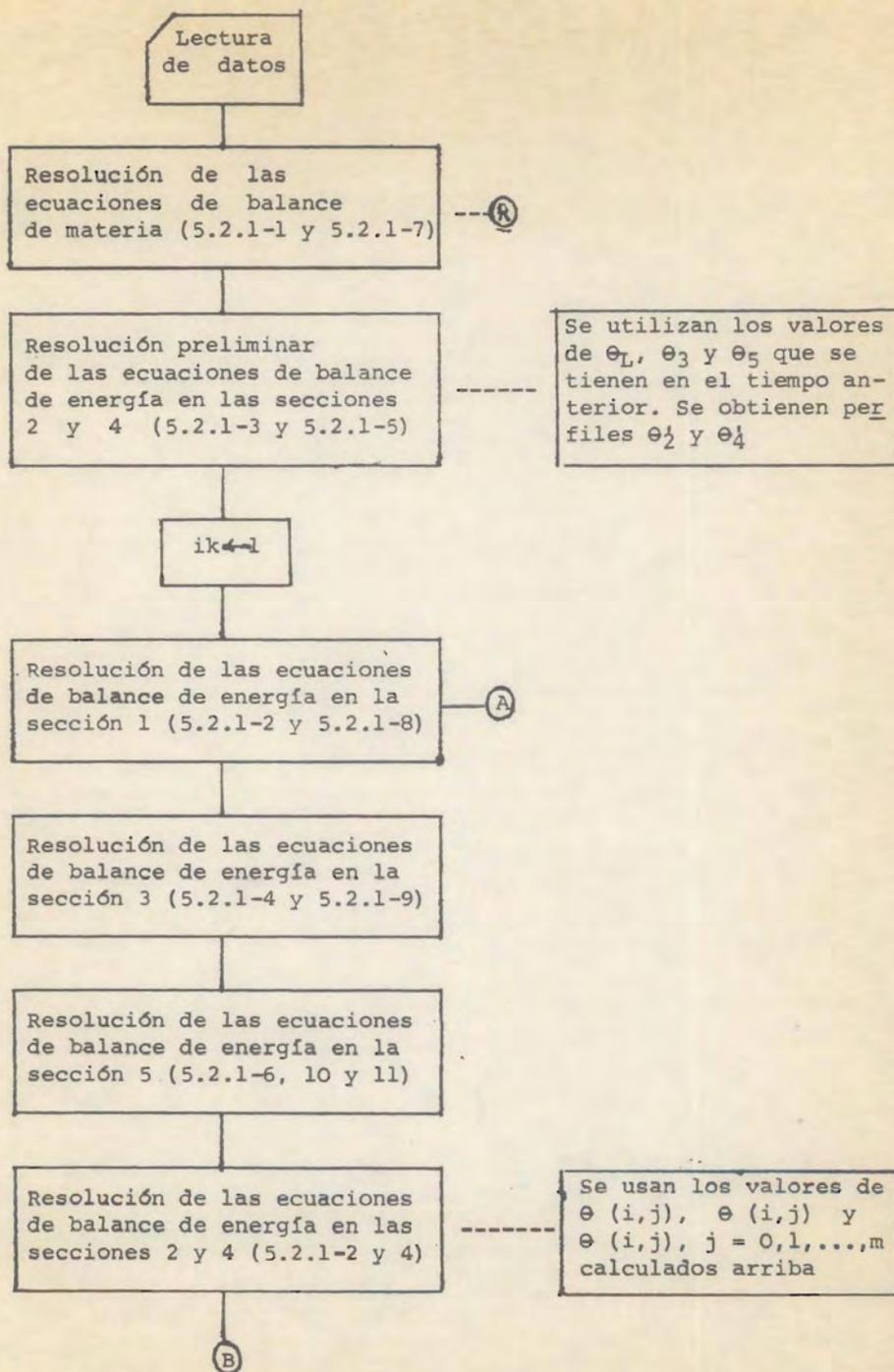
$$\theta^*(i) = [1 - r(i)] \theta_{1f}(0) + r(i) \theta_{3f}(0)$$

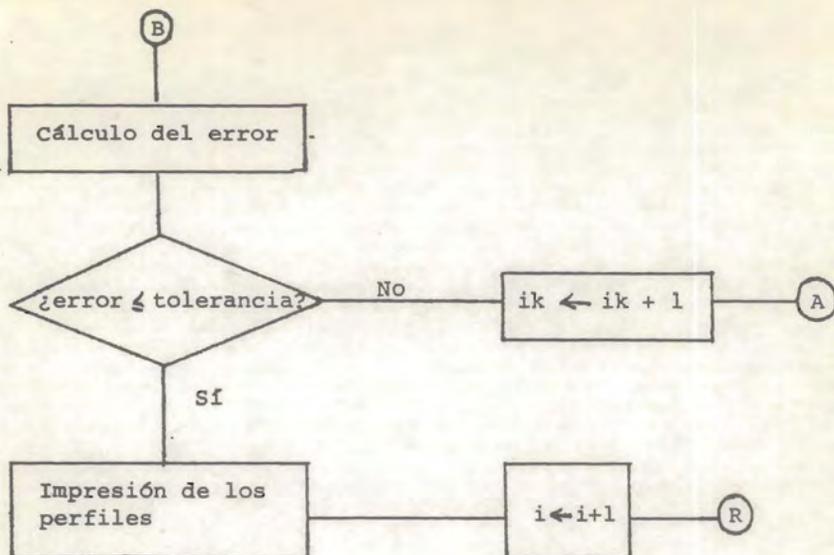
$$r(i) = \frac{W_0(i)}{W(i)}$$

Las ecuaciones (5.2.1-1) a (5.2.1-11) (junto con las ecuaciones auxiliares de éstas que no han sido numeradas) constituyen una versión en diferencias finitas del sistema de ecuaciones diferenciales que gobierna el comportamiento dinámico del reactor Claude.

Se desarrolló un algoritmo para la resolución del sistema de ecuaciones, el cual se programó en FORTRAN de CDC 6400. Las características de este programa se encuentran en el siguiente diagrama de flujo:

En este diagrama los índices i e ik denotan el tiempo en el cual se calculan los perfiles y el número de iteraciones requeridas en el tiempo i respectivamente.





Al correr el programa anterior utilizando los resultados del estado estacionario con $f = 0.72$, $T_4(0) = 313^\circ\text{K}$, $C = 4.0$ y la composición de diseño a la entrada del reactor, se encontró con dificultades muy serias de tipo numérico: el esquema obtenido resulta altamente inestable. Como muestra baste referir que utilizando valores de $\Delta\tau = 0.001$, $\Delta\eta = 0.025$, el valor calculado para las diferentes propiedades oscilaba de valores negativos del orden de 10^{151} a valores positivos del mismo orden de magnitud de UN PUNTO A OTRO. Se refinó la división, tomándose $\Delta\eta = 0.0125$, pero los resultados no mejoraron. Posteriormente

se aumentó $\Delta\tau$ a 0.01, obteniéndose oscilaciones menores, del orden de -10^{25} a 10^{25} . Se siguió aumentando el valor de $\Delta\tau$ a 0.1, 0.2 y 0.3, encontrándose que las oscilaciones en estos tres casos se habían amortiguado en forma considerable, siendo el mejor resultado obtenido aquél para $\Delta\tau = 0.2$.

De estas experiencias se encontró un valor óptimo para $\Delta\tau$ (≈ 0.2) en lo que respecta a la disminución de la oscilación en los valores calculados; sin embargo, este alto valor de $\Delta\tau$ causaba que el cálculo de θ_2 y θ_4 perdiera exactitud. De aquí se concluyó que no sería posible encontrar un buen valor de $\Delta\tau$, pues si una ecuación se veía favorecida por el hecho de usar un $\Delta\tau$ bajo, a otra le favorecía un alto valor de él. Esto se explica por el hecho de que las ecuaciones que constituyen el modelo matemático son de varios tipos (c.f. 5.1).

Dadas las razones anteriores, se optó por proponer un nuevo tipo de aproximación.

Antes de desarrollar este nuevo método de aproximación es conveniente aclarar que su principal característica es la de aproximar las ecuaciones del modelo despreciando los términos de acumulación de materia en la sección 5 y de energía en las secciones 1 y 3. Esto se hizo apoyándose en la experiencia de algunos investigadores (56), los cuales encontraron que se lograban aproximaciones estables por este camino.

Se intentó hacer lo mismo en las ecuaciones de balance de energía en las paredes metálicas, pero se descartó la idea al

efectuar el siguiente análisis:

Las ecuaciones en cuestión se pueden escribir en la forma

$$\frac{\partial y}{\partial t} = ax - by + cz \quad y(0, t) = 0$$

donde y denota a la desviación de la temperatura correspondiente respecto a su valor en el estado estacionario; x y z a las desviaciones de las temperaturas en las corrientes adyacentes a la pared considerada.

Obteniendo la transformada de Laplace de ambos miembros de la ecuación anterior

$$s\bar{y}(s, t) = a\bar{x}(s, t) - b\bar{y}(s, t) + c\bar{z}(s, t)$$

$$\therefore \bar{y}(s, t) = \frac{a}{s+b} \bar{x}(s, t) + \frac{c}{s+b} \bar{z}(s, t)$$

Esto es, la respuesta de y a variaciones de x y z puede describirse mediante funciones de transferencia con constante de tiempo, $\tau = 1/b$. Para T_2 se encontró que $\tau = 23.63$ seg y $\tau = 2.16$ seg para T_4 , los cuales son valores bastante altos; dado que la dinámica de estos elementos posee tales características se concluyó que en estos casos la acumulación de energía es importante y que el despreciar el término correspondiente -- conduciría a serios errores.

Resumiendo, el sistema de ecuaciones que realmente se aproximó es el siguiente:

$$\frac{\partial Y}{\partial J} = \delta \quad (5.2.1-12)$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial J} = \frac{\sigma_1}{\beta_1} (\theta_2 - \theta_1) \quad (5.2.1-13)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial T} = \sigma_2 \theta_1 - \sigma_3 \theta_2 + \sigma_4 \theta_3 \quad (5.2.1-14)$$

$$\frac{\partial \theta_3}{\partial J} = -\frac{1}{\beta_3} (\sigma_5 \theta_2 - \sigma_6 \theta_3 + \sigma_7 \theta_4) \quad (5.2.1-15)$$

$$\frac{\partial \theta_4}{\partial T} = \sigma_8 \theta_3 - \sigma_9 \theta_4 + \sigma_{10} \theta_5 \quad (5.2.1-16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_5}{\partial T} &= -\beta_5 \frac{\partial \theta_5}{\partial J} + \beta_{50} \frac{\partial Y}{\partial J} - \sigma_{11} (\theta_5 - \theta_4) + \alpha \frac{\partial^2 \theta_5}{\partial T^2} \\ &= \alpha \frac{\partial^2 \theta_5}{\partial T^2} - \beta_5 \frac{\partial \theta_5}{\partial J} + \beta_{50} \delta - \sigma_{11} (\theta_5 - \theta_4) \quad (5.2.1-17) \end{aligned}$$

Para resolver las ecuaciones (5.2.1-14), (5.2.1-15) y (5.2.1-17) se utilizó el mismo esquema en diferencias finitas que se mencionó al principio de esta sección. Las ecuaciones (5.2.1-12), (5.2.1-13) y (5.2.1-16) se resolvieron utilizando el método de Runge-Kutta-Gill (57). Con objeto de simplificar la resolución del sistema, al aproximar la ecuación (5.2.1-17) en el tiempo $i + 1$ se utilizaron los valores de θ_5 en el tiempo i .

Se observa que se dispone de las condiciones iniciales requeridas, pues se conoce $\theta_2(0, j)$ y $\theta_4(0, j)$ para $0 \leq j \leq 1$ y

$\chi(\tau, 0)$ y $\theta_1(\tau, 0)$, para $\tau \geq 0$. Como ya se señaló antes, no se dispone de $\theta_3(\tau, 0)$, $\tau \geq 0$ sino que se tiene la condición

$$\theta_3(\tau, 1) = \theta_4(\tau, 1), \quad \tau \geq 0$$

por lo cual la resolución de la ecuación (5.2.1-10) se efectuó de atrás hacia adelante, después de haber resuelto la ecuación (5.2.1-13) (c.f. 5.2.2).

Las condiciones a la frontera para la ecuación (5.2.1-17) se aproximaron en la forma descrita al principio de esta sección con las siguientes salvedades:

i) La derivada $\partial\theta_5/\partial y|_{y=0}$ se aproximó por

$$\frac{\partial\theta_5}{\partial y}(\tau, 0) \rightarrow \frac{\theta_5(i, 0) - \theta_5(i-1, 0)}{2k(\tau)} + \frac{\theta_5(i, 1) - \theta_5(i, 0)}{2k(\tau)}$$

siendo éste el único caso en que se aproximó una derivada respecto a la distancia utilizando diferencias hacia adelante y no diferencias centradas.

ii) La condición a la frontera

$$\frac{\partial\theta_5}{\partial y}(\tau, 1) = 0$$

se reemplazó por el requerimiento de que la variación en θ_5 de $m-1$ a m en los tiempos i e $i+1$ fuera la misma, esto es, que

$$\theta_5(i+1, m-1) - \theta_5(i+1, m) = \theta_5(i, m-1) - \theta_5(i, m)$$

Antes de proceder a la descripción del algoritmo desarrollado para la resolución de las ecuaciones resultantes, es conve-

niente mencionar una vez más que, si bien muchas de las aproximaciones anteriores fueron hechas en forma directa a partir de las ecuaciones del modelo, en otros casos (p. ej. en la última ecuación mencionada) la única justificación para proceder de esta manera radica en obtener resultados que reproduzcan la realidad en forma más ó menos acertada. Lo mismo puede decirse acerca de haber despreciado los términos de acumulación en las ecuaciones en que esto se hizo.

