

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## EFFECTO DE CAMBIOS EN LAS CONDICIONES DE ALIMENTACION SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE UN REACTOR PARA LA OXIDACION CATALITICA DE ETILENO

**T E S I S**  
que para obtener el título de  
**INGENIERO QUIMICO**  
p r e s e n t a :  
**ENRIQUE SALDIVAR GUERRA**

1979



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.

CLAS TESIS 1979  
ADA U.T. 305 ~~305~~  
FECHA 3/8  
PROG \_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	CARLOS H. MENA BRITO FLORES
VOCAL	JORGE RAMIREZ SOLÍS
SECRETARIO	RODOLFO MORA VALLEJO
1er.SUPLENTE	ALEJANDRO RAMIREZ GRYCUK
2° SUPLENTE	RAMON ARNAUD HUERTA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

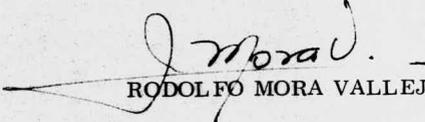
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES, FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE:

  
ENRIQUE SALDIVAR GUERRA

ASESOR:

  
RODOLFO MORA VALLEJO

A mis padres con cariño y agradecimiento

A mi hermano Julio

Mi agradecimiento al Dr. Rodolfo Mora Vallejo  
por su valiosa dirección y ayuda en la elaboración  
de esta tesis.

## RESUMEN

En trabajos recientes se reportan resultados de simulaciones o experimentos en los que un reactor catalítico heterogéneo se hace operar en estado no estacionario introduciendo variaciones periódicas en distintos parámetros de la corriente de alimentación. Tales resultados permiten ver una respuesta de los reactores así operados que, en promedio, es distinta a la de reactores operados en régimen estacionario.

En base a esto, en este trabajo se simula, por medio de un modelo matemático, el comportamiento de un reactor catalítico de óxido de etileno al operar en régimen transiente introduciendo variaciones periódicas en la temperatura y el flujo de la corriente de alimentación.

Este sistema presenta la característica especial de estar compuesto por un conjunto complejo de reacciones, por lo que se puede estudiar la selectividad de óxido de etileno como una variable de salida interesante, ya que paralelamente se produce bióxido de carbono. La simulación se efectúa usando un modelo pseudo-homogéneo. Se plantean las ecuaciones de conservación y se resuelven mediante un programa de computadora. Se reportan resultados de selectividad, conversión y producción de óxido de etileno a la salida del reactor. Se compara el comportamiento promedio del reactor al operarse en régimen transiente con el del estado estacionario y se concluye que, en este caso, la operación en régimen transiente provoca un descenso en producción y conversión y en algunos casos un aumento de selectividad de óxido de etileno respecto a la operación en estado estacionario.

## I N D I C E

Página

1	INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
2	SISTEMA REACCIONANTE	5
3	MODELO MATEMATICO DEL REACTOR	17
4	RESULTADOS Y CONCLUSIONES	63

## INDICE DE FIGURAS Y GRAFICAS

Página

Figura 1	DIAGRAMA DE CIRCUITO DE SINTESIS DEL REACTOR	20
Figura 2	ELEMENTO DE VOLUMEN DEL REACTOR	21
Figura 3	ELEMENTO DE VOLUMEN DEL ENVOLVENTE	26
Figura 4	DIAGRAMA DE FLUJO, METODO DEL INTERVALO MEDIO	35
Figura 5	DIAGRAMA Z VS T Y RED DE CURVAS CARACTERISTICAS	45
Figura 6	DIAGRAMA DE FLUJO, PROGRAMA PRINCIPAL ESTADO ESTACIONARIO	54
Figura 7	DIAGRAMA DE FLUJO, SUBROUTINA RUNGE	56
Figura 8	DIAGRAMA DE FLUJO, SUBROUTINA DERI	58
Figura 9	DIAGRAMA DE FLUJO, SUBROUTINA PROPIE	59
Figura 10	DIAGRAMA DE FLUJO, PROGRAMA PRINCIPAL REGIMEN TRANSIENTE	60
Figura 11	DIAGRAMA DE FLUJO, SUBROUTINA EULER	61
Figura 12	DIAGRAMA DE FLUJO, SUBROUTINA GRAFIC	62
Gráfica 1	PERFILES DE CONVERSION, RENDIMIENTO DE $C_2H_4O$ Y TEMPERATURAS EN EL ESTADO ESTACIONARIO	74
Gráfica 2	CONVERSION VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR TEMPERATURA	75
Gráfica 3	SELECTIVIDAD DE $C_2H_4O$ VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR TEMPERATURA.	76

Gráfica 4	PRODUCCION DE $C_2H_4O$ VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR TEMPERATURA.	77
Gráfica 5	CONVERSION VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR FLUJO	78
Gráfica 6	SELECTIVIDAD DE $C_2H_4O$ VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR FLUJO.	79
Gráfica 7	PRODUCCION DE $C_2H_4O$ VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR FLUJO	80
Gráfica 8	CONVERSION VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR TEMPERATURA Y FLUJO	81
Gráfica 9	SELECTIVIDAD DE $C_2H_4O$ VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR TEMPERATURA Y FLUJO	82
Gráfica 10	PRODUCCION DE $C_2H_4O$ VS. TIEMPO EN REGIMEN TRANSIENTE AL VARIAR TEMPERATURA Y FLUJO	83

INDICE DE TABLAS

Página

TABLA

1	CONSUMO DE OXIDO DE ETILENO EN MEXICO	89
2	CINETICAS DE OXIDACION DE ETILENO SOBRE CATALIZADORES DE PLATA	90
3	RESULTADOS DEL ESTADO ESTACIONARIO	91
4	CONVERSION DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR TEMPERATURA DE ENTRADA	92
5	SELECTIVIDAD GLOBAL DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR TEMPERATURA DE ENTRADA	93
6	PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR TEMPERATURA DE ENTRADA	94
7	TEMPERATURAS A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR TEMPERATURA DE ENTRADA	95
8	CONVERSION DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO DE ENTRADA	96
9	SELECTIVIDAD GLOBAL DE OXIDO ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO DE ENTRADA	97
10	PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO DE ENTRADA	98
11	TEMPERATURAS A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO DE ENTRADA	99

12	CONVERSION DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE ENTRADA	100
13	SELECTIVIDAD GLOBAL DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE ENTRADA	101
14	PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE ENTRADA	102
15	TEMPERATURAS A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE ENTRADA	103

## NOMENCLATURA

a	área externa por unidad de masa del catalizador
A	área (sección) de flujo
C	concentración
Cp	capacidad calorífica
D=dp	diámetro de partícula de catalizador
De	difusividad efectiva
f	indica función
F	flujo másico fluido frío
F <sub>o</sub>	función que representa variable de alimentación al reactor
G	masa velocidad total
h	coeficiente local de transferencia de calor
Jh	número adimensional, función de Re, para evaluar h.
k	conductividad térmica
kg	coeficiente de transferencia de masa
kj	constante de velocidad de la reacción j
K <sub>o</sub>	constante de Boltzmann
K <sub>i</sub>	constante de adsorción del componente <u>i</u>
M	peso molecular
N	flujo molar o número de moles
Nt	número de tubos del reactor
P	perímetro de tubo del reactor

$P_i$	presión parcial del componente <u>i</u>
PMM	peso molecular promedio
Pr	número de Prandtl
$Q_o$	flujo de alimentación
r	velocidad de reacción
rh	radio hidráulico
rs	radio de partícula de catalizador
R	constante universal de los gases
Re	número de Reynolds
$R_o$	radio de tubo del reactor
$Sc$	número de Schmidt
t	tiempo
T	temperatura
Tb	temperatura en el bulto de gas
$T_o$	temperatura de alimentación al reactor
Ts	temperatura en la superficie del catalizador
u	velocidad lineal
U	coeficiente global de transferencia de calor
V	volumen
$\omega$	frecuencia de oscilación de variables de entrada
$x_i$	fracción molar del componente <u>i</u>
Z	variable que avanza a lo largo del reactor (longitud)

$Z_0$	longitud total del reactor
$a_{ij}$	coeficiente estequiométrico del componente <u>i</u> en la reacción <u>j</u>
$\Delta H_j$	calor de reacción de la reacción <u>j</u>
$\eta$	factor de efectividad interno
$\lambda$	conductividad térmica efectiva
$\mu$	viscosidad del componente <u>i</u>
$\rho$	densidad de gas
$\rho_b$	densidad de bulto del catalizador

Subíndices:

b	bulto del gas o del catalizador
e	envolvente
f	fluido frío
i	componente <u>i</u>
j	reacción <u>j</u>
s	superficie del catalizador

## 1 INTRODUCCION Y OBJETIVOS

En trabajos previos ( referencia 7 y 8 ) se ha analizado el efecto de perturbaciones periódicas en la alimentación sobre el comportamiento de reactores catalíticos heterogéneos. Sin embargo, se han escogido para su estudio sistemas reaccionantes simples, de tal modo que la variable de respuesta importante ha sido la conversión. Se pensó que resultaría interesante estudiar este tipo de efectos en sistemas complejos de reacción, en los que no sólo la conversión fuera importante sino también la selectividad. Con este enfoque, se seleccionó como objeto de estudio un reactor para la conversión de etileno a óxido de etileno sobre un catalizador de plata soportada, en el cual también se producen bióxido de carbono y agua. Así, el objetivo de este trabajo será el estudio, por medio de una simulación, del comportamiento de un reactor de óxido de etileno al efectuar cambios periódicos en las condiciones de alimentación de éste; es decir, operado en estado no estacionario o régimen transiente. Tales cambios serán introducidos en variables críticas para la operación del reactor como lo son la temperatura y el flujo. La manera en que se harán las variaciones será poniendo la temperatura y el flujo de alimentación del reactor como funciones sinusoidales que dependan del tiempo y que oscilen alrededor de valores promedio dados.

Se harán simulaciones realizando los cambios en las tres modalidades siguientes:

- 1 Variación de temperatura manteniendo el flujo constante

- 2 Variación de flujo manteniendo la temperatura constante
- 3 Variación de temperatura y flujo en forma simultánea

En cualquiera de las modalidades, la respuesta del reactor se verá reflejada en variables de salida; concretamente nos ocuparemos del rendimiento, la selectividad y la producción de óxido de etileno.

Para poder establecer una medida de los efectos producidos por la introducción de los cambios, es necesario contar con un patrón de referencia. En nuestro caso, dicho patrón será el comportamiento del reactor al operarse en condiciones estables, o sea, en estado estacionario. Por tanto, será conveniente plantear modelos que nos permitan simular el reactor en estado estacionario y en régimen transiente; luego, para comparar los resultados al operar con cambios periódicos, las variables de entrada se harán oscilar alrededor de valores promedio que sean iguales a los valores de las variables de entrada en el estado estacionario. A la salida, se tomarán también los valores promedio de los resultados de la simulación del régimen transiente y se compararán contra los valores de salida obtenidos de la simulación del estado estacionario.

De esta manera, se podrá saber si la operación del reactor en régimen transiente resultaría más eficiente que la operación en estado estacionario. Esto permite darle un sentido más definido al objetivo de estudiar el comportamiento transiente del reactor que nos ocupa.

La idea de suponer que el comportamiento promedio resultante de operar el

reactor en régimen transiente sea distinto del comportamiento resultante de la operación en estado estacionario, está apoyada en varios estudios teóricos y experimentales previos, como ya se mencionó . En tales estudios se han obtenido conclusiones que permiten pensar en una respuesta significativamente distinta, independientemente de que sea mejor o peor que la del estado estacionario. Como ejemplo interesante, sabemos que Denis y Kabel ( referencia 7 ) estudiaron la deshidratación en fase vapor de etanol a éter etílico en un reactor tubular catalítico heterogéneo y encontraron que al variar la temperatura periódicamente se obtenía, en promedio, una producción mayor que al operar en estado estable. Los mismos investigadores ( referencia 8 ) estudiaron ese sistema al introducir variaciones periódicas en la velocidad de alimentación. En ese caso, la producción promedio sufrió una baja respecto a la producción en régimen estacionario. Basados en tales antecedentes, supusimos que resultaría interesante saber el efecto de cambios de ese tipo en un reactor en el que se lleve a cabo una reacción de alta importancia industrial. Esto y el hecho de involucrar reacciones paralelas y consecutivas, nos llevaron a elegir la conversión catalítica de etileno a óxido de etileno para su estudio .

Dado que el presente trabajo es de investigación, nos interesará saber lo siguiente para el sistema reaccionante elegido:

1. Si hay cambios significativos en la respuesta promedio del reactor cuando se opera en régimen transiente, comparada con la salida del estado estacionario.

2. En caso de cumplirse la característica anterior, si tales cambios resultan favorables o desfavorables desde el punto de vista de eficiencia en la producción y ,
3. Qué variables afectan en forma más considerable al comportamiento del reactor.

## 2 SISTEMA REACCIONANTE

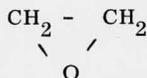
### 2-1 Generalidades

#### 2-1-1 OXIDO DE ETILENO

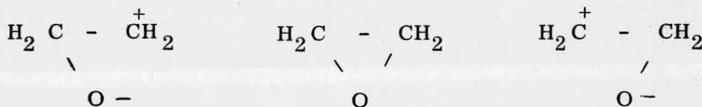
##### 2-1-1-1 Estructura

El óxido de etileno es el éter cíclico derivado del etilen glicol  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

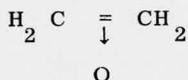
Su estructura se puede representar por la siguiente fórmula:



Sin embargo, es posible que el estado real de la molécula sea un híbrido de resonancia al que contribuyen las siguientes estructuras:



Otros asignan al óxido de etileno la estructura:



que involucra un enlace  $\pi$  - electrón, es decir, que el oxígeno está unido al etileno a través de un enlace donador - aceptador utilizando los electrones del doble enlace.

##### 2-1-2-2 Importancia

El óxido de etileno juega un papel muy importante en la industria química. Se

usa como intermediario en la obtención de etilen-glicol, polietilen-glicoles y sus derivados, etanolaminas, etilen-cianohidrina y detergentes no iónicos. Directamente, se usa como fumigante.

Para obtener una idea del consumo de óxido de etileno en México contamos con los datos estadísticos estimados o recopilados en 1975 (referencia 10), reportados en la tabla 1 del apéndice B.

### 2-1-2 PROCESOS DE OXIDACION DEL ETILENO

El proceso de oxidación de etileno para producir óxido de etileno fue descubierto por Lefort en 1930 y se publicó en una patente en 1934. Para este proceso se usa exclusivamente la plata como catalizador. Comercialmente se emplean catalizadores de plata en soportes inertes. Estos se pueden preparar por tratamiento térmico de sales de plata de ácidos carboxílicos o por reducción de compuestos inorgánicos de plata. Los soportes más adecuados son los de  $\alpha$ -alúmina y los de carburo de silicio.

Aunque anteriormente se obtenía el óxido de etileno por medio del proceso de la clorohidrina, en la actualidad todo el óxido de etileno se obtiene por el proceso catalítico de oxidación debido a la mayor rentabilidad de éste.

Existen por lo menos cuatro procesos comerciales en operación: los de Carbide, Scientific Design, Shell y Japan Catalytic Chemical Co.

En el proceso de Scientific Design, se pasan aire, etileno y gases de recirculación sobre un lecho fijo de catalizador de plata en soporte de  $\alpha$ -alúmina a

230° - 350° C y 150 - 300 psig. El catalizador se encuentra en tubos enfriados externamente por un medio de enfriamiento orgánico. Un reactor secundario, más pequeño, se usa para convertir mucho del etileno que no reaccionó y que sale con los gases de purga.

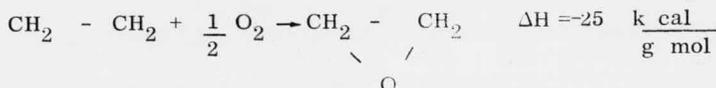
El proceso de Japan Catalytic Chemical Co., también emplea aire y un catalizador de plata en lecho fijo.

El proceso de Shell utiliza oxígeno de 95 - 100 % y un catalizador de plata en lecho fijo. El etileno puede contener hasta 10% de metano. La alimentación de oxígeno se comprime hasta 225 psig. La selectividad ( moles de óxido de etileno por mol de etileno convertido ) es superior al 70 %.

Recientemente han aparecido muchas publicaciones acerca del proceso de oxidación del etileno. En esta información y en las patentes hay mucho de conflictivo o dudoso, aunque hay algunos aspectos claros.

El catalizador ( plata metálica ) y su superficie, deben moderarse con una pequeña cantidad de halógeno o de un material electronegativo similar, para obtener óptima selectividad. El soporte juega un papel poco importante, debe ser inerte y de área mas bien baja (  $\approx 1 \text{ m}^2/\text{gr}$  ).

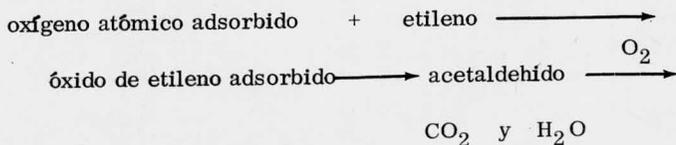
Se acepta que las reacciones que ocurren en el proceso de oxidación del etileno son las siguientes:



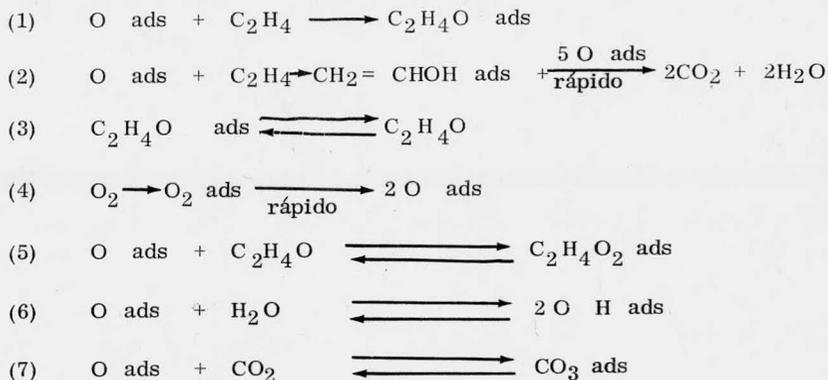


etileno se isomeriza a acetaldehído a temperaturas comparables con las de oxidación catalítica del etileno y que esta isomerización es más rápida cuando el óxido de etileno se encuentra adsorbido que cuando está en fase gas.

Kenson y Lapkin (referencia 13), apoyan en cierta forma el criterio de Twigg al considerar probable que las reacciones que producen óxido de etileno y bióxido de carbono involucren diferentes especies de oxígeno adsorbido sobre el catalizador de plata. Mencionan que se han descubierto 2 especies de oxígeno adsorbido a temperaturas requeridas para la oxidación del etileno. Una de ellas es el oxígeno molecular (enlaces O-O presentes) y la otra el oxígeno atómico. Sin embargo, a diferencia de Twigg, Kenson y Lapkin suponen que la formación del óxido de etileno se debe a la presencia de oxígeno molecular adsorbido, mientras que la formación de bióxido de carbono y agua la atribuyen al oxígeno atómico adsorbido. La ruta que proponen para esta última transformación es la siguiente:



Kurilenko y sus colaboradores (referencia 14) desarrollaron un estudio cinético de este sistema usando un reactor con recirculación. A partir de su estudio y de los trabajos previos de Mac Cormack y Orzechowski propusieron el siguiente mecanismo de reacción:



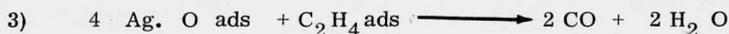
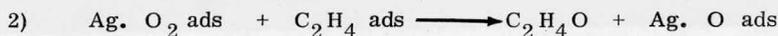
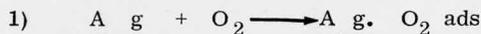
Asignaron arbitrariamente el alcohol vinílico,  $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$ , como el intermediario en la oxidación total ya que no aceptaron como intermediarios a los aldehídos  $\text{CH}_3\text{CHO}$  y  $\text{HCHO}$ .

El mecanismo postulado requiere que el oxígeno sea adsorbido irreversiblemente en el paso 4. La cantidad de oxígeno adsorbido en la superficie queda controlada por la velocidad de los pasos 1 y 2. Según este mecanismo, los productos de reacción se adsorben reversiblemente. Aún más, el óxido de etileno se adsorbe en superficie pura (paso 3) y en superficie oxidada (paso 5), mientras que el bióxido de carbono y el agua sólo pueden ser adsorbidos en superficie oxidada (pasos 6 y 7). A partir de los 7 pasos especificados llegaron a una expresión de velocidad a partir de la cual, haciendo cero las concentraciones de productos, dedujeron la misma expresión obtenida por Orzechowski y Mac Cormack.

Varios investigadores han propuesto que la reacción que produce óxido de etileno se efectúa entre etileno fase gas y oxígeno adsorbido. Sin embargo,

Nault (referencia 22), Belousov y Rubanik (referencia 22), se inclinan por pensar que el oxígeno adsorbido reacciona con etileno adsorbido. Aunque se sabe que el etileno se adsorbe fuertemente en plata, Voge y Adams (referencia 22), consideran que puede ser distinto en plata cubierta de oxígeno.

Por otra parte, se ha notado que la selectividad del óxido de etileno permanece en un valor constante de 75 - 80 % en un amplio rango de conversiones y temperaturas. Carrá y Forzatti (referencia 6), tratan de explicar esta característica suponiendo que se efectúan reacciones acopladas con el siguiente esquema:

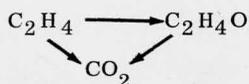


La combinación de las ecuaciones 2 y 3 implica que una molécula de etileno se debe oxidar completamente mientras 4 moléculas sólo pasan a óxido de etileno. Esto limita la selectividad al 80 %. Se obtienen las mismas conclusiones cuando se reemplaza la reacción 3 por un proceso donde se forman bióxido de carbono y agua. Este esquema supone que el oxígeno molecular es el responsable de la formación del óxido de etileno.

Como es notorio, la adsorción del oxígeno es crítica para explicar el mecanismo de oxidación de etileno. Parece ser que los experimentos que tratan de esclarecer la existencia de 2 especies de oxígeno adsorbido, ofrecen resultados

conflictivos, debido a la dificultad de obtener una superficie de plata limpia. Sin embargo, los estudios más recientes (referencia 22), que recopilan toda la información, llegan a las siguientes conclusiones:

- 1) Parece ser que existe adsorción disociativa y no disociativa de las moléculas de oxígeno sobre la superficie del catalizador de plata.
- 2) El oxígeno molecular es el responsable de la formación del óxido de etileno.
- 3) El modelo que se acepta es consistente con un esquema triangular de reacciones de primer orden:



- 4) La mayoría de los estudios cinéticos coinciden en que es más importante la contribución de la oxidación directa del etileno a la formación de bióxido de carbono, que la oxidación consecutiva del óxido de etileno.
- 5) No es posible cubrir todas las condiciones con una sola ecuación de velocidad.
- 6) Es muy arriesgado intentar establecer la cinética a partir de un mecanismo supuesto.

Apoyan esta última conclusión considerando que el hecho de que una ecuación cinética derivada de un mecanismo supuesto concuerde con datos experimentales es de poco significado para soportar ese mecanismo; dado que, inclusive

una simple isoterma de Langmuir introduce suficientes constantes ajustables de tal manera que los datos experimentales pueden ser correlacionados aceptablemente.

### 2-3 Ecuaciones de velocidad de reacción

Margolis ( referencia 16), da una lista que se anexa en la tabla 2 del apéndice en la cual se encuentran resumidas las cinéticas obtenidas por varios investigadores. A partir de ellas se puede concluir que la velocidad de oxidación de etileno depende ligeramente de la concentración de etileno ( orden de reacción entre 0 y 0.45 ) y es proporcional a la concentración de oxígeno ( primer orden).

Kurilenko y Temkin, ya citados, llegaron a la conclusión de que las velocidades de formación del óxido de etileno y del bióxido de carbono son proporcionales a la concentración de etileno en fase gas y que existe inhibición con los productos de reacción.

Experimentalmente se ha encontrado con regularidad que las velocidades de formación de etileno y bióxido de carbono son proporcionales a uno de los siguientes grupos de variables:

1. Concentración de oxígeno ( siendo independientes de la concentración de etileno ) .
2. Concentración de etileno ( siendo independientes de la concentración de oxígeno ).
3. Concentración de etileno y de oxígeno elevadas a poten

cias fraccionarias.

Estas dependencias parecen estar determinadas por el contenido de especies moleculares y atómicas de oxígeno en la superficie del catalizador y por las velocidades de oxidación y descomposición de radicales peróxido.

En este punto es conveniente recordar que no hay una cinética que se pueda considerar aceptable en cualesquiera condiciones; de ahí que resulta problemático elegir ecuaciones de velocidad de reacción adecuadas para nuestra simulación. Después de probar varias ecuaciones con el modelo matemático que se propone más adelante, se llegó a la conclusión de que la cinética más adecuada para nuestro caso es la obtenida por Buntin en 1961 en la Universidad de Purdue (referencia 19). La elección de esta cinética se basó en que resultó la que reproducía más fielmente el comportamiento real del reactor en estado estacionario al probarla con nuestro modelo y compararla con datos reales de PEMEX (referencia 19).

Por tanto, la ecuación de velocidad de reacción para la oxidación de etileno a óxido de etileno es la siguiente:

$$-\frac{d N_{C_2H_4}}{dt} = \frac{0.471415 \quad k_1 \quad P_{C_2H_4} \quad (PO_2)^{0.5} \quad f(P)}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} \frac{\text{gr mol } C_2H_4}{\text{hr gr}} \quad A-1$$

en la que:

$$k_1 = \exp \left[ - \frac{13600}{R} \left( \frac{1}{T} - 0.00195016 \right) \right]$$

Para la oxidación de etileno a  $\text{CO}_2$  la ecuación es como sigue:

$$-\frac{d N_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dt} = \frac{0.882485 k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4} (\text{PO}_2)^{0.5} f(P)}{2 (1 + K_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{C}_2\text{H}_4}) (1 + K_{\text{O}_2} \text{PO}_2^{0.5})} \frac{\text{gr mol C}_2\text{H}_4}{\text{hr gr}} \quad \text{A-2}$$

donde:

$$k_2 = \exp \left[ - \frac{15000}{R} \left( \frac{1}{T} - 0.00195916 \right) \right]$$

Para estas dos ecuaciones se tiene:

$$f(P) = \frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} (P_{\text{CO}_2} + P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}})}$$

La oxidación de óxido de etileno a  $\text{CO}_2$  no está reportada en esta cinética. Para cuantificarla recurrimos a la ecuación propuesta por Enrico Martínez (referencia 17) y a los datos experimentales obtenidos por él y se ajustó por mínimos cuadrados la siguiente expresión:

$$-\frac{d N_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}}{dt} = \frac{k_3 C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}}{1 + K_3 C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}} \frac{\text{gr mol C}_2\text{H}_4\text{O}}{\text{hr gr}} \quad \text{A-3}$$

donde:

$$k_3 = 222 \ 350 \ \exp \left[ \frac{-6678.032}{T} \right]$$

$$K_3 = 0.356451 \ \exp \left[ \frac{3864.2455}{T} \right]$$

Las constantes de adsorción para A-1 y A-2 tienen los siguientes valores:

$$K_{\text{C}_2\text{H}_4} = 24.548 \ \text{atm}^{-1}$$

$$K_{\text{O}_2} = 1.71749 \ \text{atm}^{-0.5}$$

$$K_{\text{CO}_2} = 7.676 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 30.628 \text{ atm}^{-1}$$

La notación empleada es:

$$N_i = \text{número de moles} \quad \text{gr mol}$$

$$P_i = \text{presión} \quad \text{atm}$$

$$T = \text{temperatura} \quad ^\circ \text{K}$$

$$C = \text{concentración} \quad \text{gr mol/ cm}^3$$

$$t = \text{tiempo} \quad \text{seg}$$

$$R = \text{Constante universal de gases, } 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^\circ\text{K}}$$

### 3 - MODELO MATEMATICO DEL REACTOR

#### 3 - 1 Estado Estacionario

##### 3 - 1 - 1 GENERALIDADES

El modelo matemático del reactor consiste en el conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas con las que se trata de representar las condiciones reales que ocurren en el reactor. Obviamente, cuanto más exactitud de reproducción de las condiciones reales se exijan al modelo, éste resultará más complicado y más difícil de resolver. El objeto del presente trabajo es la obtención de resultados globales. Por ejemplo, predecir el efecto que tendrá sobre la selectividad el pasar del estado estacionario al transiente, es un resultado más bien general, puesto que no se refiere a fenómenos aislados dentro del reactor, sino a su efecto conjunto.

Tomando en cuenta este enfoque, el modelo del reactor ha de considerar principalmente los fenómenos más importantes. De cualquier forma, se justifica, en su caso, que un fenómeno no se incluya en el modelo.

Dadas estas consideraciones, el modelo elegido es el llamado de flujo tapón o tubular ideal. Las premisas de éste son :

- 1 Mezcla total en la dirección radial.
- 2 Ausencia de mezcla longitudinal.