5.2.2. Método de solución del sistema de ecuaciones en diferencias finitas.

El proceso de solución consistió de las siguientes etapas:

- 1o. Resolución de la ecuación de balance de materia en la sección 5 (método de Runge-Kutta-Gill), utilizando los valores de θ_5 del tiempo anterior.
- 2o. Resolución previa de las ecuaciones de balance de energía en las paredes metálicas, utilizando los valores de θ_1 , θ_3 y θ_5 del tiempo anterior.
- 3o. Resolución de las ecuaciones de balance de energía en las secciones 1 y 3, usando los perfiles de θ_2 y θ_4 calculados anteriormente (método de Runge-Kutta-Gill).
- 4o. Cálculo de la temperatura de salida de la cámara de mezcla do.
- 5o. Resolución de la ecuación de balance de energía en la sec-

ción 5. Resultó un sistema tridiagonal, el cual fué truncado utilizando las condiciones a la frontera. Se usó el método - de Thomas (58).

60. Con los perfiles de θ_1 , θ_3 y θ_5 que se determinaron en 30. y 50., se recalcularon los perfiles de θ_2 y θ_4 .

70. Cálculo del error, definido como

$$e = \max(e_2, e_4)$$

donde

$$e_2 = \left[\sum_{j=0}^m (\theta_2(i,j) - \theta_2'(i,j))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$e_4 = \left[\sum_{j=0}^m (\theta_4(i,j) - \theta_4'(i,j))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

80. Comparación del error calculado arriba con una tolerancia -- previamente fijada (0.003 en todos los casos, lo cual dá 0.9% aproximadamente). Si el error fué menor que 0.003 se tomaron como buenos los perfiles calculados arriba; en caso contrario, se procedió a recalcular los nuevos perfiles de θ_1 , θ_3 y θ_5 utilizando los de θ_2 y θ_4 determinados en 60.

90. Ya que se logró la convergencia deseada, se pasó a calcular los perfiles en un nuevo tiempo, empezando en lo. de nuevo.

Se elaboró un programa escrito en FORTRAN y se corrió en una CDC 6400. En una primera etapa se intentó reproducir el estado estacionario; esa reproducción no se logró sino que se tuvo que, a pesar de no haber introducido ninguna perturbación los perfiles cambiaban con el tiempo. Es claro que estas desviacio-

nes se deben solamente a la calidad de la aproximación de las ecuaciones diferenciales por ecuaciones en diferencias finitas. De no corregirse estos errores al investigar el comportamiento a régimen transitorio se hubiera encontrado una variación de los perfiles en el tiempo que sería la suma de la variación propia de los perfiles por no representar un estado de equilibrio y la variación producida por los errores de aproximación.

Con objeto de evitar tal inconveniente se introdujo la siguiente corrección: al correr cada caso se resolvían simultáneamente las ecuaciones para el estado estacionario y se corregían los perfiles utilizando el siguiente criterio:

$$\text{Corrección en } \theta_k(i,j) = \theta_k^s(i,j) - \theta_k^s(j)$$

donde $\theta_k^s(i,j)$ es el perfil de θ_k en el estado estacionario de terminado resolviendo las ecuaciones y $\theta_k^s(j)$ es el perfil de θ_k en el estado estacionario que se obtuvo de la simulación de éste (c. f. cap. 4).

Se corrigieron los perfiles de temperatura por medio de

$$\theta_k(i,j) \leftarrow \theta_k(i,j) - \text{Corrección en } \theta_k(i,j)$$

La corrección del perfil de composición se efectuó exactamente en la misma forma. Se decidió calcular cada vez los perfiles del estado estacionario en favor de correrlo sólo una vez y almacenar los datos en la memoria dado que el hacerlo primero

supone sólo un pequeño tiempo adicional de cálculo, mientras que lo segundo implicaría la utilización de una gran cantidad de memoria.

Posteriormente se encontró que bastaba calcular la corrección en el tiempo $i = 1$, e.d.,

$$\text{Corrección en } \theta_{\kappa} = \theta_{\kappa}^s(i, j) - \theta_{\kappa}^s(j) \quad \kappa = 1, \dots, 5$$

$$\text{Corrección en } \gamma = \gamma^s(i, j) - \gamma^s(j)$$

y calcular

$$\gamma(i, j) \leftarrow \gamma(i, j) - \text{Corrección en } \gamma$$

$$\theta_{\kappa}(i, j) \leftarrow \theta_{\kappa}(i, j) - \text{Corrección en } \theta_{\kappa}, \quad \kappa = 1, \dots, 5$$

Al efectuar esto se pudo reproducir el perfil del estado estacionario con completa fidelidad, después de lo cual se procedió a la simulación del régimen transitorio.

Aclaración.—Se ha dado un algoritmo en el que los coeficientes involucrados en los diferentes sistemas de ecuaciones varían tanto con el tiempo como con la posición a lo largo del reactor. Es conveniente aclarar que sólo los grupos δ y β se consideran variables con el tiempo.

Respecto a la variación con la posición se efectuó el siguiente análisis: como subproducto de la simulación del estado estacionario se obtuvieron todos los grupos que aparecen en el sistema de ecuaciones en forma adimensional. Se determinó su va

lor promedio, sus valores máximo y mínimo, de ahí se obtuvo su máxima variación absoluta y su máxima variación relativa. Se consideró constante un grupo siempre que su variación relativa máxima fuera menor del 10%, y variable en caso contrario calculándose en cada punto del reactor. Como resultado de este análisis se tiene que los únicos grupos que hay que calcular en cada punto son β_3 , σ_5 , σ_7 y $\sigma_6 = \sigma_5 + \sigma_7$, además de $\beta_4 \delta$, por supuesto

Los valores de los grupos adimensionales que se usaron son, pues, los que se tienen durante el estado estacionario y dependen del estado que se haya considerado. En el apéndice 1 se pueden encontrar los valores de estos grupos.

5.3 Resultados de la simulación.

5.3.1 Resultados.

Al empezar el régimen transitorio se tenía el estado del reactor correspondiente a una temperatura de alimentación de 40°C a las condiciones de diseño, calculadas usando $f = 0.72$ y $C = 1$. Se introdujeron perturbaciones a la entrada al reactor, las cuales consistieron en variaciones, tanto en temperatura como en fracción masa de amoníaco en la alimentación. En términos de las variables adimensionales utilizadas en este estudio, los cambios introducidos fueron de ± 0.02 y ± 0.04 en $\theta_1(0)$ y de ± 0.04 y ± 0.08 en (0) , lo cual equivale a variaciones de $\pm 6^\circ\text{C}$,

$\pm 0.012^{\circ}\text{C}$ en la temperatura y de ± 0.0036 , ± 0.0072 en la fracción masa. Las observaciones efectuadas al analizar la respuesta obtenida se dá en las figs. (5.3-1 a 5.3-11) y se incluyen - los resultados para $\Delta \theta_{\pm 0} = \pm 0.02$ únicamente. En ellas

$$\Delta \gamma = \gamma - \gamma'$$

$$\Delta \theta_{\pm} = \theta_{\pm} - \theta_{\pm}'$$

a) Aumento de 6°C en la temperatura de alimentación.

En la fig. (5.3-1) se observa que la fracción masa de amoníaco aumenta con el tiempo hacia los extremos del reactor, disminuyendo hacia el final de la primera mitad. Los números sobre las curvas indican la posición en el reactor, siendo 40 el final y 0 el principio del mismo. La razón para usar esta notación es que al efectuar la integración del sistema de ecuaciones diferenciales se dividió al reactor en 40 partes iguales.

En la fig. (5.3-2) se muestra una amplificación del transitorio en los 5.4 primeros minutos, en la cual se puede apreciar la complicada manera en que varía la fracción peso al principio de éste.

En la fig. (5.3-3) se representa el comportamiento de la temperatura en los extremos del reactor (0 y 40) y en el punto caliente (pc). Se observa que la temperatura aumenta siempre, siendo este efecto más marcado al final del reactor y menos en el punto caliente. Esto equivale a decir que los perfiles de T_5 vs z se irán aplanando. Además es claro como la respuesta se va re-

tardando cada vez más a medida que se avanza a lo largo del reactor.

Como se puede apreciar de (5.3-1) y (5.3-3), hacia los 18 minutos del transitorio se muestra ya una clara tendencia de las curvas a hacerse horizontales, lo que indica que está por llegarse a un nuevo estado estacionario. Este nuevo estado estacionario al cual tiende el reactor es uno con mayor conversión (la fracción peso de NH_3 a la salida aumenta en 1.6 % aproximadamente), pero en el cual la temperatura de punto caliente también es mayor (aumenta 1.9 % aproximadamente). Mientras que el primer efecto es favorable (aumenta la producción) el segundo es indeseable (disminuye la vida del catalizador). La conveniencia de un estado estacionario respecto a otro se establecerá del balance de ambos efectos.

En la fig. (5.3-4) se muestra la variación del perfil de fracción masa respecto al del estado estacionario. No se incluye la curva correspondiente para la temperatura por no mostrar ésta ningún efecto interesante; siempre aumenta.

Se investigó qué pasaba si se restituía la temperatura a su valor en el estado estacionario, y el comportamiento observado se recoge en las figs. (5.3-5) y (5.3-6). De ambas es claro que el sistema tiende a pasar a un nuevo estado estacionario, cuyas características son intermedias respecto a los dos mencionados anteriormente. Además, se observa claramente el retraso en la respuesta al nuevo cambio de condiciones: responde instantáneamente, el punto caliente con un retraso de 1.05 minutos y el fi-

nal del reactor con uno de 2.5 minutos, aproximadamente.

b) Disminución de 6°C en la temperatura de alimentación.

La característica fundamental de este transitorio es la de que se apaga el reactor. Esto se observa en forma dramática en las figs. (5.3-7) y (5.3-9). En lo que respecta a la temperatura, los efectos son análogos a los ya tenidos en el caso anterior. Durante la primera mitad del transitorio los tres puntos analizados se apagan con la misma rapidez, pero después el punto caliente acelera su enfriamiento. El efecto resultante es claro de la fig. (5.3-11), donde se vé como el perfil de temperatura va aplanándose.

En lo que respecta a la composición, en la fig. (5.3-7) se observa como ésta es prácticamente insensible durante las primeras dos terceras partes del transitorio, disminuyendo después en forma impresionante. La disminución es más pronunciada hacia el extremo del reactor. Estos efectos se observan claramente en la fig. (5.3-10); al analizar la parte inicial del transitorio (los primeros 9 minutos) se observó el comportamiento dado en la fig. (5.3-8). Se vé que la fracción masa de amoníaco varía en forma bastante complicada. Ahora, ésta disminuye siempre hacia los extremos del reactor, pero hacia el final de la primera mitad (curva 15) se observa una tendencia a concentrarse amoníaco, sólo - que ahora ésta desaparece y se vé claramente como ya a los 8 min la concentración de amoníaco disminuye en todos los puntos.

De la observación de estas figuras (y sobre todo de 5.3-10 y 5.3-11) es clara la dinámica del apagado del reactor: durante la primera mitad del transitorio, ésta se verifica en forma casi imperceptible, pero a partir de ahí empieza a acelerarse en forma tal que a los 18 minutos el reactor ya está prácticamente apagado (5.3-10).

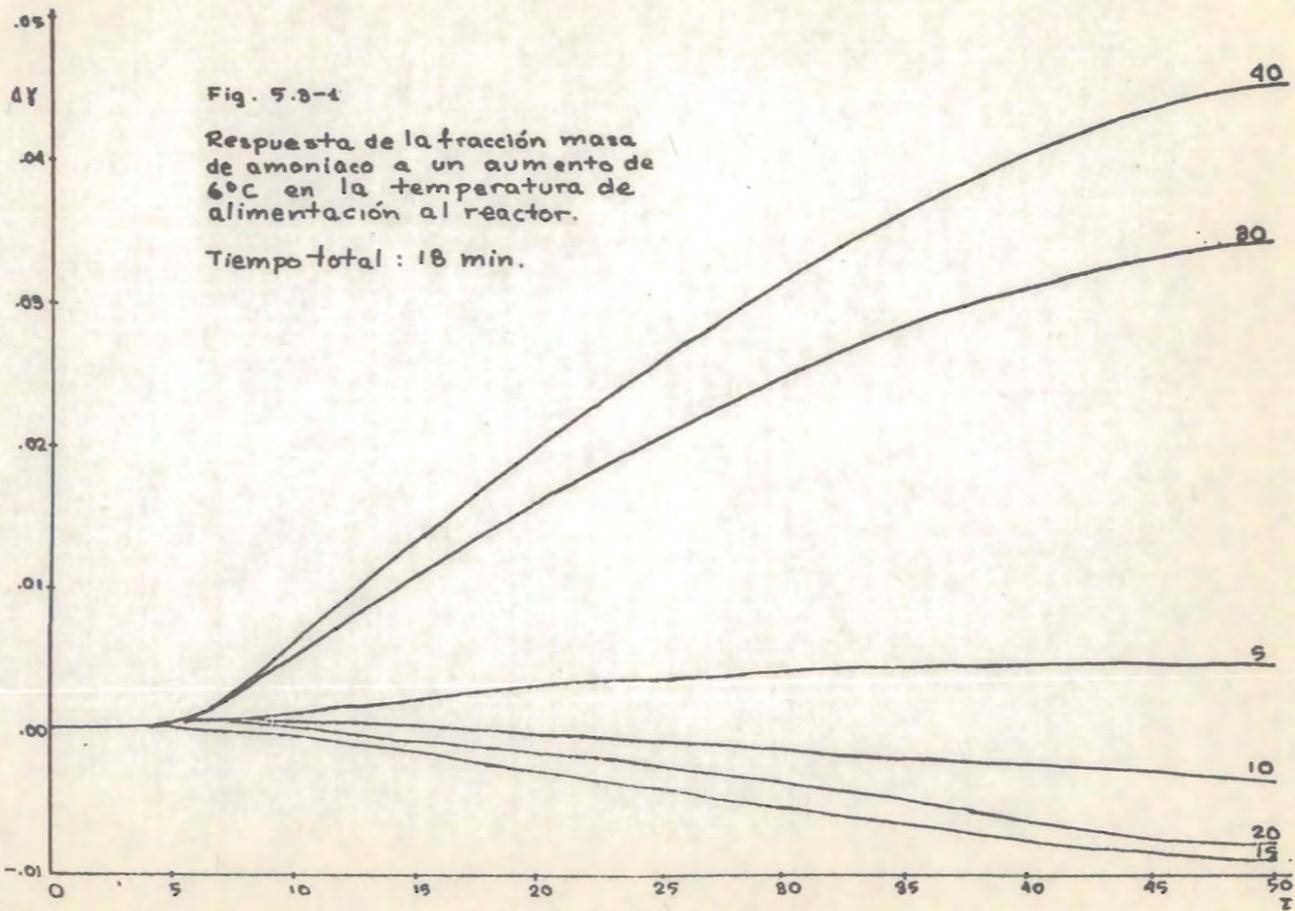
d) El experimentar con $\Delta \theta_1(0) = \pm 0.04$, se encontraron los mismos efectos, sólo que más pronunciados y más acelerado el proceso. Por ello en este caso fué posible observar como el reactor alcanza un nuevo estado estacionario cuando $\Delta \theta_1(0) = 0.04$ y - como se apaga a los 10 minutos cuando $\Delta \theta_1(0) = -0.04$.