Supone, además, que la reacción se realiza en un tubo cilíndrico, el cual se ali-

menta por un extremo y se obtiene el producto en el otro extremo. Esto implica que las condiciones tales como temperatura y concentraciones varían de punto a punto a lo largo del reactor; pero son idénticas en dirección radial (para una misma longitud).

Es justificable usar un modelo que no incluya dispersión axial. Se ha demostrado (referencia 4) que se puede suponer con seguridad que la dispersión axial ejerce un efecto muy pequeño en el comportamiento del reactor cuando el número de aspecto  $\frac{Z_0}{dp}$  (longitud de reactor sobre diámetro de partícula) es mayor que 150. En este caso :

$$Z_0 = 0.50\text{m. y } dp = \frac{3''}{16} = 0.00476\text{m.}; \quad \frac{Z_0}{dp} = \frac{0.5}{0.00476} = 105$$

por lo que se está aproximadamente dentro de la zona de seguridad.

En relación con la dispersión radial, Carberry (referencia 4) anota que cuando el número de aspecto radial  $\frac{R_0}{dp}$  (radio del reactor/diámetro de partícula) es pequeño (2 a 4), se puede asegurar un gradiente radial despreciable. En el problema que tratamos :

$$R_0 = \frac{1''}{2} \text{ y } dp = \frac{3''}{16}; \quad \frac{R_0}{dp} = \frac{1/2}{3/16} = 2.67 \text{ y también podemos ignorar la dispersión radial. } \checkmark$$

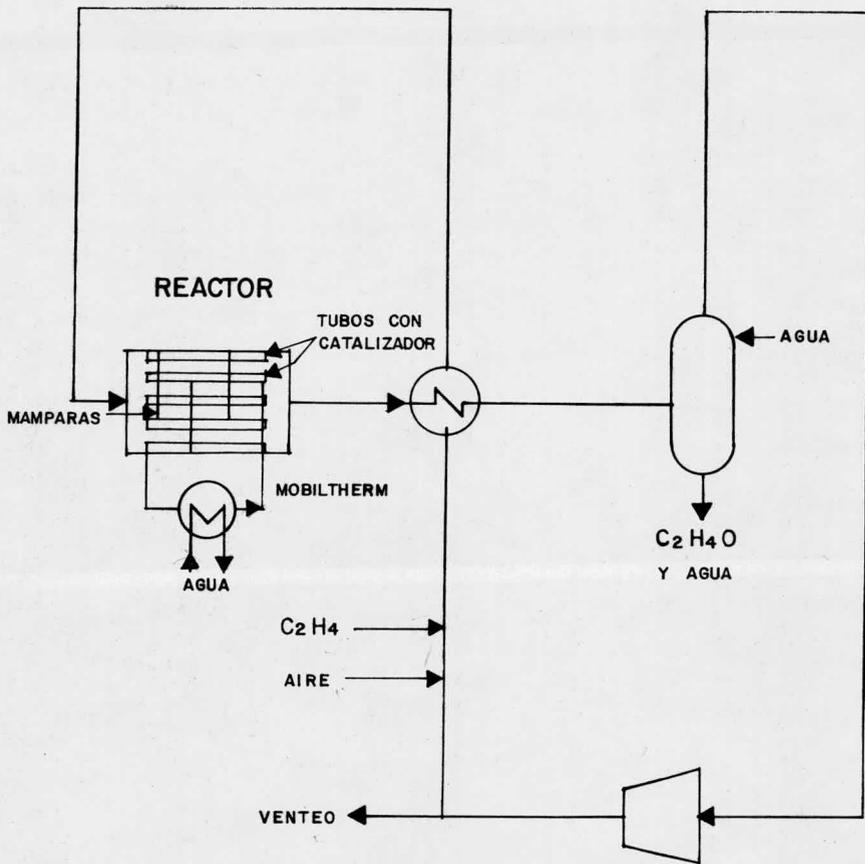
Ya que hemos mencionado algunas dimensiones del reactor, es conveniente aclarar que éstas no son arbitrarias. Pretenden simular en lo posible a uno de los reactores para la oxidación catalítica de etileno existentes en la planta que PE-

MEX tiene instalada en Pajaritos, Ver. Cada reactor (ver figura 1) consta de un envolvente provisto de mamparas y de un gran número de tubos empacados con catalizador. Los gases reaccionantes entran por los tubos donde se efectúa la reacción. En forma paralela circula mobiltherm como medio de enfriamiento.

Algunos datos importantes del reactor se dan a continuación :

Longitud del reactor ( tubos )	=	7.62 m
Diámetro de la coraza	=	2.26 m
Diámetro de tubos	=	1 pulgada
Espesor de tubos		BWG - 16
Número de tubos	=	4899
Catalizador. Plata soportada en alúmina; esferas de diámetro	=	$\frac{3}{16}$ pulgada
Masa de catalizador	=	17888 Kg.

En la figura podemos apreciar el diagrama del circuito de síntesis en el cual está incluido el reactor. Al circuito se alimentan dos corrientes, una de etileno y otra de aire. Estas se mezclan con el gas de recirculación y pasan a un cambiador de calor donde se precalientan con el efluente del reactor. Después de reaccionar y de intercambiar calor, los gases efluentes pasan a un absorbedor donde el agua se lleva un 99% del óxido de etileno. Los gases que salen del absorbedor pasan a una compresora para que parte de ellos sean venteados y el resto se mezclen con la alimentación.



CIRCUITO DE SINTESIS DEL REACTOR

FIGURA 1.

### 3 - 1 - 2 BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

He aquí el planteamiento de las ecuaciones de balance de materia y energía que es necesario resolver para conocer la respuesta del reactor a las condiciones alimentadas.

#### 3 - 1 - 2 - 1 Balance de Materia

Para mayor generalidad y simplificación desarrollamos el balance para un componente cualquiera  $i$ . Para efectuar el balance, se toma un elemento cilíndrico de reactor de volumen  $\Delta V$ .

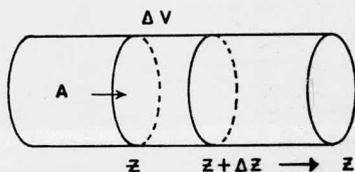


FIGURA 2

Por el plano  $z$  entran :

$$N_i \Big|_z \Delta t \quad A \frac{\text{g mol}}{\text{seg cm}^2} \text{seg cm}^2$$

donde :

$$N_i = \text{masa velocidad} \frac{\text{g mol}}{\text{seg cm}^2}$$

$\Delta t$  = intervalo

$A$  = área transversal  $\text{cm}^2$

y en  $z + \Delta z$  salen :

$$Ni|_{z + \Delta z} \Delta t A \frac{\text{g mol}}{\text{seg cm}^2} \text{ seg cm}^2$$

y se generan :

$$\left( \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} r_j \right) \rho_b A \Delta z \Delta t \frac{\text{g mol}}{\text{seg gr cm}^3} \text{ cm}^2 \text{ cm seg}$$

donde :

$\underline{j}$  = reacción  $\underline{j}$ .

$\alpha_{ij}$  = coeficiente estequiométrico del componente  $\underline{i}$  en la reacción  $\underline{j}$ , el cual es negativo para reactivos y positivo para productos.

$\rho_b$  = densidad del bulto del catalizador.

$r_j$  = velocidad de la reacción  $\underline{j}$  por unidad de masa del catalizador.

$A \Delta z$  = volumen  $\Delta V$

Por tanto, el balance queda :

$$Ni|_z \Delta t A - Ni|_{z + \Delta z} \Delta t A + \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} r_j \rho_b A \Delta z \Delta t = 0 \quad E - 1$$

El miembro de la derecha es cero, pues en el estado estacionario no hay variación de masa con el tiempo.

Si se divide entre  $A \Delta t \Delta z$  y se agrupa, se tiene :

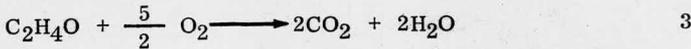
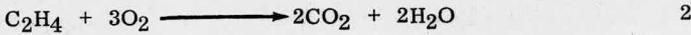
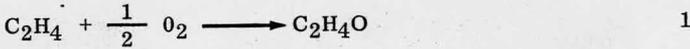
$$-\frac{Ni|_{z + \Delta z} - Ni|_z}{\Delta z} + \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} r_j \rho_b = 0$$

Si se toma el límite cuando  $\Delta z$  tiende a cero resulta :

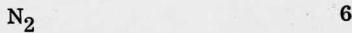
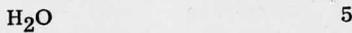
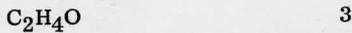
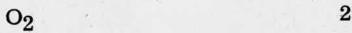
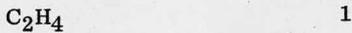
$$-\frac{dNi}{dz} + \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} r_j \rho_b = 0$$

$$\frac{dN_i}{dz} = \rho_b \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} r_j \quad \text{E - 2}$$

Para escribir la ecuación diferencial para cada componente primeramente debemos identificarlos, lo mismo que a las reacciones. Estas, ya balanceadas, son :



los componentes se identificarán como :



El balance para cada componente queda :

$$\frac{dN_1}{dz} = -(r_1 + r_2) \rho_b \quad \text{E - 3}$$

$$\frac{dN_2}{dz} = -\frac{1}{2} \rho_b (r_1 + 6r_2 + 5r_3) \quad \text{E - 4}$$

$$\frac{dN_3}{dz} = \rho_b (r_1 - r_3) \quad \text{E - 5}$$

$$\frac{dN_4}{dz} = 2 \rho_b (r_2 + r_3) \quad \text{E - 6}$$

$$\frac{dN_5}{dz} = 2 \rho_b (r_2 + r_3)$$

E - 7

$$\frac{dN_6}{dz} = 0 \quad \text{o bien } N_6 = \text{cte, pues el } N_2 \text{ es un componente inerte en el sistema.}$$

Las condiciones de frontera son : a  $z = 0$ ,  $N_i$  ( $i = 1, 6$ ) son los de alimentación.

### 3 - 1 - 2 - 2 Balance de Energía

De igual forma que en el balance de materia se toma un elemento de volumen  $\Delta V$  (ver figura 2). La cantidad de calor que entra con el fluido por el plano  $z$  es :

$$(\rho C_p T u) \Big|_z A \Delta t \quad \frac{\text{g mol}}{\text{cm}^3} \quad \frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^\circ\text{K}} \quad ^\circ\text{K} \quad \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \quad \text{cm}^2 \text{ seg}$$

donde :

$$\rho = \text{densidad promedio del gas } \frac{\text{g mol}}{\text{cm}^3}$$

$$C_p = \text{capacidad calorífica media del gas } \frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^\circ\text{K}}$$

$T$  = temperatura en  $^\circ\text{K}$

$$u = \text{velocidad lineal del gas } \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

La cantidad de calor que sale con el fluido por el plano  $z + \Delta z$  es :

$$(\rho C_p T u) \Big|_{z + \Delta z} A \Delta t \quad \frac{\text{g mol}}{\text{cm}^3} \quad \frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^\circ\text{K}} \quad ^\circ\text{K} \quad \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \quad \text{cm}^2 \text{ seg}$$

A su vez la generación de calor queda expresada como :

$$\rho_b \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j A \Delta z \Delta t \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \quad \frac{\text{g mol}}{\text{seg gr}} \quad \frac{\text{cal}}{\text{g mol}} \quad \text{cm}^2 \text{ cm seg}$$

Por otro lado, ya que el sistema reaccionante es altamente exotérmico, el reactor deberá ser enfriado por un medio externo. Para realizar el balance, este medio se supondrá a una temperatura  $T_f$  ( $^{\circ}\text{K}$ ). El coeficiente de transferencia de calor  $U$  ( $\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{seg } ^{\circ}\text{K}}$ ) en este caso se considerará constante. El término de intercambio de calor con los alrededores será entonces:

$$UP \Delta z \Delta t (T - T_f) \quad \text{E - 8}$$

donde:

$P =$  perimetro cm

$P \Delta z =$  área de transferencia  $\text{cm}^2$

El balance de energía en el estado estacionario será:

$$\rho \text{Cp} T u \Big|_z A \Delta t - \rho \text{Cp} T u \Big|_{z + \Delta z} A \Delta t + \rho_b A \Delta z \Delta t \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j -$$

$$UP \Delta z \Delta t (T - T_f) = 0 \quad \text{E - 9}$$

Dividiendo entre  $A \Delta z \Delta t$  resulta:

$$-\frac{\rho \text{Cp} T u \Big|_{z + \Delta z} - \rho \text{Cp} T u \Big|_z}{\Delta z} + \rho_b \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{UP}{A} (T - T_f) = 0$$

Tomando el límite cuando  $\Delta z \rightarrow 0$  y ya que  $\frac{A}{P} = \text{rh} =$  radio hidráulico, queda:

$$-\frac{d(\rho \text{Cp} T u)}{dz} + \rho_b \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{\text{rh}} = 0$$

Considerando constantes  $\rho$  Cp y u resulta:

$$-\rho \text{Cp} u \frac{dT}{dz} + \rho_b \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{\text{rh}} = 0$$

Para facilidad de manejo dejamos explícita la derivada:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\rho_b}{\rho \text{Cp} u} \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{\rho \text{Cp} u \text{rh}} = 0 \quad \text{E - 10}$$

El error introducido al considerar la velocidad fuera de la derivada es prácticamente inexistente por dos razones. Por un lado, el cambio en la velocidad se debe a la variación en el número de moles de las reacciones; éste solo es de  $-\frac{1}{2}$  mol en la primer reacción, cero en la segunda y  $\frac{1}{2}$  mol en la tercera, además de que, dadas las bajas fracciones mol de etileno y oxígeno alimentadas, el cambio es despreciable. Por ejemplo, en el caso extremo de suponer 100% de conversión, para una alimentación con una fracción molar de 0.11 para etileno y 0.06 para oxígeno y suponiendo que sólo se efectúa la reacción principal ( la tercera casi no se lleva a cabo), el cambio en número de moles sería de 5.5 %, lo cual puede despreciarse. Por otro lado, aun cuando el cambio sea despreciable, al integrar numéricamente las ecuaciones se evalúa en cada intervalo una nueva velocidad. Este hecho involucra la variación de la velocidad con la distancia ( o con el tiempo en régimen transiente). Esto también es válido para el calor específico y la densidad.