Se encontró que el aumentar la fracción masa de amoníaco en la alimentación también trafa consigo el apagado del reactor (en 10 min si $\Delta Y(0) = 0.04$). El disminuirla tuvo el efecto contrario. Aparentemente si $\Delta Y(0) = -0.04$ se llega a un nuevo estado estacionario, en el cual aumentó la fracción masa de amoníaco a la salida del catalizador en 3.2% y la temperatura del punto caliente en 8.4%. En ambos casos ($\Delta Y > 0, \Delta Y < 0$) la dinámica es análoga a la descrita para $\Delta \theta_1(0) = 0, \Delta \theta_1(0) = 0$, respectivamente.

5.3.2 Discusión de los resultados.

El comportamiento observado durante el transitorio se puede explicar como sigue:

Cuando $\Delta \theta_1(0) > 0$, la fracción masa aumenta al principio -



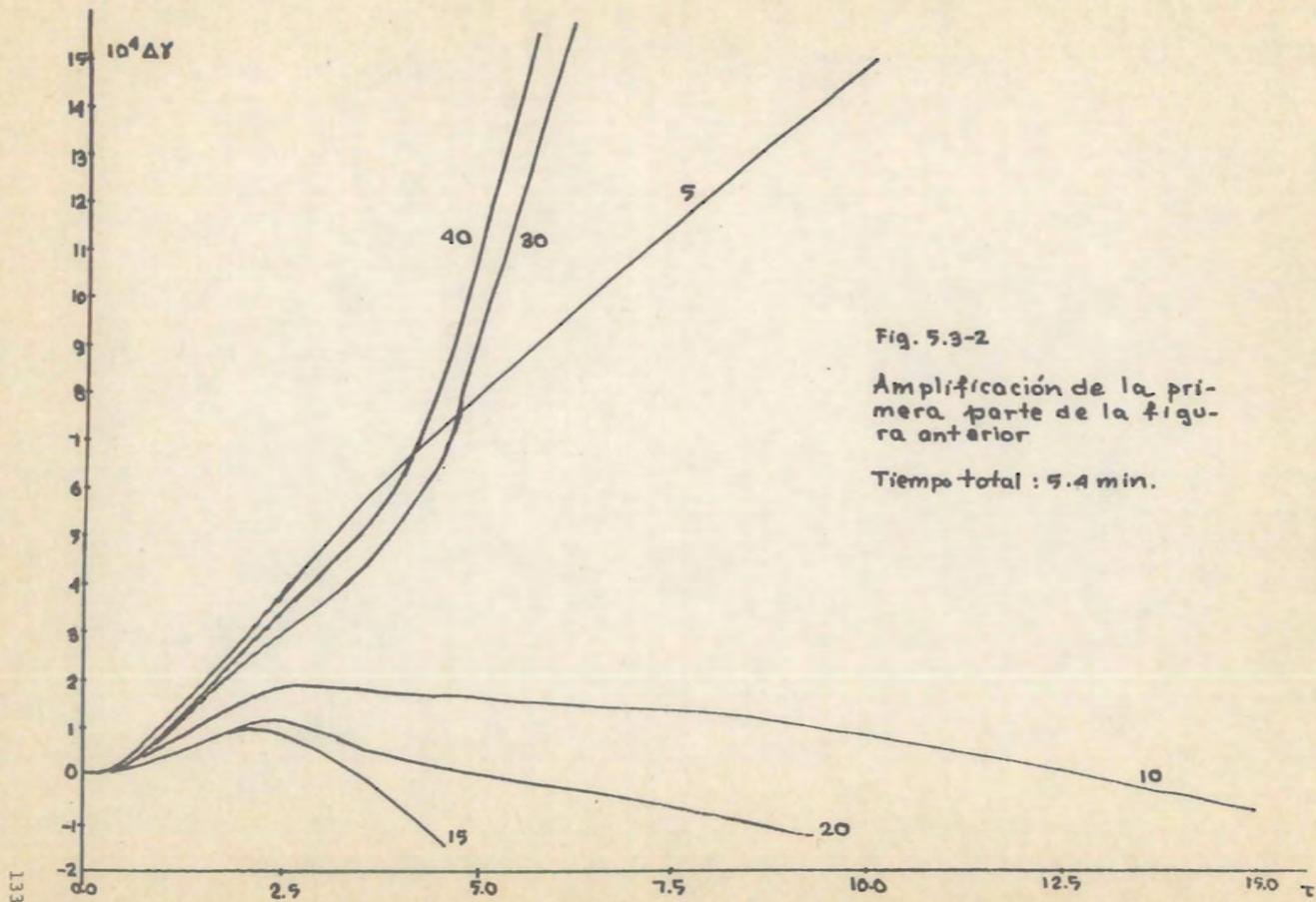


Fig. 5.3-2

Amplificación de la primera parte de la figura anterior

Tiempo total : 5.4 min.

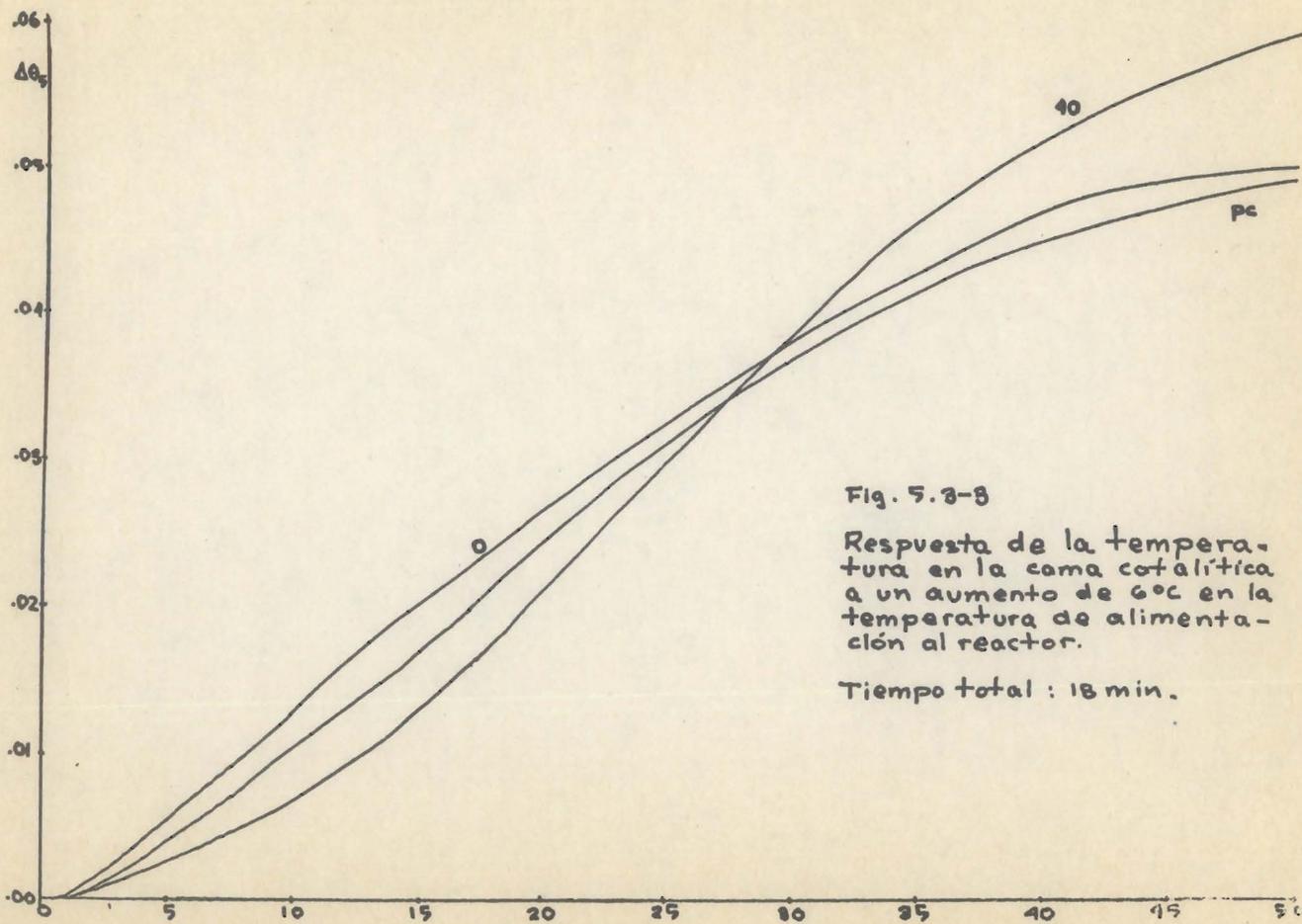
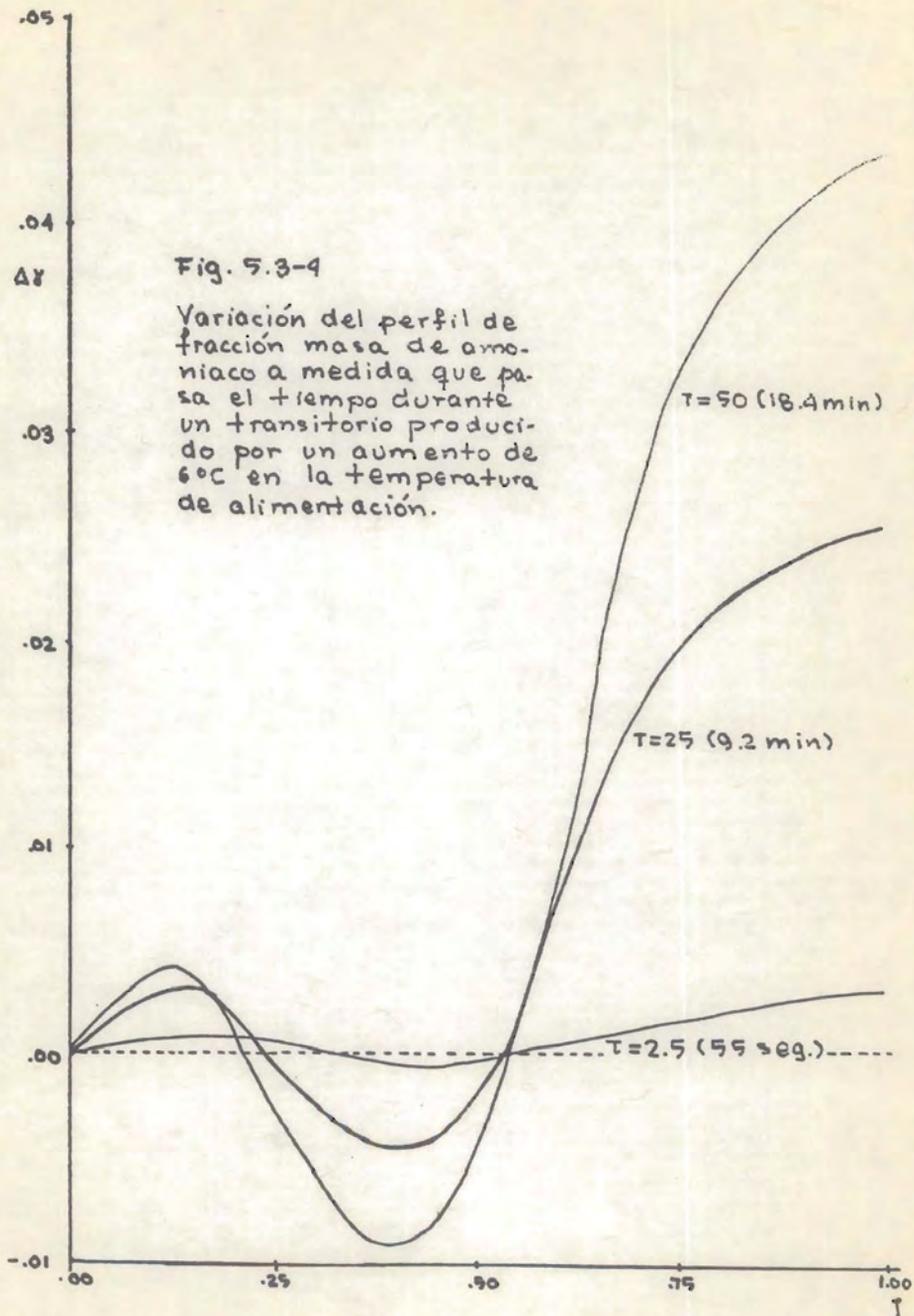


Fig. 5.3-8

Respuesta de la temperatura en la cama catalítica a un aumento de 6°C en la temperatura de alimentación al reactor.

Tiempo total : 18 min.



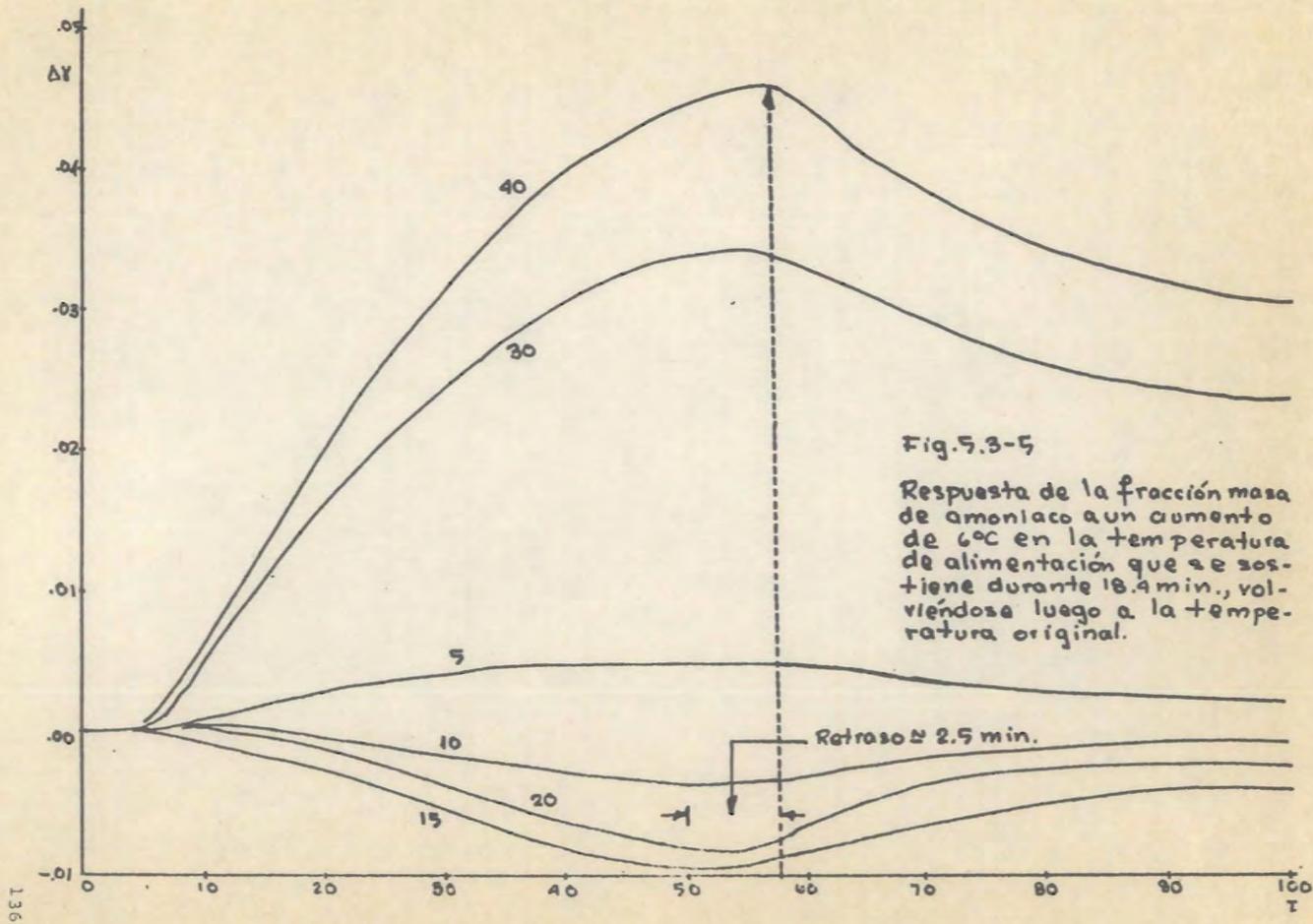


Fig. 5.3-5

Respuesta de la fracción masa de amoníaco a un aumento de 6°C en la temperatura de alimentación que se sostiene durante 18.4 min., volviéndose luego a la temperatura original.

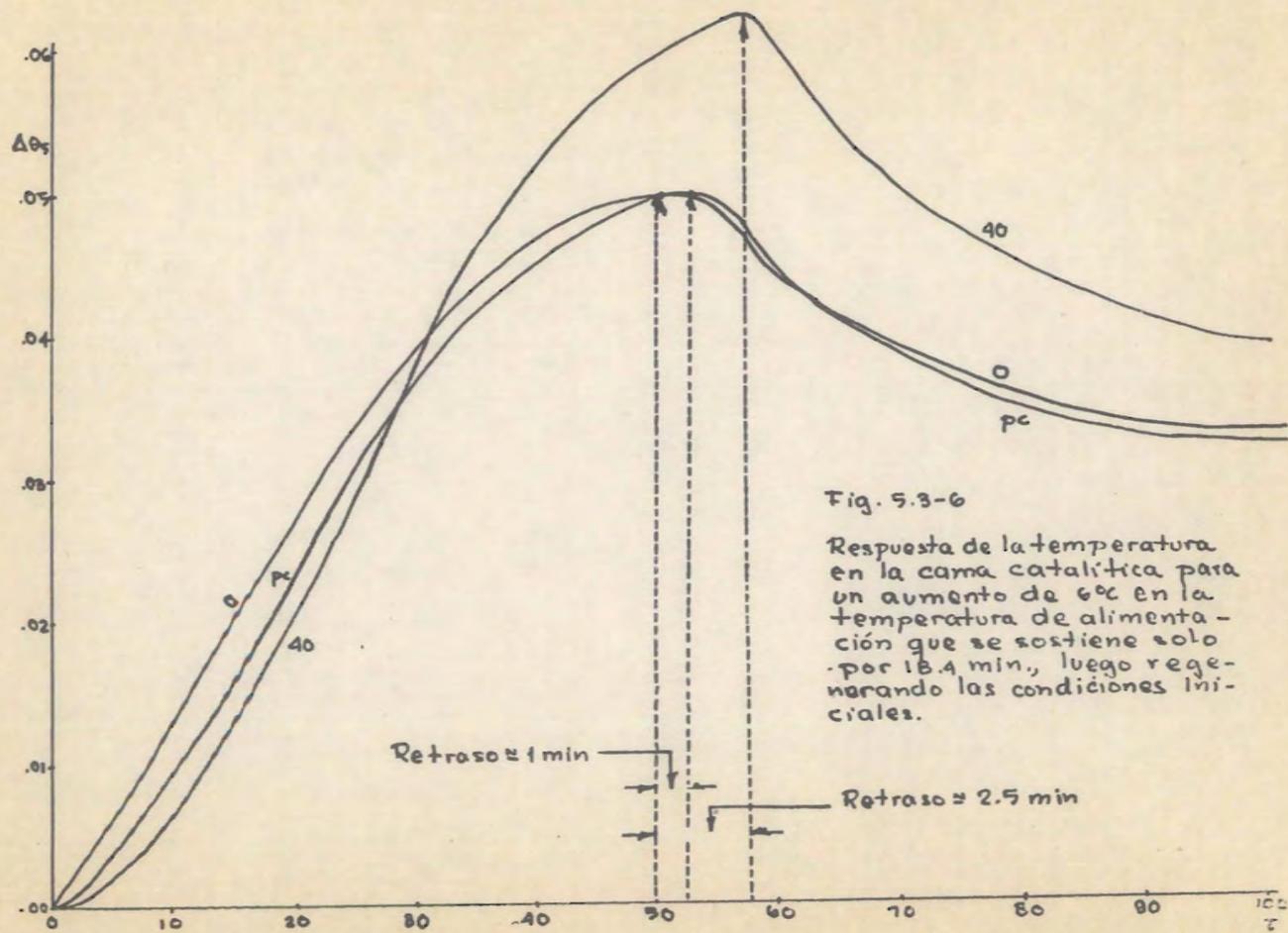


Fig. 5.3-6

Respuesta de la temperatura en la cama catalítica para un aumento de 6°C en la temperatura de alimentación que se sostiene solo por 18.4 min, luego regenerando las condiciones iniciales.

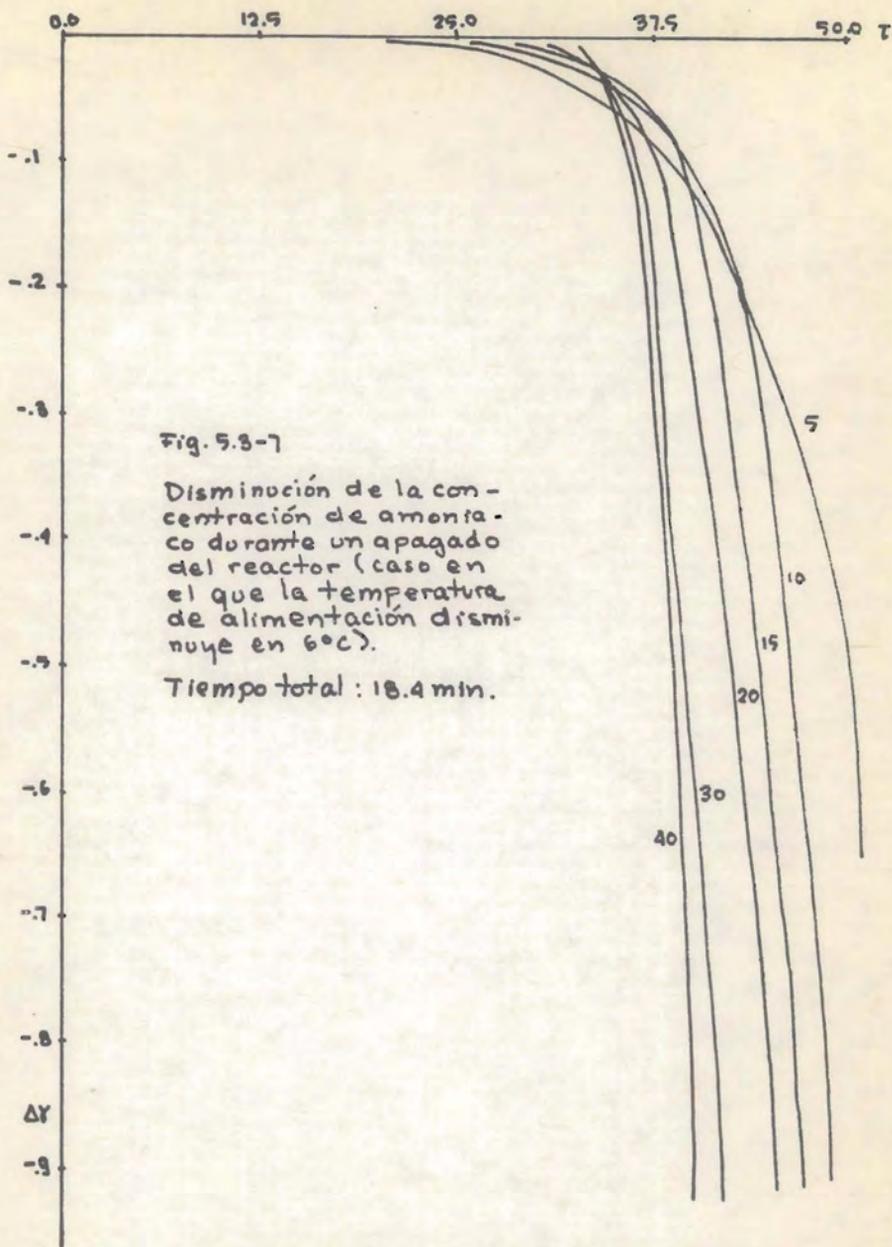


Fig. 5.3-7

Disminución de la concentración de amoníaco durante un apagado del reactor (caso en el que la temperatura de alimentación disminuye en 6°C).

Tiempo total : 18.4 min.