El balance que se ha desarrollado hasta aquí es aplicable al fluido dentro de los tubos empacados. También es necesario establecer un balance de energía para el fluido de enfriamiento que circula por el envolvente. Por medio de este balance podemos determinar la temperatura  $T_f$  en cada punto a lo largo del reactor. Esta temperatura no es constante debido a que el medio de enfriamiento se calienta al circular por el reactor. Si se toma un elemento de volumen de envolvente  $\Delta V_e$  limitado por los planos  $z$  y  $z + \Delta z$  (ver figura), se tienen las siguientes cantidades:

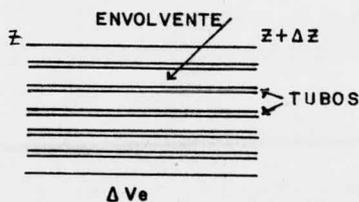


FIGURA 3

Cantidad de calor que entra con el fluido de enfriamiento por el plano  $z$  :

$$\Delta t F C_{p_f} T_f \Big|_z$$

donde:

$F$  = flujo másico del fluido de enfriamiento  $\frac{\text{gr}}{\text{seg}}$

$C_{p_f}$  = capacidad calorífica (constante) del líquido de enfriamiento  $\frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot ^\circ\text{K}}$

$T_f$  = temperatura del líquido de enfriamiento  $^\circ\text{K}$

Cantidad de calor que se transfiere de los tubos al medio de enfriamiento (ver ecuación E - 8 ) :

$$U P \Delta z \Delta t ( T - T_f ) N_t$$

donde :

$N_t$  = número de tubos.

Cantidad de calor que sale con el fluido por el plano  $z + \Delta z$

$$\Delta t F C_{p_f} T_f \Big|_{z + \Delta z}$$

El balance de energía queda entonces como sigue :

$$\Delta t F C_{p_f} T_f \Big|_z + U P \Delta z \Delta t ( T - T_f ) N_t = \Delta t F C_{p_f} T_f \Big|_{z + \Delta z}$$

Si acomodamos convenientemente esta ecuación resulta lo siguiente :

$$F C_{p_f} \frac{ ( T_f \Big|_{z + \Delta z} - T_f \Big|_z ) }{\Delta z} = U P ( T - T_f ) N_t$$

Si tomamos el límite cuando  $\Delta z$  tiende a cero, obtenemos :

$$F C_{p_f} \frac{dT_f}{dz} = U P ( T - T_f ) N_t \quad \text{E - 11}$$

o bien :

$$\frac{dT_f}{dz} = \frac{U P}{F C_{p_f}} ( T - T_f ) N_t$$

Esta ecuación diferencial representa el balance de energía para el fluido de enfriamiento.

Resulta pertinente hacer notar que la única solución posible de las ecuaciones diferenciales obtenidas debe ser numérica. No existe una solución analítica debido a la complejidad de las expresiones de velocidad de reacción ( $r_j$ ), que muestran una dependencia exponencial de la temperatura.

### 3 - 1 - 3 SOLUCION DE LAS ECUACIONES

En el estado estacionario se presenta el problema de resolver numéricamente un sistema de 7 ecuaciones diferenciales ordinarias.

#### 3 - 1 - 3 - 1 Método de Runge Kutta

Existe una gran variedad de métodos numéricos aplicables en este caso. Aplicaremos el método de Runge-Kutta de 4° orden con coeficientes de Kutta, que es muy preciso y usual. Su fundamento es sencillo. Si se tiene una ecuación diferencial de primer orden puesta en la forma :

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

con valores iniciales :

$$y(x_0) = y_0$$

Su solución se puede aproximar tomando incrementos muy pequeños  $\Delta x$  sobre el eje de las X y evaluando la correspondiente  $y$  de la siguiente manera :

$$y_{n+1} = y_n + \Delta x f(x_n, y_n)$$

Es decir, la solución se va aproximando por pequeños tramos de recta, cuyas pen

dientes se calculan como  $f(x, y)$ . La fórmula de Runge-Kutta de 4° orden disminuye el error, calculando esta pendiente en diversos puntos del incremento y haciendo un promedio ponderado de estos valores. No es posible extendernos aquí en una explicación rigurosa del método (ver referencia 3). Basta con anotar que el error local  $E$ , depende del tamaño del incremento  $\Delta x$  en la relación:

$$E \propto \frac{1}{\Delta x^5}$$

La fórmula de Runge Kutta de 4° orden con coeficientes de Kutta es por tanto:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{\Delta x}{6} (kn_1 + 2kn_2 + 2kn_3 + kn_4) \quad E - 12$$

donde:

$$kn_1 = f(x_n, y_n) \quad E - 13$$

$$kn_2 = f\left(x_n + \frac{1}{2} \Delta x, y_n + \frac{1}{2} \Delta x kn_1\right)$$

$$kn_3 = f\left(x_n + \frac{1}{2} \Delta x, y_n + \frac{1}{2} \Delta x kn_2\right)$$

$$kn_4 = f(x_n + \Delta x, y_n + \Delta x kn_3)$$

La suma  $(kn_1 + 2kn_2 + 2kn_3 + kn_4)$  se puede interpretar como la pendiente promedio ya mencionada.

Aunque hasta aquí se ha explicado el método para una sola ecuación diferencial, éste se puede hacer extensivo a un sistema de ecuaciones diferenciales como el de nuestro problema.

Por la gran cantidad de cálculos que se deben efectuar, la única forma práctica de usar cualquier método numérico es con la ayuda de una computadora. Más adelante se incluye el diagrama de flujo desarrollado para implementar el método en lenguaje FORTRAN.

### 3 - 1 - 3 - 2 Cálculo de Velocidades de Reacción

En la sección anterior notamos que para resolver las ecuaciones diferenciales es indispensable evaluar las derivadas que aparecen en las ecuaciones E - 3 a E - 7 ; es decir, es preciso evaluar los miembros de la derecha de todas ellas en cada uno de los incrementos. Para esto , es necesario calcular las velocidades de reacción  $r_j$  ( $r_1$  ,  $r_2$  y  $r_3$  ), tomando en cuenta los fenómenos de transferencia de masa y calor internos y externos.

#### Fenómenos Externos

Puesto que la reacción se efectúa en la superficie del catalizador, las velocidades de reacción se deben calcular a las condiciones de la superficie , tanto de concentración como de temperatura. Al empezar a calcular sobre un nuevo incremento, lo que se conoce son las condiciones en el bulto del gas; para establecer las condiciones en la superficie hay que tomar en cuenta los fenómenos de transferencia de masa y calor externos. En nuestro caso suponemos que no existe gradiente de concentraciones entre la superficie del catalizador y el bulto del gas. Tal suposición es lógica si se considera que el efecto de estos gradientes es despreciable en comparación con el efecto del gradiente de temperatura , el cual es exponencial y sí se incluye. Además se debe usar una masa velocidad alta , lo cual reduce los problemas de transferencia externos. En el apéndice se justificará matemáticamente esta suposición con resultados concretos.

El gradiente de temperatura reviste mayor importancia, ya que las tres reacciones son altamente exotérmicas. Por esto , su efecto no será despreciado , como ya anotamos. Para cuantificar este fenómeno, se hace un balance de energía en

el que el calor generado por las reacciones en la superficie debe ser igual al calor transferido al bulto del gas :

$$r_1 (-\Delta H_1) + r_2 (-\Delta H_2) + r_3 (-\Delta H_3) = ha (T_s - T_b) \quad E - 14$$

donde :

$h$  = coeficiente de transferencia de calor de la superficie al bulto del gas

$$\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ seg } ^\circ \text{K}}$$

$a$  = área externa por unidad de masa del catalizador  $\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$

$T_s$  = temperatura de la superficie del catalizador en  $^\circ \text{K}$

$T_b$  = temperatura del bulto del gas en  $^\circ \text{K}$

En vista de que los gradientes de masa se ignorarán, las concentraciones en el bulto del gas han de ser iguales que las concentraciones en la superficie. Por ello,  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  se tendrán que calcular con las concentraciones conocidas en el bulto del gas, pero a la temperatura de la superficie.

Es conveniente aclarar que el modelo matemático desarrollado hasta aquí es del tipo pseudohomogéneo, pues en él se usan velocidades de reacción globales. Estas tienen la característica de que incluyen los efectos de los fenómenos internos y externos de masa y calor en la expresión que las representa. Por eso, el tratamiento que se da a estas expresiones de velocidad globales es el mismo que el empleado para expresiones de modelos homogéneos. Si los efectos de los fenómenos de transferencia que se presentan debido al catalizador se incluyen en su totalidad en las expresiones de velocidad, es posible utilizar un modelo pseudohomogéneo similar al homogéneo en todo. Para incluir estos efectos, las velocidades de

reacción globales presentan la siguiente forma :

$$r = \eta f ( T_s , C_{iS} ) \quad E - 15$$

donde :

$r$  = velocidad global

$\eta$  = factor de efectividad interno . Incluye efectos de transferencia de masa y calor internos

$f$  = función de la temperatura y de las concentraciones en la superficie

Obsérvese que al calcular la función  $f$  en las condiciones de la superficie, ya se involucran fenómenos de transferencia de masa y calor externos. Aunque hasta aquí no se ha resuelto el problema de evaluar  $T_s$ , la ecuación E - 14 permitirá salvar este obstáculo. Por lo que respecta a las concentraciones en la superficie, ya hemos recalcado que se tomarán como idénticas a las concentraciones respectivas en el bulto del gas.

#### Fenómenos Internos

Regresando a la ecuación E - 15, observamos que el factor  $\eta$  incluye efectos de transferencia de masa y calor internos. Por éstos se debe entender aquellos fenómenos de transferencia que ocurren en los poros del catalizador y permiten llevar los reactivos hasta los sitios activos del catalizador, sacar los productos al seno del gas y disipar o introducir calor a los centros activos, según que las reacciones sean exo o endotérmicas respectivamente. El factor de efectividad es entonces una función complicada del tamaño y geometría del catalizador, de la difusividad efectiva y de las concentraciones y temperatura en la superficie. Cuando el catalizador no es poroso, este factor toma el valor de 1, puesto que en ese caso los sitios activos se encuentran en la superficie externa del catalizador y no es

necesario vencer resistencias internas a la transferencia de masa y calor. En el caso del catalizador que nos interesa, se ha encontrado que la superficie activa es casi en su totalidad externa. Esto significa que prácticamente es un catalizador no poroso. Dada esta situación, podemos suponer con seguridad que los factores  $\eta$  valdrán aproximadamente 1 en nuestro problema. Para disipar cualquier posible duda, también corroboraremos esta suposición con resultados precisos en el apéndice. Por ahora, de aquí en adelante supondremos  $\eta = 1$ , con lo que las ecuaciones de velocidad global tomarán simplemente la forma  $r_j = f(T_s, C_{is})$ , donde las funciones específicas son aquellas dadas por las ecuaciones A-1 y A-3.

#### Método del Intervalo Medio

Para resolver la ecuación E - 14 en cada punto, se cuenta con la temperatura en el bulto  $T_b$  y las concentraciones en el bulto  $C_{ib} = C_{is}$ . El coeficiente  $h$  se podrá calcular a partir de las propiedades del bulto que se evalúan en cada punto;  $a$  es conocido. Las  $r_j$  son funciones conocidas dependientes de  $T_s$  y  $C_{ib}$  ( $C_{is}$ ). Los calores de reacción  $\Delta H_j$  se podrán calcular fácilmente a cualquier temperatura por medio de la ecuación E - 47. Aquí es importante aclarar que, aunque en rigor los  $\Delta H_j$  se deben calcular a la temperatura de la superficie, los calcularemos a la temperatura del bulto del gas. Hacemos esto con el fin de ahorrar tiempo de computación, puesto que la solución de E - 14 debe ser iterativa, y no deseamos incluir en cada iteración el cálculo de los  $\Delta H_j$ , sino tomarlos como un valor conocido a la temperatura  $T_b$ . Es obvio por tanto, que la ecuación E - 14 se puede escribir como una ecuación cuya única incógnita es  $T_s$ . Sin embargo, no es posible poner  $T_s$  en forma explícita; por ello se requiere una solución iterati-

va. El método que emplearemos para resolver esta ecuación es una modificación del método del intervalo medio. Como la solución de esta ecuación es una parte considerable del programa de computadora, es importante hacer una breve descripción del método. Usaremos para ello la ecuación E - 14 a la que será aplicado. Los pasos son los siguientes:

a ) Se define una función error igualando a cero la ecuación , como se muestra:

$$Y = r_1 ( - \Delta H_1 ) + r_2 ( - \Delta H_2 ) + r_3 ( - \Delta H_3 ) - h_a ( T_s - T_b ) = 0$$

b ) Por ser exotérmicas las reacciones , la temperatura en la superficie debe ser mayor que la temperatura en el bulto del gas. Por tanto , la iteración empieza tomando como límite inferior de la solución  $T_s = T_b$  .

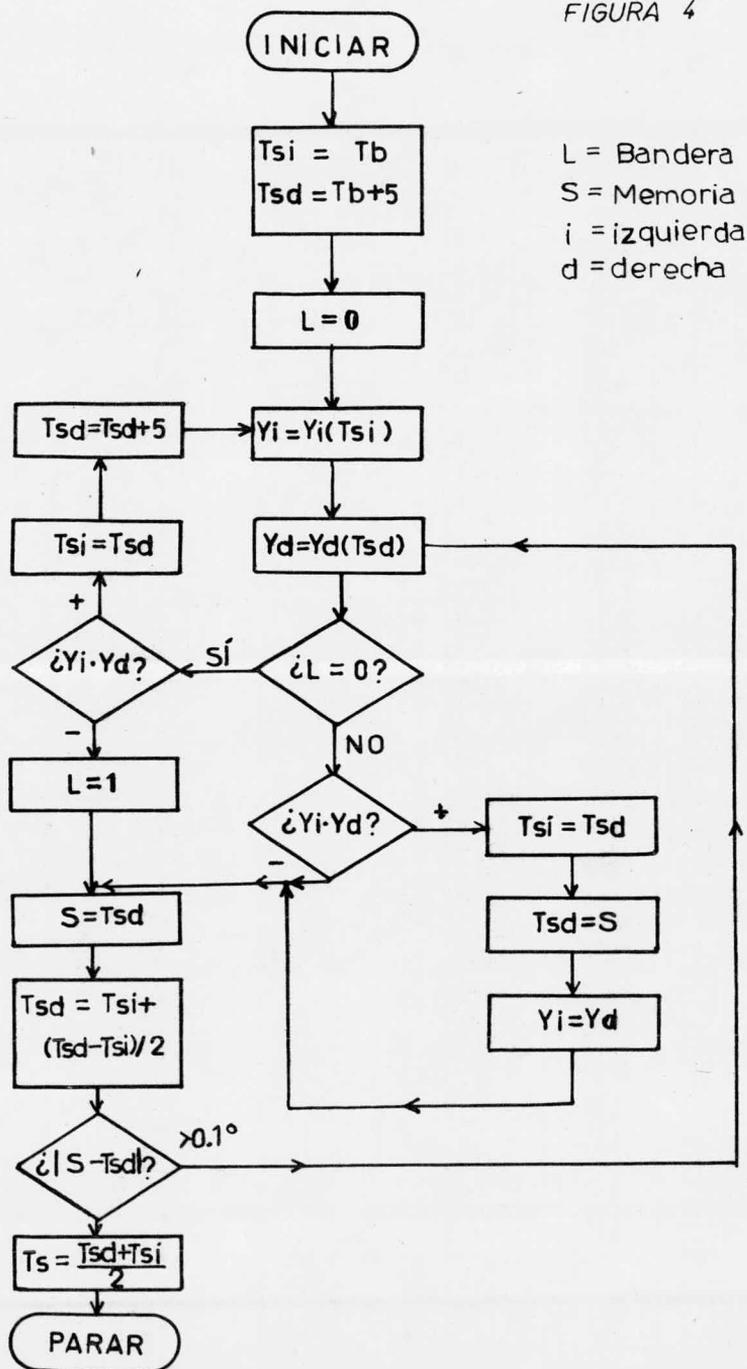
c ) Se define una  $\underline{Y}$  izquierda que se evalúa suponiendo  $T_s = T_b$  y una  $\underline{Y}$  derecha que se calcula haciendo  $T_s = T_b + 5$  . Se comparan los signos de  $\underline{Y}$  izquierda y  $\underline{Y}$  derecha; si son distintos, la solución está en el intervalo entre  $T_b$  y  $T_b + 5$  ; si son iguales, se aumenta  $T_s$  supuesta en 5 grados. Lo mismo se hace cada vez hasta que  $\underline{Y}$  cambia de signo. Cuando esto ocurre, se tiene localizada la solución dentro de un intervalo de 5 grados .

d ) Para afinar la solución se parte el intervalo por la mitad en cada nueva iteración. Por medio del análisis del signo en  $\underline{Y}$  , se tiene el criterio para reducir el intervalo por la derecha o por la izquierda. Se continúa así hasta encerrar la solución en una tolerancia dada, que en nuestro caso será de  $0.1^\circ$  .

Incluimos aquí el diagrama de flujo completo de este método tal como se usa en el programa.

## METODO DEL INTERVALO MEDIO

FIGURA 4



Con la temperatura en la superficie encontrada de esta forma es posible calcular las velocidades de reacción a esa temperatura y evaluar las derivadas de las ecuaciones E - 3 a E - 7 , E - 10 y E-11.

Con esto queda casi completo el modelo matemático del reactor en el estado estacionario. Sólo resta, como punto relacionado con el modelo, el cálculo de las propiedades. Trataremos este punto después de referirnos al modelo del régimen transiente.

### 3 - 1 - 4 RESUMEN DEL MODELO

Es importante sintetizar algunas de las premisas del modelo del estado estacionario utilizadas en este trabajo.

1 - Se emplea un modelo pseudohomogéneo de flujo tapón (esto es, se supone que no hay dispersión axial ni radial ).

2 - Por ser un modelo pseudohomogéneo se requieren velocidades de reacción globales. Para calcular éstas, se supone lo siguiente:

a ) Las concentraciones en la superficie son iguales a las del bulto del gas ( justificación en el apéndice ) .

b ) La temperatura en la superficie es distinta a la del bulto del gas y se evalúa en cada punto.

c ) Se considera al catalizador no poroso, por lo que el factor de efectividad interno se iguala a 1. Esto implica que no hay resistencias a la transferencia de masa y calor internas ( justificación en el apéndice ) .

3 - La integración de las ecuaciones diferenciales de balance de masa y energía

debe ser numérica ; para establecerla se usará el método de Runge-Kutta de 4° orden.

### 3 - 2 Régimen Transiente

#### 3 - 2 - 1 GENERALIDADES

El modelo matemático para el estado no estacionario o régimen transiente, contiene las mismas simplificaciones que el ya descrito para el estado estacionario. La diferencia básica entre ambos , es la inclusión del tiempo como una variable en las ecuaciones de conservación para el reactor. De esta forma , el modelo del régimen transiente estará constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales y no ordinarias. El planteamiento de dicho modelo se ofrece a continuación.

#### 3 - 2 - 2 BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

##### 3 - 2 - 2 - 1 Balance de Materia

En forma semejante al balance de materia desarrollado para el estado estacionario, se toma un elemento cilíndrico de reactor de volumen  $\Delta V$ .

Por el plano z entran :

$$N_i \Big|_z \Delta t A \quad \frac{\text{g mol}}{\text{seg cm}^2} \quad \text{seg cm}^2$$

En  $z + \Delta z$  salen :

$$N_i \Big|_{z + \Delta z} \Delta t A \quad \frac{\text{g mol}}{\text{seg cm}^2} \quad \text{seg cm}^2$$

Se generan :

$$\sum_{j=1}^3 (a_{ij} r_j) \rho_b A \Delta z \Delta t \frac{\text{g mol}}{\text{seg gr}} \quad \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \text{cm}^2 \text{cm seg}$$

El cambio de moles en el elemento de volumen  $\Delta V$  es entonces :

$$A \Delta z \Delta t \left( \frac{N_i}{u} \right) \text{cm}^2 \text{cm} \frac{\text{g mol}}{\text{seg cm}^2} \frac{\text{seg}}{\text{cm}}$$

La ecuación de balance de materia queda como sigue :

$$N_i \Big|_z \Delta t A - N_i \Big|_{z+\Delta z} \Delta t A + \sum_{j=1}^3 (a_{ij} r_j) \rho_b A \Delta z \Delta t = A \Delta z \Delta t \left( \frac{N_i}{u} \right)$$

Si se divide entre  $A \Delta z \Delta t$  y se toma el límite cuando  $\Delta z \rightarrow 0$  y  $\Delta t \rightarrow 0$ , resulta :

$$-\frac{\partial N_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^3 a_{ij} \rho_b r_j = \frac{\partial \left( \frac{N_i}{u} \right)}{\partial t}$$

Desarrollando la derivada de la derecha, queda :

$$-\frac{\partial N_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^3 (a_{ij} r_j) \rho_b = \frac{1}{u} \frac{\partial N_i}{\partial t} - \frac{N_i}{u^2} \frac{\partial u}{\partial t}$$

Por las razones expuestas al realizar el balance de energía, no se comete un error importante considerando la velocidad  $u$  constante en el tiempo. Por ello,  $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$  y la ecuación se reduce a :

$$-u \frac{\partial N_i}{\partial z} + u \rho_b \sum_{j=1}^3 a_{ij} r_j = \frac{\partial N_i}{\partial t} \quad \text{E - 16}$$

Es posible aplicar esta ecuación a cada componente, con lo que obtenemos :

$$-u \frac{\partial N_1}{\partial z} - (r_1 + r_2) u \rho_b = \frac{\partial N_1}{\partial t} \quad \text{E - 17}$$

$$-u \frac{\partial N_2}{\partial z} - \frac{1}{2} (r_1 + 6 r_2 + 5 r_3) u \rho_b = \frac{\partial N_2}{\partial t} \quad \text{E - 18}$$

$$-u \frac{\partial N_3}{\partial z} + (r_1 - r_3) u \rho_b = \frac{\partial N_3}{\partial t} \quad \text{E - 19}$$

$$-u \frac{\partial N_4}{\partial z} + 2 (r_2 + r_3) u \rho_b = \frac{\partial N_4}{\partial t} \quad E - 20$$

$$-u \frac{\partial N_5}{\partial z} + 2 (r_2 + r_3) u \rho_b = \frac{\partial N_5}{\partial t} \quad E - 21$$

$$\frac{\partial N_6}{\partial t} = 0$$

y que tienen como condiciones iniciales :

$$a \quad t = 0 \quad y \quad z \geq 0$$

$$N_i \quad (i = 1, 6) = f(z) \quad E - 22$$

Esta función está dada por la solución de las ecuaciones en el estado estacionario y es la distribución de flujos molares a lo largo del reactor. A  $z = 0$  y  $t \geq 0$ , en el caso más general, las condiciones de frontera son :

$$N_1 = A_1 + B_1 \text{ sen } (\omega_1 t + \phi_1)$$

$$N_2 = A_2 + B_2 \text{ sen } (\omega_2 t + \phi_2)$$

$$N_3 = A_3 + B_3 \text{ sen } (\omega_3 t + \phi_3)$$

$$N_4 = A_4 + B_4 \text{ sen } (\omega_4 t + \phi_4)$$

$$N_5 = A_5 + B_5 \text{ sen } (\omega_5 t + \phi_5)$$

$$N_6 = A_6 + B_6 \text{ sen } (\omega_6 t + \phi_6) \quad E - 23$$

donde :

$A_i$ ,  $B_i$ ,  $\omega_i$  y  $\phi_i$  son constantes.

La forma de estas ecuaciones obedece a que los flujos molares de alimentación son algunas de las variables que nos interesa modificar periódicamente con el tiempo. En el caso de que los flujos molares sean constantes, simplemente las  $B_i$  correspondientes son cero.

## 3 - 2 - 2 - 2 Balance de Energía

Para este balance partimos de la ecuación E - 9 , en la cual incluimos el cambio en cantidad de calor durante el tiempo  $\Delta t$  en el miembro de la derecha :

$$\rho C_p T u \Big|_z A \Delta t - \rho C_p T u \Big|_{z+\Delta z} A \Delta t + \rho_b A \Delta z \Delta t \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j -$$

$$U P \Delta z \Delta t (T - T_f) = \Delta(\rho C_p T) A \Delta z$$

Al dividir entre  $A \Delta z \Delta t$  , tomar el límite cuando  $\Delta z \rightarrow 0$  y  $\Delta t \rightarrow 0$  y simplificar, queda la siguiente ecuación :

$$- \frac{\partial(\rho C_p T u)}{\partial z} + \rho_b \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{rh} = \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t}$$

Considerando constantes  $\rho$ ,  $C_p$  y  $U$  :

$$- \rho C_p u \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_b \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{rh} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

Si se divide entre  $\rho C_p$  , da :

$$- u \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\rho C_p} \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{rh \rho C_p} = \frac{\partial T}{\partial t}$$

E - 24

Esta ecuación tiene como condiciones iniciales :

$$a \quad t = 0 \quad y \quad z \geq 0$$

$$T = f(z)$$

E - 25

También esta función se obtiene por medio de la solución de las ecuaciones en el estado estacionario . Es la distribución de temperaturas en ese estado a lo largo del reactor ;

a  $z = 0$  y  $t \geq 0$  en el caso más general :

$$T = A_7 + B_7 \operatorname{sen} (\omega_7 t + \phi_7)$$

E - 26

De la misma manera que para el estado estacionario , es necesario establecer un balance de energía en el régimen transiente para el fluido de enfriamiento. Las cantidades involucradas en este balance son las mismas que las que intervienen en el estado estacionario, sólo que ahora se debe tomar en cuenta el término de acumulación de calor en el elemento de volumen de envoltente  $\Delta V_e$  durante el tiempo  $\Delta t$  . Este término queda representado como sigue :

$$A_e \Delta z \Delta (\rho_f C_{p_f} T_f)$$

donde :

$A_e$  = sección transversal de flujo del fluido de enfriamiento  $\text{cm}^2$

$\rho_f$  = densidad del fluido de enfriamiento  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Por tanto , la ecuación resultante es la siguiente :

$$\Delta t F C_{p_f} T_f \Big|_z + U P \Delta z \Delta t (T - T_f) N_t - \Delta t F C_{p_f} T_f \Big|_{z + \Delta z} = A_e \Delta z \Delta (\rho_f C_{p_f} T_f) = A_e \Delta z \rho_f C_{p_f} \Delta T_f$$

Si dividimos esta ecuación entre  $\Delta z \Delta t$  , reacomodamos términos y tomamos el

límite cuando  $\Delta z \rightarrow 0$  y  $\Delta t \rightarrow 0$  , obtenemos :

$$- F C_{p_f} \frac{\partial T_f}{\partial z} + U P (T - T_f) N_t = \rho_f C_{p_f} A_e \frac{\partial T_f}{\partial t}$$

Si consideramos que :

$$F = u_f A_e \rho_f$$

donde  $u_f$  = velocidad lineal del fluido de enfriamiento  $\frac{\text{cm}}{\text{seg}}$  ,

y dividimos entre  $A_e \rho_f C_{p_f}$  , la ecuación del balance de energía del régimen transiente para el fluido de enfriamiento resulta finalmente :

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} + u_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{U P}{\rho_f C_{p_f} A_e} (T - T_f) N_t$$

Las condiciones iniciales para esta ecuación , son :

$$a \quad t = 0 \quad y \quad z \geq 0$$

$$T_f = f''(z) \quad E - 28$$

Esta función es la distribución de temperaturas a lo largo del reactor para el fluido frfo ,

$$a \quad z = 0 \quad y \quad t \geq 0$$

$$T_f = \text{cte.} \quad E - 29$$

### 3 - 2 - 3 SOLUCION DE LAS ECUACIONES

El problema de resolver las ecuaciones del estado no estacionario o régimen transiente , consiste en resolver el conjunto de 7 ecuaciones diferenciales parciales ( EDP ) E - 17 a E - 21 , E - 24 y E - 27 , con las condiciones correspondientes. Estas EDP , como sistema, son del tipo hiperbólico y por ello es posible aplicar para su solución un método numérico denominado método de las características.