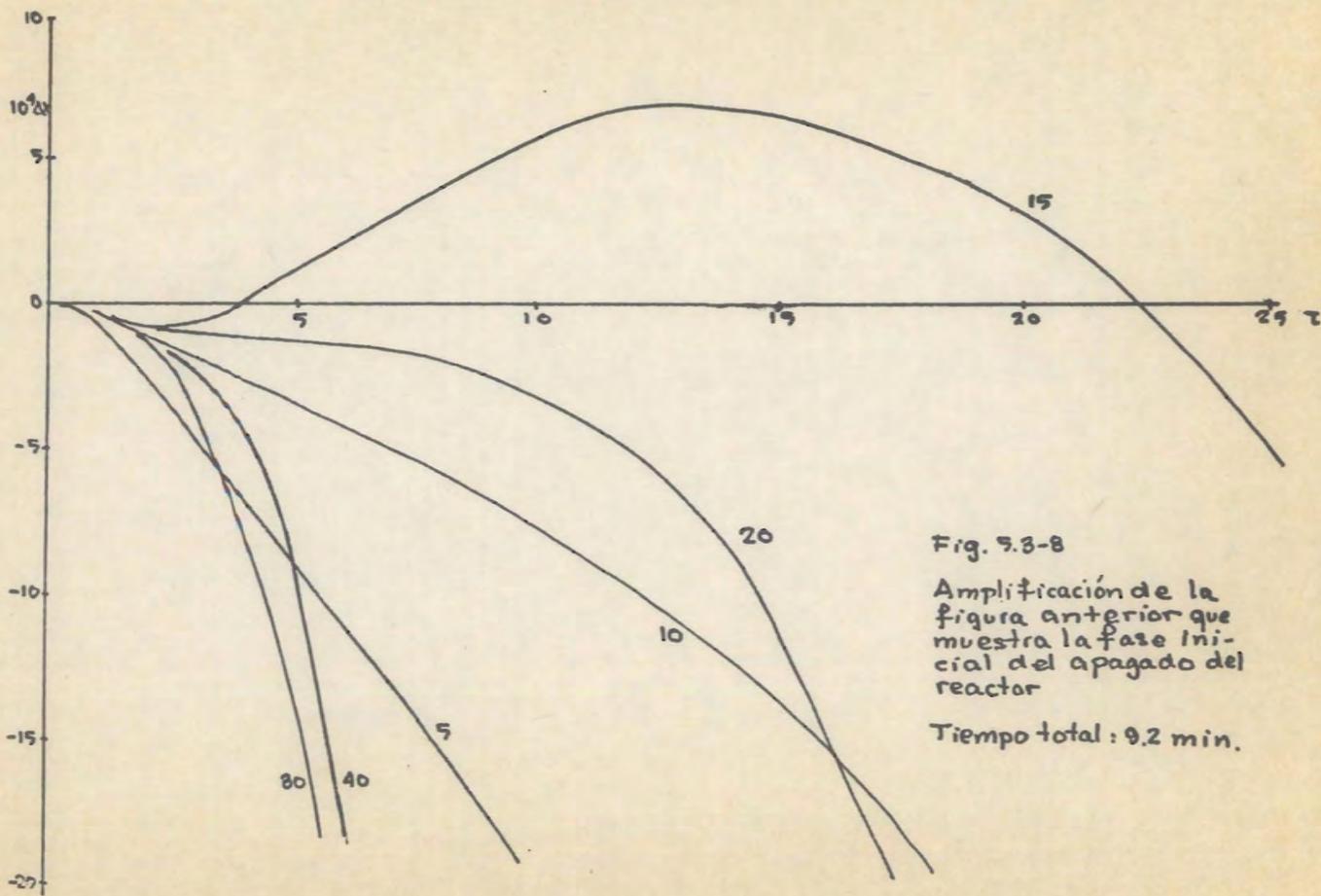


Fig. 9.3-8

Amplificación de la
figura anterior que
muestra la fase ini-
cial del apagado del
reactor

Tiempo total : 9.2 min.

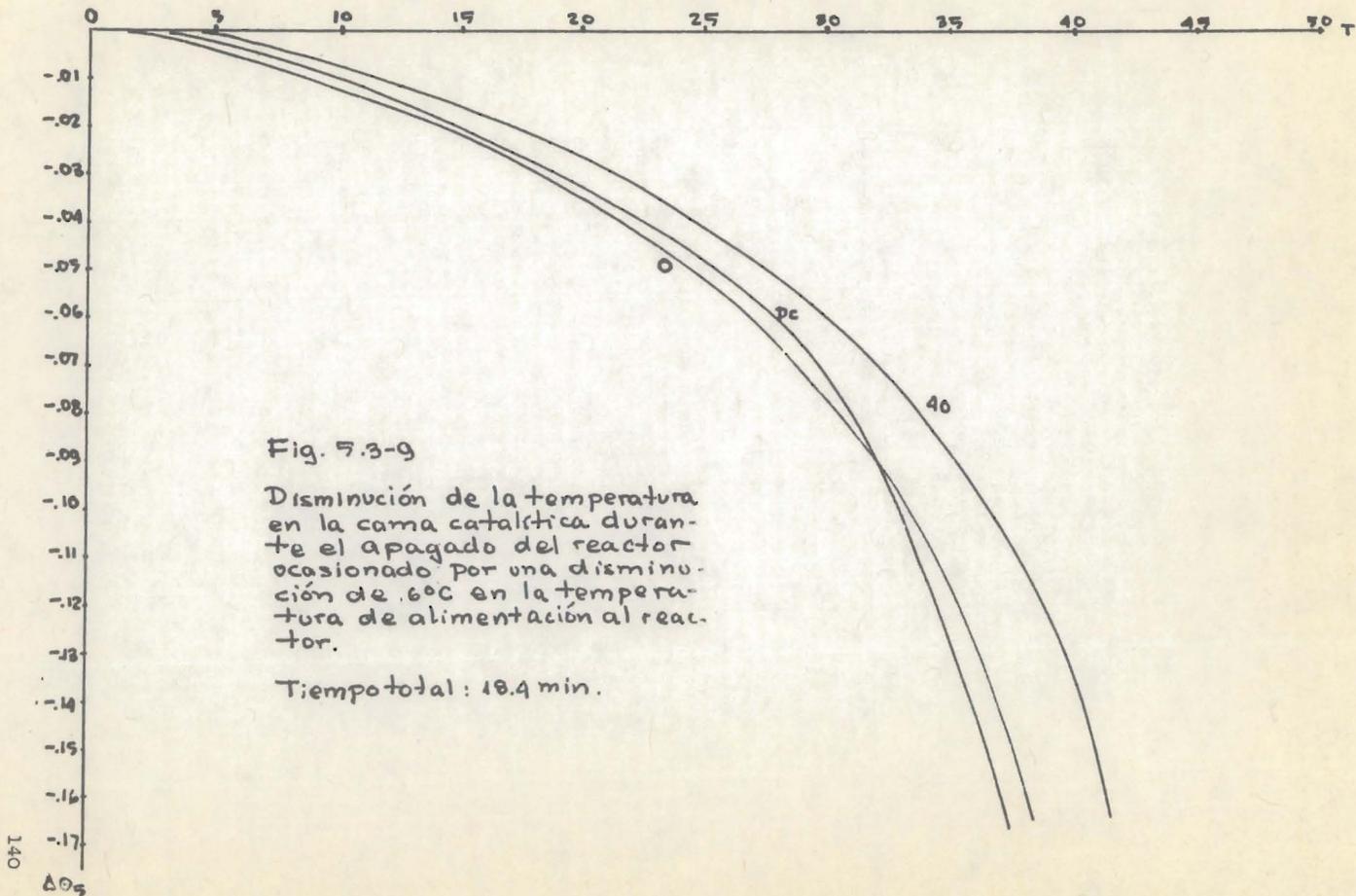
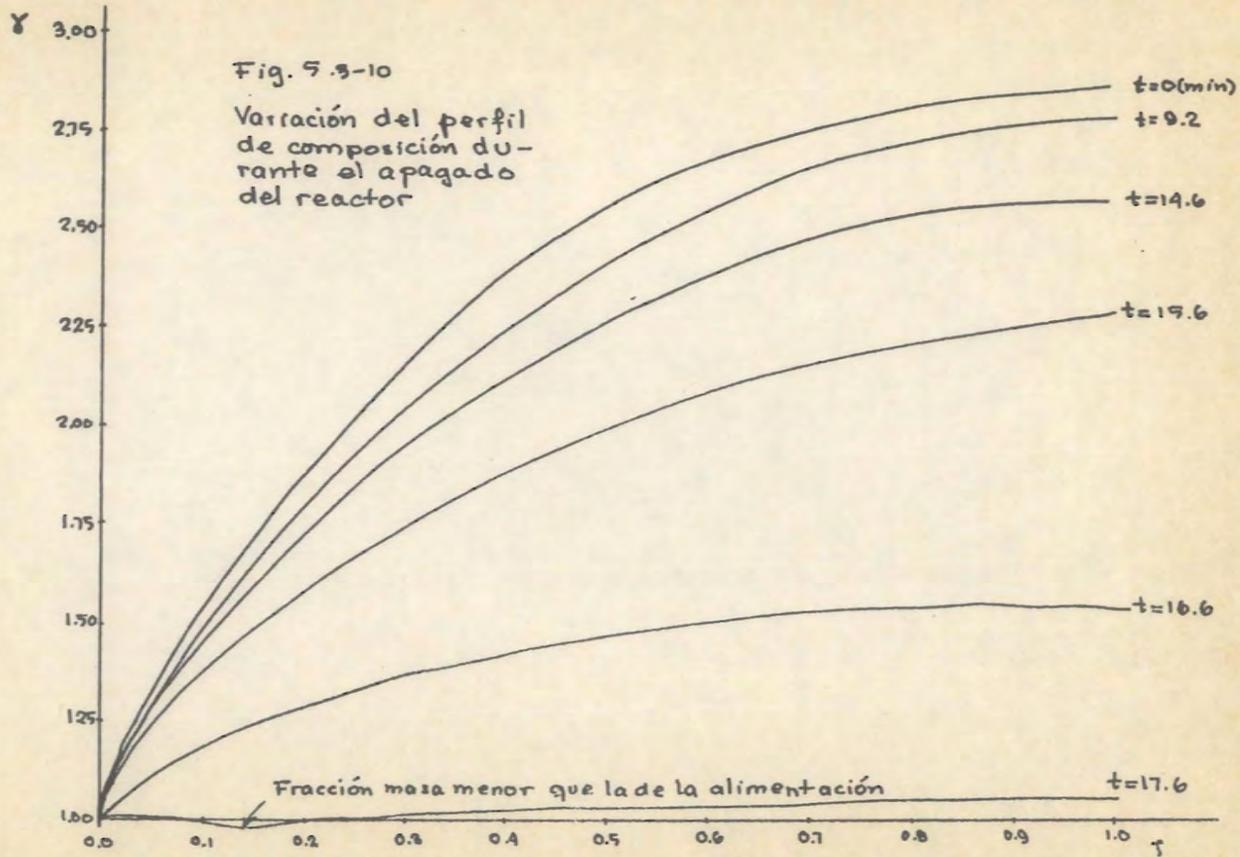
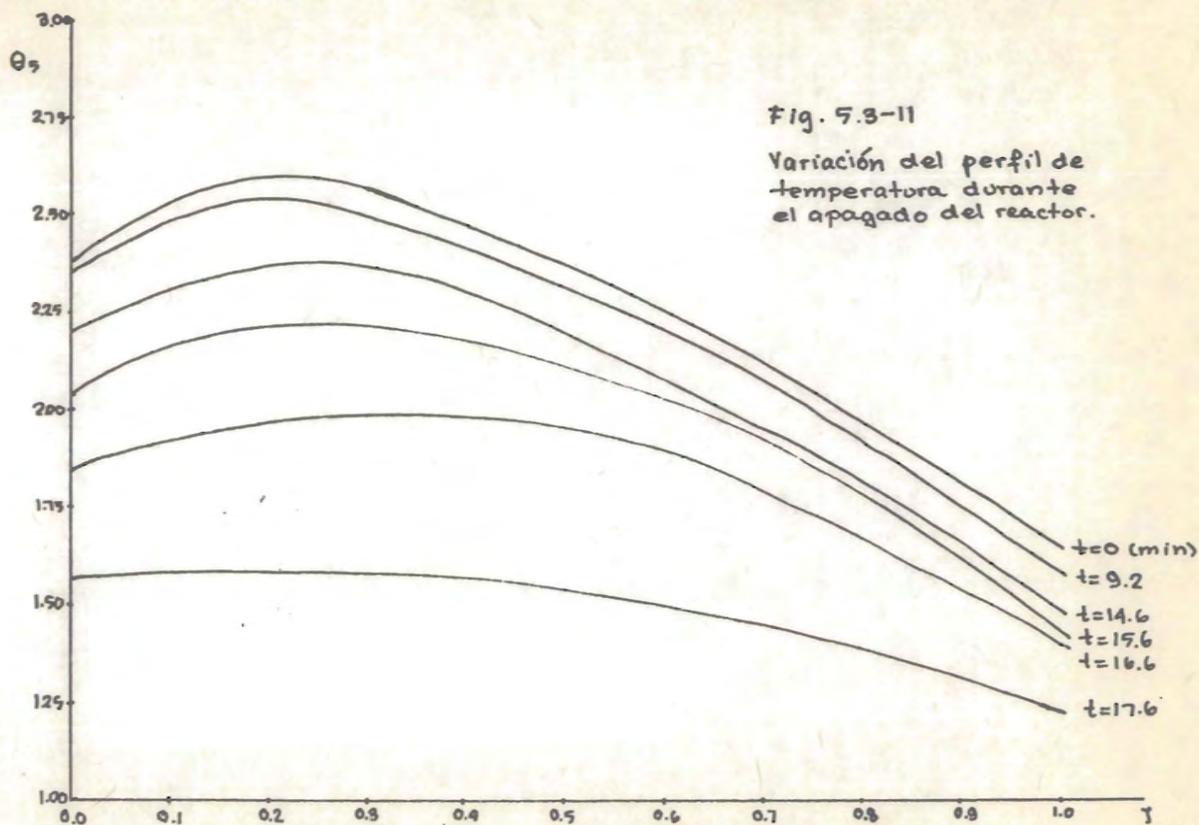


Fig. 7.3-9

Disminución de la temperatura en la cama catalítica durante el apagado del reactor ocasionado por una disminución de 60°C en la temperatura de alimentación al reactor.

Tiempo total: 18.4 min.





del reactor porque ha aumentado la temperatura ahí; la disminución observada después (e inmediatamente después del punto caliente) se debe a que en ese punto donde se tiene el mayor acercamiento al equilibrio y siendo la reacción altamente exotérmica, la conversión en ese punto se vé disminuída, por lo que la fracción masa después de ahí disminuye consecuentemente.

El aumento en la fracción masa hacia el final del reactor se explica como sigue: se puede considerar la segunda mitad del reactor como otro reactor al cual se alimenta la salida de la primera mitad. Por haber disminuído la concentración de producto en ésta la conversión es mejor ahora que en el estado estacionario, por lo que la composición de producto a la salida debe aumentar.

En el caso del apagado, los efectos son exactamente los contrarios, y se explican en forma análoga.