#### 3 - 2 - 3 - 1 Método de las Características :

Con el objeto de explicar el método y aplicarlo a nuestro problema , tomamos las ecuaciones E - 16 , E - 24 y E - 27 . Conviene escribir las ecuaciones en la siguiente forma :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + u \frac{\partial N_i}{\partial z} = u \sum_{j=1}^3 a_{ij} r_j - \rho_b \quad E - 30$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\rho_b}{\rho C_p} \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{rh \rho C_p} \quad E - 31$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} + u_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{U P}{\rho_f C_{p_f} A_e} (T - T_f) N_t \quad E - 32$$

Dado que  $N_i = N_i(t, z)$ ,  $T = T(t, z)$  y  $T_f = T_f(t, z)$ , las diferenciales totales son :

$$dN_i = \frac{\partial N_i}{\partial t} dt + \frac{\partial N_i}{\partial z} dz \quad E - 33$$

$$dT = \frac{\partial T}{\partial t} dt + \frac{\partial T}{\partial z} dz \quad E - 34$$

$$dT_f = \frac{\partial T_f}{\partial t} dt + \frac{\partial T_f}{\partial z} dz \quad E - 35$$

Tomando por pares E - 30 con E - 33, E - 31 con E - 34 y E - 32 con E - 35, resulta :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + u \frac{\partial N_i}{\partial z} = u \sum_{j=1}^3 a_{ij} r_j \rho_b \quad E - 36$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} dt + \frac{\partial N_i}{\partial z} dz = dN_i$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\rho_b}{\rho C_p} \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U(T - T_f)}{rh \rho C_p}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} dt + \frac{\partial T}{\partial z} dz = dT \quad E - 37$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} + u_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{U P}{\rho_f C_{p_f} A_e} (T - T_f) N_t \quad E - 38$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} dt + \frac{\partial T_f}{\partial z} dz = dT_f$$

Los pares de ecuaciones E - 36, E - 37 y E - 38 se pueden considerar como ecuaciones simultáneas cuyas incógnitas son :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t}, \quad \frac{\partial N_i}{\partial z}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t}, \quad \frac{\partial T}{\partial z} \quad y$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t}, \quad \frac{\partial T_f}{\partial z} \quad \text{respectivamente}$$

Efectuando el determinante de cada par e igualando a cero , tenemos para los dos primeros pares :

$$\begin{vmatrix} 1 & u \\ dt & dz \end{vmatrix} = dz - u dt = 0 ; \text{ o bien } \frac{dz}{dt} = u_f$$

E - 39

y para el par de ecuaciones E - 38 se tiene :

$$\begin{vmatrix} 1 & u_f \\ dt & dz \end{vmatrix} = dz - u_f dt = 0 ; \text{ o bien } \frac{dz}{dt} = u$$

E - 40

Las ecuaciones E - 39 y E - 40 se denominan curvas características. Sustituyendo la ecuación E - 39 en las ecuaciones E - 33 y E - 34 y la ecuación E - 40 en la E - 35 , obtenemos lo siguiente :

$$dN_i = \left( \frac{\partial N_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial z} u \right) dt$$

E - 41

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial z} u \right) dt$$

E - 42

$$dT_f = \left( \frac{\partial T_f}{\partial t} + \frac{\partial T_f}{\partial z} u_f \right) dt$$

E - 43

Nótese que los términos entre paréntesis de E - 41 , E - 42 y E - 43 son iguales a los miembros izquierdos de E - 30 , E - 31 y E - 32 respectivamente.

Por tanto, podemos obtener :

$$dN_i = u \sum_{j=1}^3 ( \alpha_{ij} r_j \rho_b ) dt$$

$$dT = \left( \frac{\rho_b}{\rho Cp} \sum_{j=1}^3 r_j (- \Delta H r)_j - \frac{U ( T - T_f )}{rh \rho Cp} \right) dt$$

$$dT_f = \left( \frac{UP}{\rho_f C_{p_f} A_e} ( T - T_f ) N_t \right) dt$$

o bien :

$$\frac{dN_i}{dt} = u \sum_{j=1}^3 (a_{ij} r_j \rho_b) \quad E - 44$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\rho_b}{\rho C_p} \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U (T - T_f)}{r h \rho C_p} \quad E - 45$$

$$\frac{dT_f}{dt} = \frac{UP}{\rho_f C_{p_f} A_e} (T - T_f) N_t \quad E - 46$$

De esta manera, el sistema original de ecuaciones diferenciales parciales se puede sustituir por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que incluyen las ecuaciones de las curvas características. Con el objeto de resolver las ecuaciones por este método, requerimos de un diagrama de  $z$  contra  $t$ , en el cual graficamos familias de curvas características :

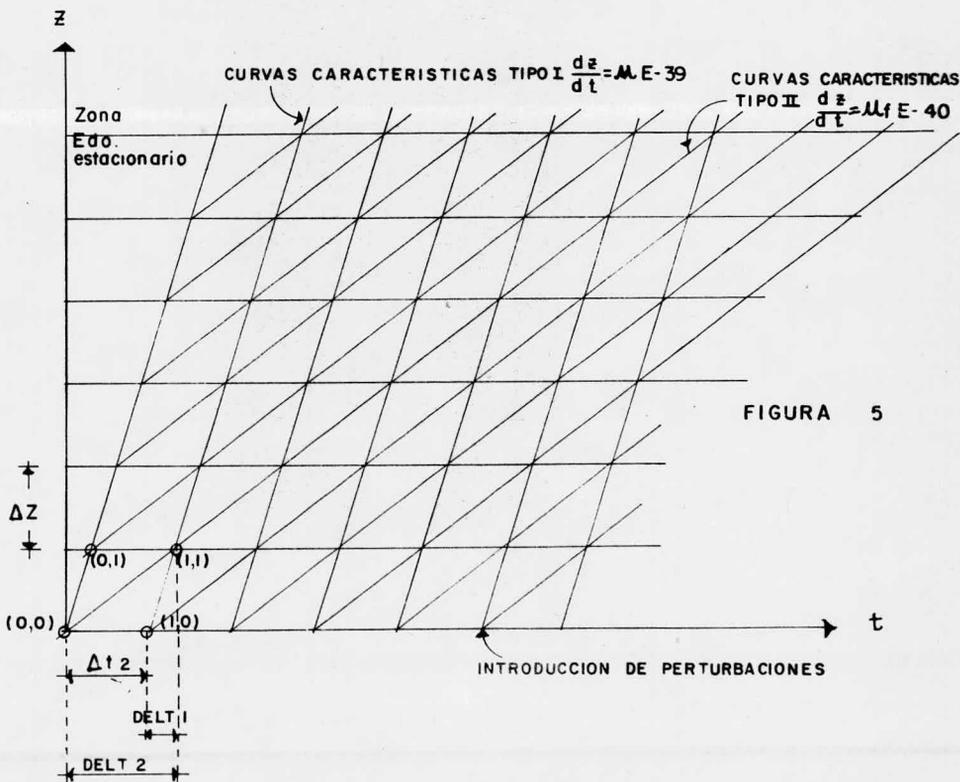


FIGURA 5

A lo largo del eje vertical  $z$  son válidas las condiciones dadas por las ecuaciones E - 22 , E - 25 y E - 28 . A lo largo del eje horizontal  $t$  valen las condiciones dadas por las ecuaciones E - 23 , E - 26 y E - 29 . Estas se convierten en condiciones iniciales para la integración de las ecuaciones diferenciales ordinarias E - 44 a E - 46 . Estas ecuaciones se resuelven a través de las trayectorias dadas por las curvas características , específicamente se calculan en los puntos de cruce de las ecuaciones características E - 39 y E - 40 . Para evaluar las variables dependientes en un punto cualquiera, sólo es necesario conocer los valores de esas variables en los dos puntos que le anteceden . Así, por ejemplo, las temperaturas y los flujos molares en el punto ( 1,1 ) se pueden evaluar a partir de las condiciones conocidas en los puntos ( 1,0 ) y ( 0,0 ) ( ver figura 5 ). De esta manera se puede llenar la malla y conocer las condiciones a la salida del reactor como función del tiempo .

El método numérico que se aplica en este caso es el de Euler modificado . Este método tiene el mismo fundamento que el método de Runge Kutta anteriormente explicado, pero es menos preciso que aquél . Sin embargo , aquí resulta más conveniente puesto que es más fácil de aplicar y su menor precisión se puede compensar por medio del uso de incrementos más pequeños . El conjunto final de ecuaciones diferenciales ordinarias que se resolverán a lo largo de las trayectorias descritas por las ecuaciones características se da a continuación :

$$\frac{dN_1}{dt} = - u \rho_b ( r_1 + r_2 )$$

$$\frac{dN_2}{dt} = - \frac{u \rho_b}{2} ( r_1 + 6r_2 + 5r_3 )$$

$$\frac{dN_3}{dt} = u \rho_b (r_1 - r_3)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = 2 u \rho_b (r_2 + r_3)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = 2 u \rho_b (r_2 + r_3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\rho_b}{\rho C_p} \sum_{j=1}^3 r_j (-\Delta H_r)_j - \frac{U (T - T_f)}{rh \rho C_p}$$

$$\frac{dT_f}{dt} = \frac{U P}{\rho_f C_{p_f} A_e} (T - T_f) N_t$$

### 3 - 3 Cálculo de Propiedades

Antes de pasar a la elaboración de diagramas de flujo para el programa de computadora, debemos establecer como se efectuará el cálculo de propiedades . Este punto es importante , puesto que gran parte de la precisión en la solución numérica depende de una buena evaluación de las propiedades . Además, una subrutina del programa corresponde al cálculo de propiedades .

#### 3 - 3 - 1 CAPACIDAD CALORIFICA

Los calores específicos serán evaluados para cada componente como una función de la temperatura, a partir de fórmulas polinomiales del tipo :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Los parámetros a, b, c y d se han tomado de los datos de K.A. Kobe y colaboradores que aparecen en la tabla C (referencia 11) . El error al evaluar los calores específicos en esta forma es , en todos los casos , menor de 3,5% .

Puesto que se requiere un C<sub>p</sub> promedio en el balance de energía, será necesario calcular tal C<sub>p</sub> como un promedio basado en las fracciones molares x<sub>i</sub> de cada

componente . Así :

$$\overline{C_p} = \sum_{i=1}^6 x_i C_{p_i}$$

### 3 - 3 - 2 CALORES DE REACCION

Debido a que los calores de reacción son una función de la temperatura, será indispensable calcular éstos punto por punto. Aquí haremos uso de la ecuación :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p \, dT \quad E - 47$$

en la que  $\Delta C_p$  es la diferencia de capacidades caloríficas molares entre reactivos y productos,  $\Delta H_{T_0}$  es el calor de reacción calculado a una temperatura base  $T_0$  y  $\Delta H_T$  es el calor de reacción a la temperatura  $T$ . Los  $\Delta H_{T_0}$  se evaluarán a  $T_0 = 298^\circ \text{K}$  tomando como base los calores de formación que aparecen en la tabla 1-1 de la referencia 20.

### 3 - 3 - 3 CALCULO DE VISCOSIDADES Y CONDUCTIVIDADES TERMICAS

La evaluación de viscosidades y conductividades térmicas individuales se hará a partir de la teoría del potencial de Lennard Jones. La viscosidad para un solo componente está dada por la ecuación de Chapman Enskog :

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad E - 48$$

donde :

$\mu$  = viscosidad en poises

$T$  = temperatura en  $^\circ \text{K}$

$M$  = peso molecular

$\sigma, \epsilon$  = constantes en la función de energía potencial de Lennard Jones.

$\Omega_{\mu}$  = integral de colisión para viscosidades, función de  $\frac{K_s T}{\epsilon}$

(  $K_s$  = constante de Boltzmann )

Aquí es conveniente aclarar que la relación funcional entre  $\frac{K_s T}{\epsilon}$  y  $\Omega_{\mu}$  se presenta en forma de tabla o gráfica en la bibliografía consultada ( referencia 9 ). Para poder introducir esta función a un programa de computadora, fue preciso efectuar un ajuste por mínimos cuadrados, para lo cual se tomaron 13 puntos de la curva y se usó una función del tipo :

$$\Omega_{\mu} = A \left[ \log \left( \frac{K_s T}{\epsilon} \right) \right]^3 + B \left[ \log \left( \frac{K_s T}{\epsilon} \right) \right]^2 + C \log \left( \frac{K_s T}{\epsilon} \right) + D \quad E - 49$$

Los parámetros A, B, C y D obtenidos así y que dan una desviación máxima de 10% y una desviación promedio de aproximadamente 4%, son :

$$A = -0.21315209$$

$$C = -1.6744785$$

$$B = 1.0249554$$

$$D = 1.6124526$$

La conductividad térmica para un componente se obtiene por ( referencia 2 ) :

$$k = \left( C_p + \frac{5}{4} \frac{R}{M} \right) \mu \quad E - 50$$

donde :

$$k = \text{conductividad térmica} \quad \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C seg cm}}$$

$$C_p = \text{capacidad calorífica} \quad \frac{\text{cal}}{\text{gr } ^{\circ}\text{C}}$$

$$R = \text{constante universal de los gases} = 1.987 \quad \frac{\text{cal}}{\text{g mol } ^{\circ}\text{K}}$$

$$M = \text{peso molecular} \quad \frac{\text{gr}}{\text{g mol}}$$

Una vez calculadas las viscosidades y conductividades térmicas individuales de todos los componentes por medio de las ecuaciones E - 48 y E - 50, se

debe emplear otra correlación para obtener las propiedades de la mezcla a partir de las individuales. Para realizar ésto, se aplican las siguientes ecuaciones ( referencia 2 ):

$$\mu_{\text{mezcla}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}} \quad \text{E-51}$$

donde:

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

x = fracción mol.

$\mu_i$  = viscosidad individual

M = peso molecular

Para conductividad térmica:

Se aplican las mismas ecuaciones, intercambiando solamente las "  $\mu$  " por " k ".

La estimación de las propiedades de transporte por medio de la teoría del potencial de Lennard Jones sólo es aplicable a compuestos no polares. En este trabajo se aplica la misma teoría a todos los componentes, incluyendo al agua y al óxido de etileno que son polares, sin embargo, no se introduce un error importante debido a que la simulación se efectúa a una presión de 1 atmósfera a la cual no se presentan desviaciones considerables provocadas por la polaridad. Para aplicar las ecuaciones involucradas con las propiedades de transporte se requiere obtener los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  para cada componente. Para componentes no polares dichos valores se hallan reportados en tablas; para los componentes polares es necesario estimarlos. Las correlaciones que

se usan aquí para esta estimación son ( referencia 9 ) :

$$\frac{\epsilon}{K_{sb}} = 1.15 \quad T_b$$

$$\sigma = 1.17 \quad (V_b)^{1/3}$$

$T_b$  y  $V_b$  son temperatura normal de ebullición en °K y volumen molar en el punto de ebullición en  $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ , respectivamente. Los datos empleados en es te par de ecuaciones se obtuvieron de la tabla D-7 de la referencia 9.

Por lo que respecta a los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  para los demás componentes ( nitrógeno, oxígeno, etileno y bióxido de carbono ), se extrajeron de la referencia 20.

### 3-3-3 CALCULO DE PARAMETROS DE TRANSFERENCIA

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor  $h$ , se recurrirá a la siguiente correlación:

$$h = C_p G \text{ Jh } (\text{Pr})^{-2/3}$$

donde:

$$h = \text{coeficiente de transferencia de calor de la superficie del catalizador al bulto de gas} \quad \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{K} \quad \text{cm}^2 \quad \text{seg}}$$

$$C_p = \text{capacidad calorífica de la mezcla} \quad \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{K} \quad \text{cm}^2 \quad \text{mol}}$$

$$G = \text{masa velocidad total} \quad \frac{\text{g} \quad \text{mol}}{\text{seg} \quad \text{cm}^2}$$

$$\text{Pr} = \text{número de Prandtl} \quad \frac{C_p \mu}{k}$$

$$\text{Jh} = \text{número adimensional función del número de Reynolds}$$

$J_h$  se obtendrá por medio de la ecuación ( referencia 18 ):

$$J_h = 1.15 (\text{Re})^{-1/2}$$

$$\text{Re} = \text{número de Reynolds} = \frac{D_p G}{\mu} \text{ PMM}$$

$D_p$  = diámetro de partícula

$$\text{PMM} = \text{peso molecular medio} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i}{n}$$

### 3-4 Diagramas de Flujo

Como ya expresamos, los diagramas de flujo de los programas de computadora vienen a ser una recopilación y culminación de lo expuesto en este captulo. Presentaremos dos diagramas básicos, uno para el estado estacionario y otro para el régimen transiente, los cuales tienen algunas subrutinas en común o muy parecidas.