El aumento de temperatura hacia el extremo final del reactor puede deberse a efectos de pared, por lo siguiente: se observó que hacia las tres cuartas partes de la longitud del reactor, la temperatura de la pared aumenta más de lo que lo hace la del catalizador, por lo que la transferencia se vé disminuída haciendo que la temperatura al final aumente.

En el caso del apagado se puede ofrecer una explicación análoga: al principio del reactor la temperatura de la pared disminuye más de lo que lo hace la del catalizador, causando que la transferencia de calor ahí sea mejor y que se enfríe la sección siguiente, que es la del punto caliente.

El hecho que los diferentes puntos de la cama catalítica respondan en forma distinta (tanto en temperatura como en composición) es una manifestación más de que se tiene un sistema distribuido. Así, la diferencia en rapidez de respuesta consignada en las figs. dadas arriba y los retardos marcados en (5.3-5) y (5.3-6) se deben a que la perturbación introducida debe viajar a través del reactor, y al hacerlo con velocidad finita, llega a los diferentes puntos del reactor en diferentes tiempos y con retraso.

6. Conclusiones.

6.1. Estado estacionario.

6.1.1 Discusión.

Las conclusiones importantes que se obtienen de este estudio en lo referente al estado estacionario se resumen a continuación.

a) De los resultados del análisis de sensibilidad se concluye que las propiedades como los calores específicos y de reacción son las únicas en las cuales se debe poner atención.

Los errores que se cometen en el cálculo de las otras propiedades (viscosidad, conductividad térmica, densidad y difusividad) son absorbidos por los parámetros libres del modelo (la C en el coeficiente de transmisión de calor y la efectividad del catalizador). En otras palabras, el cálculo de las propiedades cuyos efectos puedan ser absorbidos por los parámetros libres del modelo no deben recibir mayor atención y el estudio de las propiedades debe enfocarse a aquéllas que aparecen explícitamente en el modelo, calores de reacción y específicos.

b) Al analizar la figura (4.2.2-1) se observa que para unas condiciones de operación y una efectividad del catalizador (una de las curvas) existe un valor mínimo de C con el cual se obtiene un estado estacionario, ó sea, que la transferencia de calor debe ser lo suficientemente buena para poder operar el reactor.

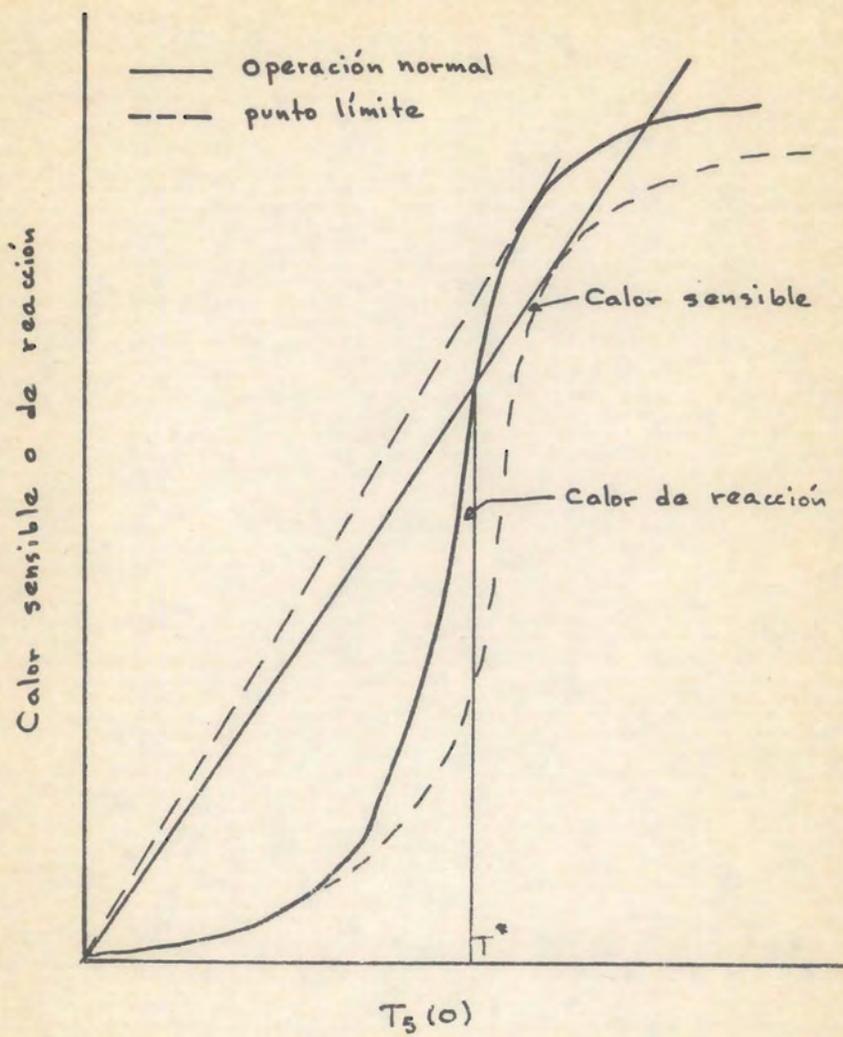


Fig 6.1-1

c) Del análisis de la influencia de cada una de las variables sobre la producción se concluye lo siguiente:

- i) El aumentar la temperatura de alimentación y la efectividad del catalizador aumenta la producción. La magnitud de este aumento depende del nivel de las variables.
- ii) El aumentar la fracción mol del amoníaco y de los inertes en la alimentación disminuye la producción, llegando a un valor para el cual ya no se logra un estado estacionario.
- iii) Los efectos del gasto total, la relación de H_2 a N_2 en la alimentación y el gasto del tiro frío dependen de los valores de las variables. Existen valores de estas tres para los cuales la producción es máxima; además existen unos valores del gasto total, del tiro frío y de la relación H_2 a N_2 arriba de los cuales ya no se puede operar y un valor del gasto total abajo del cual tampoco se puede operar.

El reactor trabaja autotérmicamente, esto es, que el calor de reacción sirve para calentar los gases antes de entrar a la zona de reacción alcanzando la temperatura necesaria para que la conversión se efectúe (temperatura de encendido). Para lograr que la operación sea estable es necesario que exista un balance de calor, ó sea, que el calor de reacción sea suficiente para poder calentar los gases antes de la reacción.

Si se traza una curva del calor de reacción y el calor sensible necesario contra la temperatura de entrada a la cama cata-

lítica se obtienen las curvas de la fig. (6.1-1). T^* es la temperatura de encendido. Las intersecciones de las dos curvas muestran los puntos de operación de los que se ha hecho mención en el Cap. 4. El punto superior es el de operación estable.

Basándose en lo anterior se puede explicar el porqué de -- las zonas donde no se puede operar el reactor:

- 1) El aumentar la fracción mol de amoníaco y la de inertes baja la curva de calor de reacción llegando un momento en el cual se cortan en un sólo punto y si se siguen aumentando el reactor se apaga porque ya no se mantiene el balance térmico.
- 2) Lo mismo sucede al disminuir los valores de C y f .
- 3) Al disminuir la temperatura de alimentación se sube la curva de calor sensible llegando a un límite también.
- 4) La relación de H_2-N_2 tiene un efecto parecido al de los inertes; la relación óptima parece ser de 2.5 aproximadamente, cualquier desviación de ésta lleva consigo que el reactivo que aumente trabaje como inerte lográndose el mismo efecto que en el caso de los inertes, ó sea, que existe un valor máximo y uno mínimo de ésta para lograr una operación estable.
- 5) El tiro frío tiene efecto sobre la curva de calor de reacción.

Al principio pueden suceder dos cosas, primero que aumente el calor de reacción (p. ej. cuando $T_{10} = 80^\circ C$) ó segundo que disminuya (cuando $T_{10} = 40^\circ C$). Después de un cierto valor el calor de reacción siempre disminuirá al aumentar el porcentaje de tiro frío.

Para explicar esto basta observar como influye la temperatura - en la velocidad de reacción; si al aumentar el tiro frío se logra que la curva de operación se acerque más a la de temperatura óptima, aumentará la velocidad y con ello el calor de reacción (producción de NH_3). Cuando se está cerca de la temperatura de apagado el tiro frío disminuye el calor de reacción llegando a un punto tal que la temperatura de la cámara de mezclado - es inferior a la de apagado destruyéndose así el balance térmico.

6) El análisis del gasto total es más complicado debido a que afecta a las dos curvas. El calor sensible aumenta proporcionalmente con un aumento en éste. Al aumentarlo disminuye el tiempo de residencia y con ello la conversión por unidad de gasto total. El calor de reacción es igual a la cantidad de amoníaco producido por la Δh , ó sea:

$$\text{Calor de reacción} = (\text{Gasto total}) (\text{Conversión}) (\Delta h)$$

Este cálculo tiene dos términos cuya variación es diferente; al aumentar el gasto total, el primero aumenta y el segundo disminuye. El aumento neto depende del valor de W , a valores bajos la conversión disminuye más lentamente que el aumento de W lográndose mayor calor de reacción, a gastos altos la conversión disminuye más rápidamente. Entonces, a gastos bajos un aumento en éste mejora la operación, esto quiere decir que si se baja W se baja la curva de calor de reacción, pero también la de calor sensible, aunque aquélla más rápidamente que ésta llegando a un lí

mite. A gasto total alto se baja la curva de calor de reacción y se sube la de calor sensible si se aumenta llegando al mismo límite más rápidamente que en el caso anterior.

- d) Al comparar la curva de operación del reactor con la de temperatura óptima se nota claramente que en la primera mitad del reactor el acercamiento de la primera a la segunda es bastante bueno y en la segunda mitad es muy malo. La explicación es que la segunda mitad trabaja como un cambiador de calor - desperdiciándose la cama catalítica.
- e) Los resultados obtenidos concuerdan con lo publicado sobre el comportamiento de los reactores de síntesis de amoníaco.

El modelo matemático, hasta donde se ha podido, representa cualitativamente a la realidad.

6.1.2 Perspectivas.

Para comprender la utilidad del modelo del reactor se describirá el circuito de síntesis (Fig. 6.1-2).

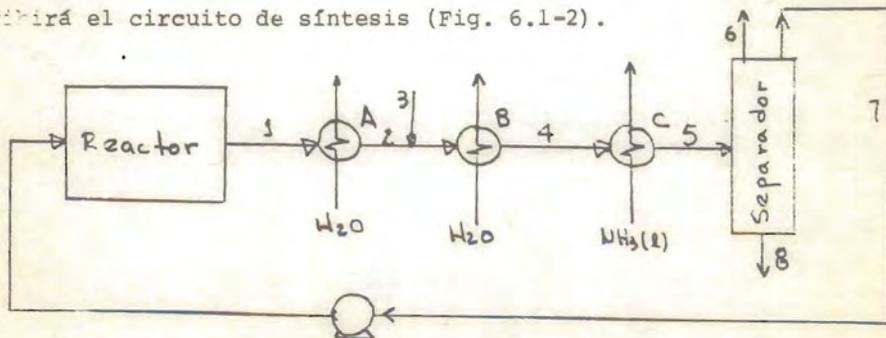


Fig 6.1-2

Descripción de las corrientes:

- (1) Salida del reactor.
- (2) Corriente enfriada en el cambiador A con objeto de bajar la temperatura y poder separar el amoníaco producido por condensación.
- (3) Alimentación fresca. Corriente de H_2-N_2 con inertes.
- (4) Corriente en la cual ya se condensó parte del amoníaco en el enfriador B.
- (5) Corriente donde la cantidad de amoníaco condensada es la producida, quedando en la fase gaseosa el correspondiente al equilibrio físico y será el amoníaco de entrada al reactor.
- (6) Venteo para eliminar gases inertes y evitar su acumulación en el circuito.
- (7) Gases de recirculación que contienen la carga fresca más el H_2 y N_2 que no reaccionaron en el paso anterior por el reactor y el amoníaco no separado por condensación.
- (8) Amoníaco líquido, producción de la planta.

El estudio del reactor de síntesis de amoníaco no estará completo si no se considera integrado dentro del circuito de síntesis, porque la corriente de salida (1) determina la alimentación al reactor (7) a través de todos los equipos del circuito.

Entonces, el paso siguiente a dar es la simulación del circuito completo y es aquí donde está la utilidad del modelo.

En esta simulación las variables que se deben considerar son:

- a) Gasto total
- b) Gasto del tiro frío
- c) Presión total
- d) Efectividad del catalizador
- e) Condiciones de la carga fresca

El resultado de la simulación será la región de operación en la cual se obtiene una mayor producción.

El problema más interesante que surge es el considerar las diferentes posibilidades que existen en torno al arreglo del - circuito. Por ejemplo, encontrar el mejor sitio para alimentar la carga fresca y eliminar los inertes (venteo), la posibilidad de poner un cambiador de calor entre el reactor y el enfriador A para precalentar la carga a éste y en general cambiar algunas variables como niveles de temperatura y gastos.

La primera resulta de la necesidad de que el compresor de recirculación maneje el menor gasto posible y además de que la concentración del amoníaco antes de la condensación sea lo más alta posible. El venteo se debe efectuar en el sitio en donde la concentración de inertes sea la mayor para que el amoníaco perdido sea el mínimo. La finalidad que se persigue al poner un cambiador de calor después del reactor es el mejor aprovechamiento de la cama catalítica, para evitar que ésta actúe como tal.

6.2 Régimen transitorio.

6.2.1 Discusión.

Se estableció un modelo matemático del mismo para el reactor Claude. Este modelo fué de mucha utilidad para analizar la respuesta del sistema a impulsos externos (cambios en la temperatura de la alimentación así como en la composición de la misma). El objeto de efectuar dicho análisis fué el de predecir el comportamiento del reactor Claude cuando es sometido a tales im pulsos externos, analizando su rapidez de respuesta a los mismos.

También, mediante este modelo, se analizó, parcialmente -- por supuesto, la estabilidad de los diferentes estados estacionarios que pueden existir para el reactor Claude. El establecer la estabilidad ó inestabilidad de un estado estacionario es de gran importancia, por lo siguiente: se ha visto que el reactor presenta tres estados estacionarios, uno de ellos óptimo en el sentido de ser aquél en el que se obtiene una mayor producción. Por lo tanto, interesa operar el reactor precisamente en las -- condiciones bajo las cuales se presenta tal estado estacionario. Ahora bien, si ese estado es estable, el que haya perturbaciones en las variables de entrada al reactor (y siempre las habrá) no presentará consecuencias, pues una vez desviado el sistema de su estado estacionario, por la estabilidad de éste el regre-

so a él será automático. En caso contrario, habría que ejercer alguna acción sobre el sistema (control) para forzarlo a mantenerse en las condiciones especificadas. Aún en caso de que el estado estacionario sea estable, puede suceder que el tiempo -- que tarda el sistema en regresar a él, después de haber sufrido una perturbación, sea muy grande, caso en el cual también habrá que introducir un control que lo haga normalizarse en menor --- tiempo.

De la simulación del régimen transitorio se encontró que el sistema reacciona a cambios en la temperatura de alimentación pasando a otro estado estacionario si ésta aumenta y apagándose en caso contrario. En el caso de cambios en la fracción peso de amoníaco en la alimentación, el modelo predice el siguiente comportamiento: si esa fracción peso aumenta, el reactor se apagará y si disminuye, se tendrá el efecto contrario. Es claro que en el último caso no se puede tener un aumento de conversión y temperatura arbitrariamente grande, sino que llegará un momento en que el reactor se apagará, precisamente por ser muy alta la temperatura y ser exotérmica la reacción. No se comprobó este comportamiento en forma numérica pues el tiempo de cálculo requerido para ello hubiera sido excesivamente alto.

Otro resultado obtenido fué que si se varía la temperatura de alimentación al reactor y después de cierto tiempo se regeneran las condiciones originales en la alimentación, el sistema -

intenta regresar al estado del que partió, pero no lo logra, --
llegando finalmente a un nuevo estado estacionario. También se
encontró que la dinámica predicha es lenta. (Ver 5.3, pag. 127).

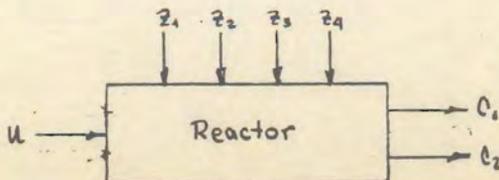
6.2.2 Extensiones propuestas.

De la discusión dada al final de (6.1.2) es claro que el -
problema de control reviste una gran importancia. Es por eso --
que este estudio debe continuarse en ese sentido también, aparte
de las continuaciones señaladas en la sección anterior.

De hecho, éste se continuará trabajando en los siguientes
sentidos:

a) Se tomará en cuenta que no solamente puede haber variaciones
en la calidad de la alimentación, sino también en su canti-
dad. Así se tendrá un conocimiento de la dinámica del siste-
ma respecto a cambios en $g(t,0)$, $T(t,0)$, cantidad de inertes
en el gas de síntesis, relación de hidrógeno a nitrógeno en
éste así como en la relación de gasto de tiro frío a gasto -
total. La respuesta que será de mayor interés consta de la -
conversión a la salida del reactor y la temperatura de punto
caliente, dos variables sobre las cuales hay que ejercer un
estricto control.

Se analizará, pues, un sistema con cinco entradas y dos sa-
lidas



donde

C_1 : temperatura del punto caliente

C_2 : fracción masa de amoníaco a la salida del reactor

u : relación de gasto de tiro frío a gasto total

z_1 : fracción masa de amoníaco a la entrada del reactor

z_2 : temperatura de la alimentación

z_3 : fracción masa de inertes en el gas de síntesis

z_4 : relación de hidrógeno a nitrógeno en la alimentación

La nomenclatura utilizada en la figura anterior es la usada comúnmente (59) para distinguir entre entradas y salidas de un sistema:

z_i : perturbaciones que entran al sistema

u : control

C_i : salida del sistema

b) Ya conocida la respuesta de las salidas a variaciones en las diferentes entradas (en el dominio del tiempo) se sintetizará un control

$$u = f(C_1, C_2)$$

que permita mantener al reactor trabajando de acuerdo a la política deseada.

Para lograr lo anterior, se trabajará dentro del rango lineal del reactor (desviaciones pequeñas en las entradas respecto a su valor en estado estacionario). El primer paso será el obtener funciones de transferencia que relacionen a -

(C_1, C_2) con (z_1, \dots, z_4) y con u , hecho lo cual se procederá a la síntesis del sistema de control utilizando para ello las técnicas comúnmente usadas en el diseño de servomecanismos lineales (60, 61, 62).

Definiendo

$$y(t) = \begin{bmatrix} T_p(t) \\ g(t, L) \end{bmatrix} \quad x(t) = \begin{bmatrix} T_1(t, 0) \\ g_1(t, 0) \\ r(t) \\ i(t) \\ \delta(t) \end{bmatrix}$$

donde $i(t)$ es la fracción masa de inertes, $\gamma(t)$ la relación de H_2 a N_2 en la alimentación y los símbolos restantes conservan el significado que ya tenían, dentro del rango lineal se debe esperar una relación en el dominio de frecuencia del tipo

$$y(S) = G(S)x(S) \quad (6.2.2-1)$$

donde $G(S) = (G_{ij}(S))$ es la matriz de transferencia del sistema. La determinación de $G(S)$ se efectuará por un método que es esencialmente el propuesto en (63). De la definición de transformada de Laplace

$$\int_0^{\infty} e^{-st} y_k(t) dt = \sum_{j=1}^5 G_{kj}(s) \int_0^{\infty} e^{-st} x_j(t) dt, \quad k=1,2$$

Para $s = i\omega$,

$$\int_0^{\infty} e^{-i\omega t} y_k(t) dt = \sum_{j=1}^5 G_{kj}(i\omega) \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} x_j(t) dt, \quad k=1,2$$

Se dispone de $x_j(t)$, $j = 1, \dots, 5$ y de la correspondiente salida $y_k(t)$, $k = 1, 2$ pues se obtuvieron en la simulación. Con ellas se pueden calcular las diferentes integrales para varios valores de w . Ya calculadas, para cada valor de w se tiene un sistema de ecuaciones lineales y resolviéndolo se obtiene el correspondiente valor de $G_{kj}(iw)$, $k=1, 2$, $j=1, \dots, 5$. Si se observa se vé que el número de incógnitas es de 10, por lo que se debe disponer de 10 ecuaciones. Estas vienen de considerar 5 diferentes juegos de perturbaciones en las variables de entrada. Obtenida $G_{kj}(iw)$, se traza el diagrama de Bode (64) correspondiente y de un análisis del mismo se puede inferir la forma de $G_{kj}(s)$, para s complejo en general. Sin embargo, se sabe que en la mayoría de los casos en la dinámica de procesos es suficiente considerar funciones de transferencia de la forma

$$G_{kj}(s) = \frac{K_{kj} e^{-T_{kj}s}}{(T_{k1}^1 s + 1)(T_{k1}^2 s + 1)}$$

pues se ha observado (74) que la mayoría de los equipos industriales se comportan como sistemas sobreamortiguados de segundo orden (dos constantes de tiempo T_{k1}^1 y T_{k1}^2) con un retraso en el tiempo (T_{kj}). Substituyendo $s = iw$ en la ecuación anterior se obtiene un modelo no lineal que relaciona a $G_{kj}(iw)$ con w en el cual aparecen como parámetros K_{kj} , T_{kj} , T_{k1}^1 y T_{k1}^2 . Mediante un ajuste no lineal se determinan los mejores valores para estos parámetros y así se obtiene la expresión para $G_{kj}(s)$ y por lo tanto, la matriz de transferencia $G(s)$.

Ya conocida esta matriz, se procederá a diseñar un sistema de control utilizando las técnicas convencionales para diseñar servomecanismos lineales.

- c) Una tercera aplicación que se propone para el modelo dinámico del reactor Claude es la de estudiar los problemas de encendido y apagado del reactor, con objeto de realizar ambas operaciones con mayor eficiencia. Para ello basta considerar un término adicional en el balance de energía en la zona de mezclado, que es el término de generación de calor por las resistencias eléctricas usadas durante el encendido del reactor.

Por supuesto, para que los tres estudios que se proponen como continuación de éste tengan validez, es necesario ajustar el presente modelo a datos reales de operación, cosa que hasta ahora no ha sido hecha. Así éste será el primer paso a realizar.

Se pretende lograr lo anterior, mediante una simulación del circuito de síntesis bajo régimen estacionario, siendo las razones ya mencionadas en el capítulo 6 (las de 6.1.2). El hacer esto con el modelo del reactor tal y como ahora se encuentra, junto con los modelos dinámicos de las diferentes piezas de equipo que componen el ciclo, resultaría en extremo laboriosa. Para evitar lo anterior se propone obtener modelos simplificados de los distintos equipos, parte de lo cual (en lo que se refiere al reactor) se efectuará mediante una simulación del sistema utilizando las funciones de transferencia ya determinadas.

Apéndice 1

A1.1 Datos de diseño.

Composición:

$$\text{Fracción mol de NH}_3 = 0.058$$

$$\text{N}_2 = 0.205$$

$$\text{H}_2 = 0.617$$

$$\text{Ar} = 0.064$$

$$\text{CH}_4 = 0.056$$

$$\text{Gasto total} = 6.837035 \text{ kg/seg}$$

$$\text{Temp. de alimentación} = 40^\circ\text{C}$$

$$\text{Presión total} = 600 \text{ atm}$$

$$\text{Producción} = 100 \text{ Ton/día}$$

A1.2 Parámetros en la simulación del estado estacionario.

$$\begin{array}{l} \text{Incremento en la longitud del} \\ \text{reactor para integrar las} \\ \text{ecuaciones diferenciales} \end{array} = 0.025 (\text{long. reactor})$$

$$\begin{array}{l} \text{Tolerancia en la cond.} \\ \text{a la frontera} \end{array} = 1^\circ\text{C}$$

$$T_5(0) = 1^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{NH}_3} = 0.3 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}}$$

$$\mu_{\text{mezcla}} = 3.25 \times 10^{-5} \text{ kg/m seg}$$

$$k_{\text{mezcla}} = 4.75 \times 10^{-5} \text{ kcal/seg m } ^\circ\text{C}$$

$$h_{12} = 0.11 \text{ kcal/m}^2 \text{ seg } ^\circ\text{C}$$

$$h_{23} = 1.17 \text{ "}$$

$$h_{45} = 00.6 \text{ "}$$

$$G = 0.547$$

$$\rho_b = 1818 \text{ kg/m}^3$$

$$C_{Pp} = 0.235 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

$$\rho_P = 4000 \text{ kg/m}^3$$

$$n = 61 \text{ tubos}$$

$$L = 4.6184 \text{ m}$$

A1.3 Grupos adimensionales utilizados en la simulación del régimen transitorio.

Los grupos constantes son:

$$\sigma_1 = 0.9695$$

$$\sigma_2 = 2.3012$$

$$\sigma_4 = 1.2850$$

$$\sigma_8 = 4.5319$$

$$\sigma_{10} = 10.3867$$

$$\sigma_{11} = 1.3688$$

$$\beta_1 = 2.1335$$

$$\beta_5 = 0.1769$$

$$\beta_{50} = 0.05898$$

$$\alpha = 0.9493 \times 10^{-4}$$

A continuación se dan (en forma aproximada) los perfiles de los grupos variables ($\beta_3, \sigma_5, \sigma_7$), así como los del estado estacionario al cual se perturba.

J	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	γ	β_3	σ_5	σ_7
0	1.000	2.212	2.418	2.418	2.418	1.000	2.758	7.441	48.93
5	1.052	2.221	2.420	2.469	2.573	1.628	2.750	7.420	48.79
10	1.101	2.167	2.348	2.422	2.583	2.029	2.687	7.261	47.75
15	1.144	2.072	2.230	2.321	2.518	2.324	2.537	6.873	43.19
20	1.181	1.944	2.074	2.178	2.404	2.564	2.407	6.520	42.87
25	1.211	1.790	1.889	2.002	2.247	2.732	2.172	5.863	38.55
30	1.232	1.618	1.683	1.799	2.048	2.806	1.999	5.360	35.24
35	1.244	1.438	1.471	1.587	1.838	2.826	1.772	4.539	29.84
40	1.249	1.249	1.249	1.368	1.625	2.831	1.512	3.936	28.88

Ecuaciones de estado

Una discusión amplia de las ecuaciones de estado está en (65). Aquí solo se pondrán las expresiones matemáticas y no se discutirá más sobre ellas.

A2.1 Ecuación de Van der Waals.

Su expresión matemática es:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

donde a y b son parámetros propios de cada substancia; se dá a continuación una lista de ellos para las substancias de interés (cm³, gmol, atm):

TABLA A2-1

	a x 10 ⁻⁶	b
N ₂	1.351	38.64
H ₂	0.2461	26.68
NH ₃	4.197	37.37
Ar	1.353	32.31
CH ₄	2.256	42.71

La manera de obtener los parámetros para las mezclas es:

$$a_m = \left(\sum x_i a_i^{1/2} \right)^2 \qquad b_m = \sum x_i b_i$$

A2.2 Ecuación de Beattie-Bridgeman.