#### 3-4-1 ESTADO ESTACIONARIO

Se compone de:

- a Programa principal
- b Subrutina Runge.- Aplicación del método Runge Kutta de 4° orden.
- c Subrutina Deri.- Cálculo de las derivadas necesarias para el Runge Kutta. Incluye el método del intervalo medio
- d Subrutina Propie.- Cálculo de Propiedades

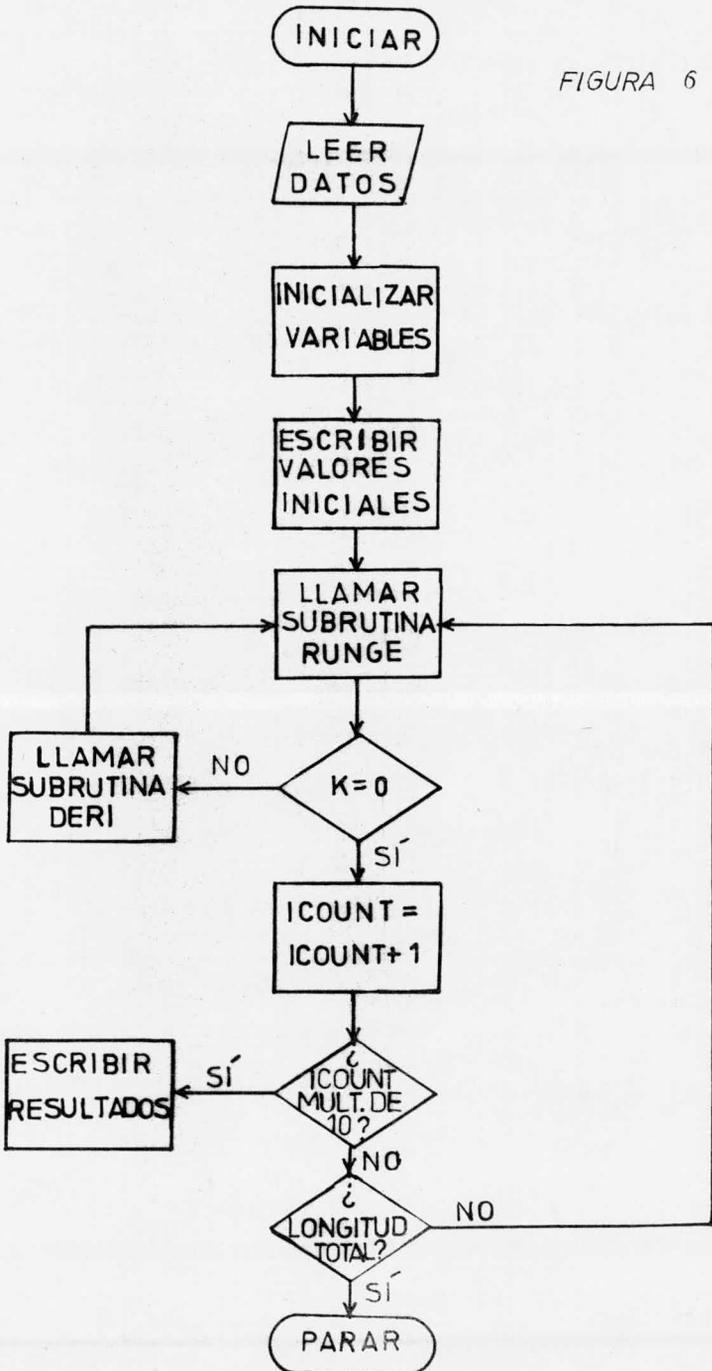
#### 3-4-2 REGIMEN TRANSIENTE

Está formado por las siguientes partes:

- a Programa principal
- b Subrutina Euler. Aplicación del método de Euler
- c Subrutina Deri. Calcula las derivadas que serán usadas por el método de Euler
- d Subrutina Propie
- e Subrutina Grafic. Grafica los resultados para tenerlos en forma más objetiva y clara.

PROGRAMA PRINCIPAL  
ESTADO ESTACIONARIO

FIGURA 6



## PROGRAMA PRINCIPAL

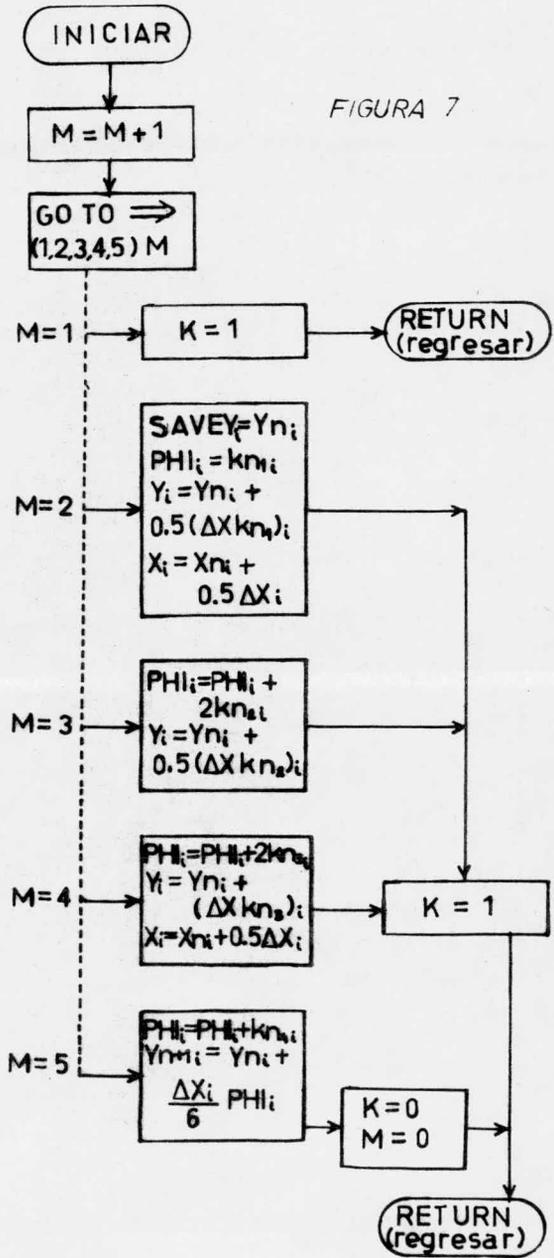
## ESTADO ESTACIONARIO

K - es una variable que indica cada vez que se terminó un intervalo. Cuando esto ocurre,  $K = 0$ . Si  $K \neq 0$ , se calculan derivadas.

ICOUNT es un contador del número de intervalos.

SUBROUTINA RUNGE

FIGURA 7



## SUBROUTINA RUNGE

M es una variable cuyo valor indica qué rama del siguiente bloque se debe seguir.

El subíndice "i" indica que se está aplicando a cada una de las ecuaciones del sistema E-3 a E-7 y E-10, E-11

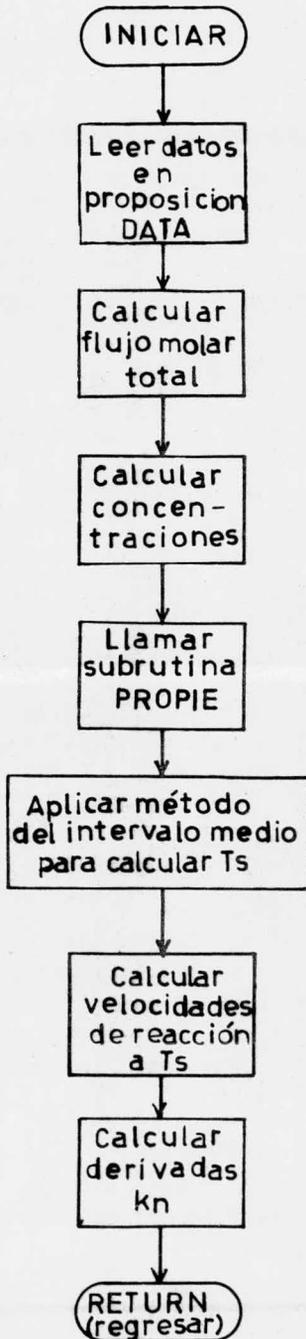
SAVEY guarda el valor de Yn en cada intervalo (E-12)

PHI suma  $kn_1 + 2 kn_2 + 2 kn_3 + kn_4$

conforme obtiene cada término.

Aunque el método se está aplicando a las ecuaciones E-3 a E-7 y E-10, E-11, la notación está generalizada por medio de las ecuaciones E-12 y E-13

FIGURA 8



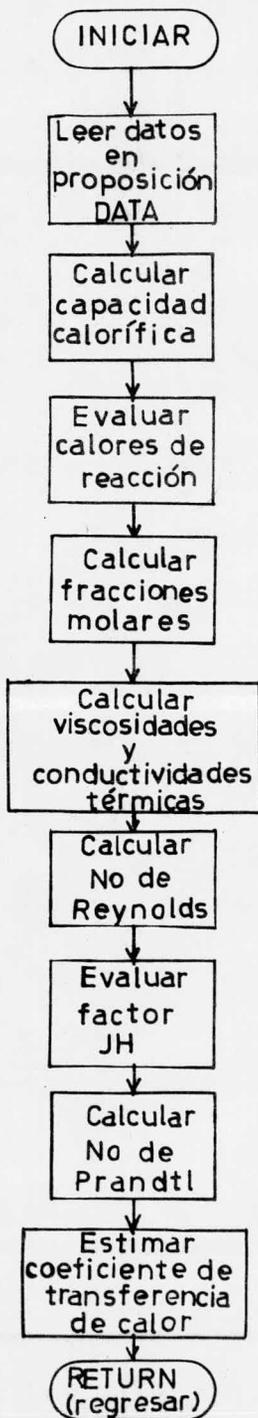
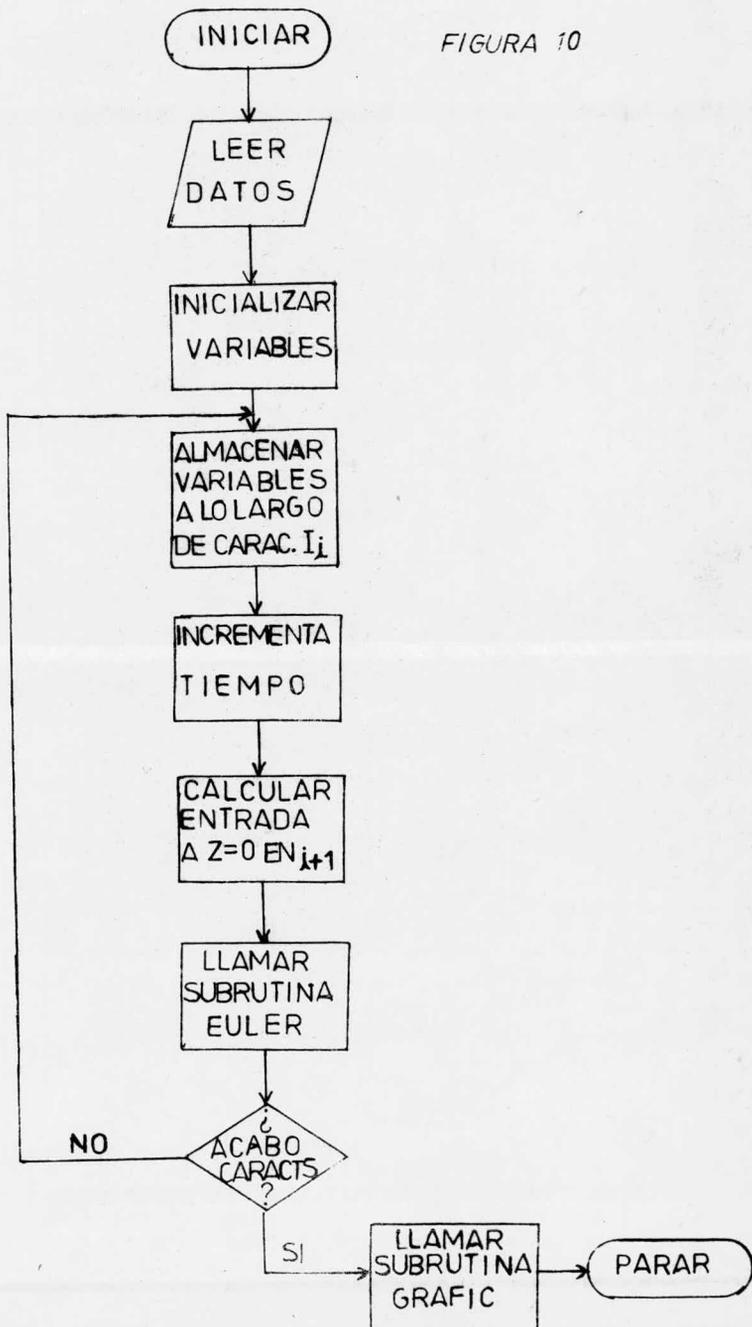