Esta es una ecuación con cinco parámetros, los cuales se determinan ajustando los datos experimentales, su expresión es:

$$P = \frac{RT \left(1 - \frac{c}{VT^3}\right)}{V^2} \left[V + B_0 \left(1 + \frac{b}{V}\right) \right] - \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V}\right)$$

ó en forma virial:

$$PV = RT + \frac{\beta}{V} + \frac{\gamma}{V^2} + \frac{\delta}{V^3}$$

donde

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$$

$$\gamma = -RTB_0b + aA_0 - \frac{RB_0c}{T^2}$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}$$

Para calcular la densidad es necesario resolver una ecuación de cuarto orden, se buscó una solución numérica utilizando el método de Newton-Raphson.

La función error es:

$$E_i = P - (P_{calc})_i = f(e_i^*)$$

e_i^* es la estimación de ρ en la iteración i

$$(P_{calc})_i = RTe_i^* + \beta (e_i^*)^2 + \gamma (e_i^*)^3 + \delta (e_i^*)^4$$

$$f'(e_i^*) = -[RT + 2\beta e_i^* + 3\gamma (e_i^*)^2 + 4\delta (e_i^*)^3]$$

$$e_{i+1}^* = e_i^* - \frac{f(e_i^*)}{f'(e_i^*)}$$

El valor de arranque se calculó con la ecuación de Beattie:

$$e_i^* = \left\{ \left[\frac{RT}{P} + B_0 \left(1 - \frac{bP}{RT} \right) \right] \left(1 - \frac{cP}{RT^2} \right) - \frac{A_0 \left(1 - \frac{aP}{RT} \right)}{RT} \right\}^{-1}$$

Las constantes para la ecuación de Beattie-Bridgeman son (litros, gmol, atm):

TABLA A2-2

	A_0	a	B_0	b	$C \times 10^{-4}$
N_2	1.2517	0.01866	0.04603	- 0.0259	6.16
H_2	0.12404	0.05618	0.02022	- 0.0072	2
Ar	1.2907	0.02328	0.03931	0	5.99
CH_4	2.2769	0.01855	0.05587	- 0.0159	12.83
NH_3	2.3930	0.17031	0.03415	0.1911	476.87

Para obtener los parámetros de la mezcla se utilizó la siguiente manera de pesar cada uno de los coeficientes individuales:

$$A_{0m} = \left(\sum_{i=1}^n x_i \sqrt{A_{0i}} \right)^2$$

$$a_m = \sum_{i=1}^n x_i a_i$$

$$B_{0m} = \sum_{i=1}^n x_i B_{0i}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

$$c_m = \sum_{i=1}^n x_i c_i$$

A2.3 Ecuación de Hirschfelder-Mc Gee-Buehler-Sutton

Esta es una ecuación del tipo generalizada. Se divide la región en dos partes, la primera para densidades reducidas menores ó iguales a uno y la segunda para densidades reducidas mayores ó iguales a uno. Las ecuaciones para las dos zonas -- presentan continuidad en la densidad reducida de 1. Estas son:

Región 1 $e_r \leq 1$; cualquier temperatura

$$\left(\frac{P_r}{T_r}\right) = -W_1(T_r)e_r^2 - W_2(T_r)e_r^3 + q(e_r)$$

$$W_1(T_r) = \frac{k_0}{T_r} + (\beta - k_0)T_r^2$$

$$W_2(T_r) = \frac{1}{2} (1 - k_0 - \alpha_c + 2\beta) \left(1 - \frac{1}{T_r^2}\right)$$

$$q(e_r) = \frac{(1+\beta)e_r}{\beta(3\beta-1) - (3\beta^2-6\beta-1)e_r + \beta(\beta-3)e_r^2}$$

donde

$k_0 = \text{constante } (\approx 5.5)$

$\beta = f(z_c)$ dada por $z_c = \beta(3\beta-1)(1-\beta)^{-3}$

$\alpha_c = \text{factor de Riedel}$

Región 2 $e_r > 1$; $T_r > 1$

$$\left(\frac{P_r}{T_r}\right) = -W_1(T_r)e_r^2 - W_2(T_r)e_r^3 + 1 + \beta e_r^2 + S(e_r-1)^5 e_r^{-1} + D(e_r, T_r)$$

donde W_1, W_2, β definidos igual que en la región 1

$$S = -8.44 + 4.50\beta - 0.363\beta^2$$

$$D(P_r, T_r) = (P_r - 1)^3 (T_r - 1) \left[\frac{1}{e_r} \left(\frac{h_0}{T_r} + h_1 \right) + \frac{h_2}{T_r} + h_3 \right]$$

$$h_0 = 88.5 - 3.12\beta$$

$$h_1 = -44.4 + 9.22\beta$$

$$h_2 = -47.8 + 4.06\beta$$

$$h_3 = 23.7 - 3.26\beta$$

Para la mezcla se aplica la ecuación utilizando propiedades pseudocríticas.

A2.4 Ecuación de Martin-Hou

En su forma general esta ecuación se puede expresar como:

$$P = \sum_{i=1}^5 f_i (V-b)^{-i}$$

donde f_i son funciones sólo de la temperatura de la forma siguiente:

$$f_i = A_i + B_i (T) + C_i \exp \left(\frac{k_i T}{T_c} \right)$$

El modo de calcular los parámetros para cada sustancia está explicado en (66). Los datos necesarios son las propiedades críticas y un dato de presión de vapor.

Las constantes para la mezcla se obtienen así (67):

$$b_m = \sum_{j=1}^n x_j b_j$$

$$A_{im} = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_j x_k \left(A_{ij}^{1/2} + A_{ik}^{1/2} \right)^2$$

$$C_{im} = \frac{1}{\infty} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_j x_k (C_{ij}^{1/2} + C_{ik}^{1/2})^3$$

$$B_{im} = \left(\sum_{j=1}^n x_j B_{ij}^{1/2} \right)^2$$

$$T_{cm} = \left(\sum_{i=1}^n x_i T_{ci}^{1/2} \right)^2$$

En la Tabla A2.3 se listan las constantes para cada substancia obtenidas de la manera propuesta.

TABLA A2-3

	NH ₃	N ₂	H ₂	CH ₄	Ar
A ₁	0	0	0	0	0
A ₂ x 10 ⁻⁷	-0.518	-0.149	0.023	-0.259	-0.152
A ₃ x 10 ⁻⁹	0.264	0.083	0.009	0.164	0.073
A ₄ x 10 ⁻¹⁰	-0.722	-0.247	-0.021	-0.506	-0.174
A ₅ x 10 ⁻¹¹	-0.389	-0.148	0.017	0.199	0.065
B ₁ x 10 ⁻²	0.821	0.821	0.821	0.821	0.821
B ₃ x 10 ⁻⁶	-0.192	-0.106	-0.027	-0.187	-0.100
B ₄	0	0	0	0	0
B ₂ x 10 ⁻⁴	+0.477	0.274	0.061	0.349	0.244
B ₅ x 10 ⁻⁹	0.379	0.167	0.015	0.320	0.096
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂ x 10 ⁻⁹	-0.110	-0.019	-0.004	-0.032	-0.019
C ₃ x 10 ⁻¹⁰	0.788	0.149	0.189	0.270	0.123
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅ x 10 ⁻¹³	-0.405	-0.072	-0.004	-0.162	-0.041
b x 10 ⁻²	0.106	0.224	0.180	0.245	0.187

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Claude. Ind. Eng. Chem., 14, 1118 (1922).
- (2) C. van Heerden. Ind. Eng. Chem., 45, 1242 (1953)
- (3) C. van Heerden. Chem. Eng. Sci., 8, 133 (1958)
- (4) Kjaer, J. "Measurement and calculation of temperature and conversion in fixed bed catalytic reactors", Jul. Gjellerups Forlag, Copenhagen, cap. 4 (1958)
- (5) Ibid. Cap. 1
- (6) Ibid. Cap. 7
- (7) Eymery, J.P. "The dynamic Behaviour of an Ammonia synthesis reactor" , D. Sc.Thesis, M.I.T, 46.
- (8) Nielsen, A. "An Investigation on Promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia", 2nd. ed., Jul. Gjellerups Forlag, Copenhagen, 134-137, (1956)
- (9) Wehner, J.F. Wilhelm, R.H. Chem. Eng. Sci., 6, 89 (1956)
- (10) Pearson, J.R.A. Chem. Eng. Sci., 10, 281 (1958)
- (11) Bischoff, K.B. Chem. Eng. Sci., 16, 131 (1961)
- (12) Danckwerts, P.V. Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953)
- (13) Ibid. p. 2
- (14) Weale, K.E. "Chemical Reactions at High Pressures", Spon, London, 280 (1967)
- (15) Kjaer, K.J. Op. cit. p.26
- (16) Cooper, H.W. "Hydrocarbon Process Petrol. Refiner, 146, No. 2, 159 (1967)
- (17) Nielsen, A. Op. cit., p. 101
- (18) Hougen, O.A. "Engineering Aspects of Solids Catalysts", Ind. Eng. Chem., 53, No. 7, 509 (1961)

- (19) Kern, D. "Process Heat Transfer", Mc Graw Hill Book Co, New York, 103, (1951)
- (20) Donohue, D.A. "Heat Transfer and Pressure Drop in Heat Exchangers", Ind. Chem. Eng. 41, No. 11, 2499 (1949)
- (21) Leva, M. Ind. Eng. Chem., 23, 910 (1931)
- (22) Leva, M., Grummer, M. Ind. Chem. Eng., 40, 415 (1948)
- (23) Baddour, R.F., Brian, P.L.T., Logeais, B.A., Eymery, J.P. Chem. Eng. Sci., 20, 281 (1965)
- (24) Eymery, J.P. Op. cit., p. 102
- (25) Martin, J.J., Hou, Y.C. A. I. Ch. E. J., 1, 142 (1955)
- (26) Hirschfelder, J.O., Buehler, R.J., Mc Gee, H.A., Sutton, J.R. "Generalized Equation of State for Gases and liquids", Ind. Eng. Chem., 50, No. 3, 375, (1958)
- (27) Beattie-Bridgeman. Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 63, 229 (1928)
- (28) Dodge, B. "Chemical Engineering Thermodynamics", Mc Graw Hill New York, 172 (1944)
- (29) Reid y Sherwood. "Properties of gases and liquids", Mc Graw Hill, New York, 313, (1967)
- (30) Ibid, p. 395
- (31) Ibid, p. 410
- (32) Ibid, p.
- (33) Ibid, p. 421
- (34) Thøderberg, N.V. "Thermal Conductivities of gases and liquids" M.I.T. Press,
- (35) Reid y Sherwood. Op. cit., 483
- (36) Ibid, p. 483
- (37) Hougen, O.A. Op. cit., (ref. 18) 516.
- (38) Reid y Sherwood. Op. cit, 534
- (39) Foust, A.S. et al. "Unit Operations", John Wiley and Sons, (1968)

- (40) Reid y Sherwood. Op. cit., p. 540
- (41) Hougen, O.A., Watson, K.M., Ragatz, T. "Chemical Process Principles", II, John Wiley and Sons, (1962)
- (42) Shah, M.J. Ind. Eng. Chem., 59, 79 (1967)
- (43) Gillespie, L.J., Beattie, J.A. Phys., Rev., 36, 1008 (1930)
- (44) Ralston, A.J. "Mathematical Methods for Digital Computers", I, John Wiley and Sons, (1966).
- (45) Lapidus, L. "Digital Computation for Chemical Engineers", Mc Graw Hill, New York, 288, (1962)
- (46) C. Van Heerden, Op. cit., (ref. 2)
- (47) Donohue, P.A., Op. cit., (ref. 20)
- (48) Wilde, D.J. "Optimum seeking methods", Prentice Hall Inc, London, (1964).
- (49) Petrovski, I.G. "Lectures on Partial Differential Equations" Interscience Publ. Inc., New York, (19)
- (50) Ibid, p. 34
- (51) Churchill, R.V. "Fourier Series and Boundary Value Problem, Mc Graw Hill Co, 2nd. ed., 21 (1967)
- (52) Petrovskii, I.G. Op. cit.
- (53) Ibid, p. 62
- (54) Stone, H.L., Brian, P.L.T., A.I.Ch.E. Journal, 9, 681 (1963)
- (55) Eymery, J.P., Op. cit., 64
- (56) Ibid, p. 55
- (57) Lapidus, L. Op. cit., 90
- (58) Ibid, p. 254
- (59) Elgerd, Olle. "Control Systems Theory", Mc Graew Hill Co. Kogakusha, Tokio, 28, (1967)
- (60) Ibid, p. 175
- (61) Truxal, J.G. "Automatic Feedback Control Systems Synthesis" Mc Graw Hill-Kogakusha, Tokio, 317 (1955)

- (62) Coughanowr-Koppel. "Process Systems Analysis and Control"
Mc Graw Hill Book Co, p. 222 (1965)
- (63) Truxal, J.G. Op. cit., 375
- (64) Coughanowr-Koppel. Op. cit., p. 218
- (65) Martin, J.J. Ind. Eng. Chem., 59, 51 (1967)
- (66) Sherwood y Reid. Op. cit. 80
- (67) Ibid, p. 320
- (68) Kramers, H., Westertrep, K.R. "Elements of Chemical Reactor Design and Operation", Chapman and Hall Ltd, London, 99, (1963)
- (69) Michels, A., Wassenaar, T., Walkers, G.J., Van Seventer, W., Venteville, A.J. Appl. Sci. Res. Sec. A, 4, 180 (19)
- (70) Michels, A., Wassenaar, T., Walkers, G.J., De Graaff, W., Louwerse, P. Appl. Sci. Res. A 3, 1
- (71) Wiebe, R., Gaddy, V.L. J.A.C.S., 60, 2302 (1938)
- (72) Ind. Eng. Chem., 44, No. 1, 182 (1952)
- (73) Keyes, F.G. J.A.C.S., 53, 967 (1931)
- (74) Coughanowr-Koppel, op. cit., p. 318