FIGURA 9

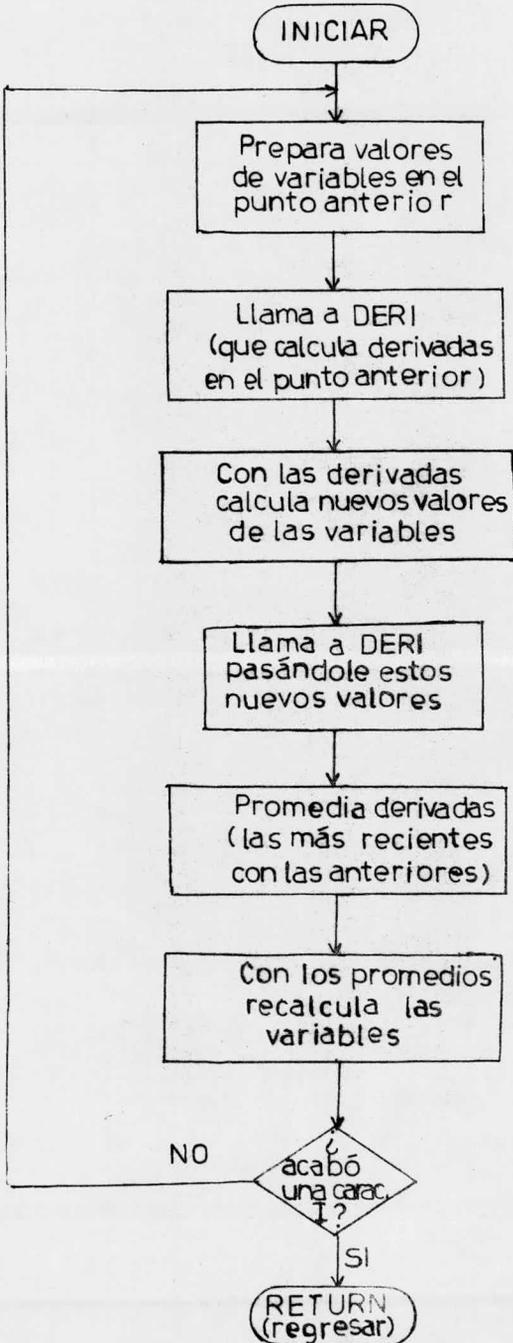
PROGRAMA PRINCIPAL  
REGIMEN TRANSIENTE

FIGURA 10



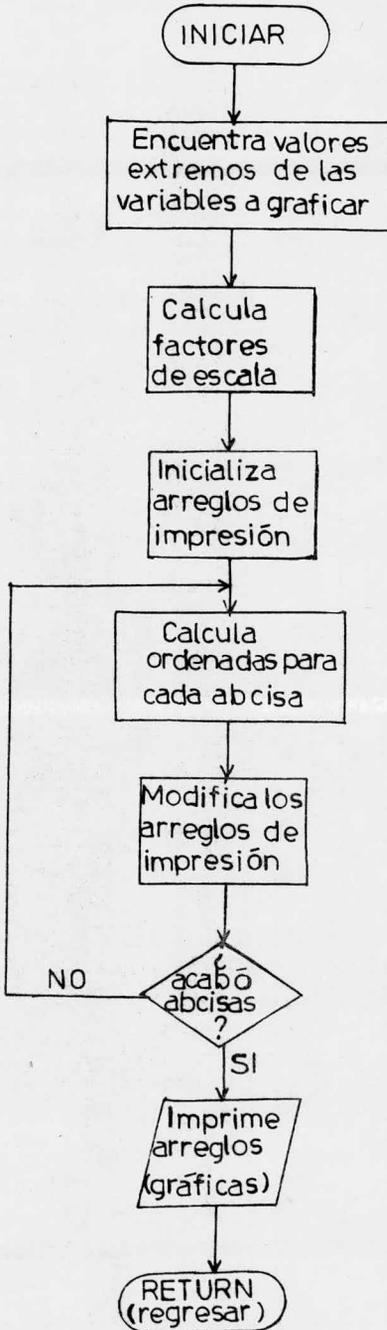
SUBROUTINA EULER

FIGURA 11



SUBROUTINA GRAFIC

FIGURA 12



#### 4 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las variables en la corriente de alimentación que se seleccionaron para su estudio fueron la temperatura y el flujo, como ya se especificó.

De esta manera, se hicieron tres corridas del programa que simula el régimen transiente variando por separado cada una de las variables enunciadas y varián<sup>do</sup>las conjuntamente.

La forma de las variaciones introducidas en las condiciones de alimentación fue periódica, de acuerdo a una onda sinusoidal, alrededor de su valor en el estado estacionario, es decir; para la o las condiciones de alimentación sujetas a variaciones periódicas, su valor en el tiempo  $t$  está dado por:

$$F_o(t) = F_o(0) + A \sin(\omega t) \quad I-1$$

Para observar la influencia de estas variaciones sobre el comportamiento del reactor, se obtuvieron para cada corrida tres tipos de gráficas, a saber:

- Conversión a la salida contra tiempo
- Producción de óxido de etileno contra tiempo
- Selectividad global hacia óxido de etileno contra tiempo.

En seguida se especifican los valores que se asignaron a las variables de entrada, así como los criterios que se emplearon para tal asignación, luego se presentan y se discuten los resultados.

#### 4-1 Asignación de valores a las variables de entrada

Los programas de simulación del comportamiento del estado estacionario y del régimen transiente, permiten que se les alimenten como datos un conjunto de variables que determinará los resultados. Entre más variables quedan como datos no fijos, la simulación es más flexible y permite probar un mayor número de condiciones. Los criterios que delinearon la asignación de valor a las variables fueron los siguientes, en orden descendente de prioridad:

- 1 Ajustar los datos de tal manera que los métodos numéricos aplicados produjeran resultados confiables, con un tiempo de procesamiento limitado y sin introducir dificultades extras en la aplicación de tales métodos.
- 2 Reproducir en lo posible las dimensiones y las condiciones de operación de los reactores reales de PEMEX.

Así, para el estado estacionario se introdujeron como datos los siguientes valores de entrada:

Masa velocidad total	=	0.00333 $\frac{\text{gr. mol}}{\text{seg. cm}^2}$
Masa velocidad corriente de enfriamiento	=	211 740 $\frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$
Fracción mol de etileno	=	0.11
Fracción mol de oxígeno	=	0.06
Fracción mol de óxido de etileno	=	0.00

Fracción mol de bióxido de carbono	=	0.07
Fracción mol de agua	=	0.003
Fracción mol de nitrógeno	=	0.757
Temperatura de la corriente de reacción	=	543 ° K
Temperatura del mobiltherm (enfriamiento)	=	513 ° K
Coefficiente de transferencia de calor	=	$50 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ \text{F}}$
Presión	=	1 atm
Longitud del reactor	=	50 cm
Diámetro de los tubos	=	2.54 cm

Todos los datos anteriores, con excepción de la longitud del reactor, la masa velocidad total y la presión, reproducen valores reales del reactor de PEMEX. En cuanto a la longitud, no se tomó el dato real de 750 cm aproximadamente, ya que esto implicaba un tiempo de procesamiento demasiado grande al simular el régimen transiente. Para compensar ésto, se redujo la masa velocidad real - de  $0.05 \frac{\text{gr mol}}{\text{seg. cm}^2}$  ( $10287 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$ ) en forma proporcional hasta 0.0033  $\frac{\text{gr mol}}{\text{seg. cm}^2}$  ( $686 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$ ). Haciendo esta reducción en masa velocidad y longitud, la conversión y demás variables de salida permanecen prácticamente sin alterarse. Por lo que respecta a la presión, el reactor real opera a 15 atm. Sin embargo, la cinética que se empleó para la simulación se determinó a una presión de 1 atm; de ahí que se haya introducido este valor.

El coeficiente de transferencia de calor se calculó como un valor promedio a partir de un balance de calor con las temperaturas y las cantidades de calor del reactor real.

Para el régimen transiente se dieron los siguientes valores de entrada:

Fracciones molares	Igual	que las específicas para el estado estacionario.
Temperatura del mobiltherm (enfriamiento)	=	513 ° K
Coeficiente de transferencia de calor U	=	50 $\frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$
Presión	=	1 atm
Temperatura del mobiltherm (enfriamiento)	=	513 ° K
Longitud del reactor	=	50 cm
Diámetro de los tubos	=	2.54 cm

Cuando se varió la temperatura, la ecuación I-1 tomó la siguiente forma:

$$T(t) = 543 \text{ } ^\circ\text{K} + 10 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ sen } (\omega t)$$

Esto implica que la amplitud de las oscilaciones fue de 10 °K con lo que la temperatura varió entre 533 y 553°K. El valor elegido para la frecuencia de las oscilaciones ( $\omega$ ) requiere una explicación más amplia. Como se puede observar en la figura 5, se tienen dos tipos de curvas características. A las descritas por la ecuación E-39 les llamaremos curvas características tipo I, a las dadas por la ecuación E-40, las denotaremos por curvas características tipo II. La

primera curva característica de tipo I ( que representa el límite del estado estacionario, es decir, a la izquierda de ella las perturbaciones introducidas no tienen efecto aún ), se cruza con curvas características del tipo II a intervalos que dependen del espaciamiento  $\Delta z$  que se da para la integración de las curvas del tipo I. Dado que  $\Delta z$  queda fijado como un máximo permisible por la precisión del método numérico y el tiempo de procesamiento límite, esto fija también el espaciamiento de las características de tipo II y por lo tanto el  $\Delta t$  con que se introducirán las variaciones a lo largo del eje  $t$  con  $z = 0$ . Una vez que está fijo el  $\Delta t$ , esto determina cuantas curvas de tipo I se pueden integrar sin exceder un límite razonable de tiempo de procesamiento.

Mediante pruebas, se concluyó que se podían integrar hasta 25 curvas con un  $\Delta z$  máximo de 1 cm. Para poder apreciar variaciones cíclicas suficientes con un máximo de 25 curvas, se pensó que serían convenientes ocho características de tipo I para un ciclo completo ( desde  $\omega t = 0^\circ$  hasta  $\omega t = 360^\circ$  ), lo cual permite simular tres ciclos completos. Esto fija el valor de  $\omega$  de la siguiente manera:

Si se recorre un ciclo en ocho intervalos de tiempo, cada intervalo debe permitir recorrer  $\frac{\pi}{4}$  radianes. En la figura 5, se aprecia que este ángulo se debe recorrer en un tiempo dado por  $\Delta t_2$ . Este intervalo se puede calcular como:

$$\Delta t_2 = \text{DEL T2} - \text{DEL T1}$$

$$\text{donde } \text{DEL T1} = \frac{\Delta z}{u} = \frac{1 \text{ cm}}{150.33 \text{ cm/seg}} = 0.00665 \text{ seg}$$

$$\text{y } \text{DEL T2} = \frac{\Delta z}{u_f} = \frac{1 \text{ cm}}{33.356 \text{ cm/seg}} = 0.02997 \text{ seg}$$

$$\text{de donde } \omega = \frac{\pi}{4 (\text{DEL T2} - \text{DEL T1})}$$

$$\text{lo cual da un valor de: } 33.6 \text{ seg}^{-1}$$

Aunque este valor resulta demasiado pequeño para ser práctico, es aceptable teóricamente.

Por otro lado, cuando se varió el flujo molar total, éste se calculó por medio de la ecuación:

$$N(t) = 0.00333 \frac{\text{gr mol}}{\text{seg. cm}^2} + 0.000666 \frac{\text{gr mol}}{\text{seg cm}^2} (\omega t)$$

Con  $\omega$  asumiendo el mismo valor que ya se especificó para las variaciones de temperatura. Nótese que el valor máximo de la amplitud de las oscilaciones fue 20 % más alto que el promedio y el mínimo 20 % más bajo.

#### 4.2. Presentación de Resultados

Los resultados obtenidos se muestran en el apéndice en forma de tablas y de gráficas.

Para el estado estacionario se reportan, en función de longitud, perfiles de las

siguientes cantidades:

Temperatura de mezcla reaccionante

Temperatura de fluido frío

Conversión =  $\frac{\text{moles de } C_2H_4 \text{ que reaccionaron}}{\text{moles de } C_2H_4 \text{ alimentadas}}$

Rendimientos de  $C_2H_4O$  =  $\frac{\text{moles de } C_2H_4O \text{ producidas}}{\text{moles de } C_2H_4 \text{ alimentadas}}$

Estos resultados se encuentran en la gráfica 1 y en la tabla 3 del apéndice.

Para el régimen transiente se reportan gráficas y tablas de valores (apendice B) de variables a la salida del reactor en función del tiempo. Las variables reportadas son:

Conversión

Selectividad de  $C_2H_4O$  =  $\frac{\text{Rendimiento de } C_2H_4O}{\text{Conversión}}$

Producción de  $C_2H_4O$

Los resultados están distribuidos de la siguiente manera:

a) Con variaciones de temperatura exclusivamente:

Conversión: Gráfica 2 y Tabla 4

Selectividad de  $C_2H_4O$ : Gráfica 3 y Tabla 5

Producción de  $C_2H_4O$ : Gráfica 4 y tabla 6

Temperatura de salida: Tabla 7

b) Con variaciones de flujo exclusivamente:

Conversión : Gráfica 5 y tabla 8

Selectividad de  $C_2H_4O$  = Gráfica 6 y tabla 9

Producción de  $C_2H_4O$  = Gráfica 7 y tabla 10

Temperatura de salida = Tabla 11

c) Con variaciones de flujo y temperatura simultáneamente:

Conversión : Gráfica 8 y tabla 12

Selectividad de  $C_2H_4O$  = Gráfica 9 y tabla 13

Producción de  $C_2H_4O$  = Gráfica 10 y tabla 14

Temperaturas de salida = Tabla 15

#### 4.3 Discusión de Resultados y Conclusiones

Es importante tener en cuenta que los resultados obtenidos deben considerarse más como resultados cualitativos que como indicadores del comportamiento real que presentaría el reactor si se introdujeran en él las condiciones simuladas en este trabajo. Este hecho se explica en virtud de las simplificaciones introducidas en el modelo y de la incertidumbre en el valor de algunos parámetros, principalmente de las ecuaciones de velocidad de reacción.

En las gráficas 2 a 10 se pueden hacer las siguientes observaciones:

1. La conversión total de etileno es más sensible a la temperatura de alimentación ( $T_0$ ) que al flujo de alimentación ( $Q_0$ ) (gráficas 2 y 5).

2. La selectividad de  $C_2H_4O$  para el caso de variar  $T_o$  prácticamente se mantiene constante. Las variaciones son menores a 1% ( gráfica 3 ).
3. La selectividad de  $C_2H_4O$  varía en  $\pm 9\%$  para el caso de variar  $Q_o$  ( gráfica 6 ).
4. Considerando los 2 puntos anteriores y dado que las variaciones que se introdujeron en la temperatura fueron proporcionalmente bastante menores que las de flujo, la selectividad también resulta más sensible a  $T_o$  que a  $Q_o$ .
5. La producción promedio de  $C_2H_4O$  disminuye ligeramente en todos los casos. Esta disminución es del mismo orden en los tres casos considerados ( gráficas 4 , 7 y 10 ).
6. Los efectos de variar  $Q_o$  y  $T_o$  en forma simultánea se anulan parcialmente de tal modo que las oscilaciones a la salida del reactor para este caso están en un valor intermedio de los casos individuales.
7. En general, el modelo predice que el reactor se estabiliza rápidamente.

Es importante aclarar que cuando se varió el flujo, la conversión y la selectividad se calcularon de la siguiente manera:

Conversión de  $C_2H_4 =$  moles de  $C_2H_4$  alimentadas al introducir

la perturbación - moles de  $C_2H_4$  que salieron con la perturbación/  
moles alimentadas al introducir la perturbación.

Selectividad de  $C_2H_4O$  = moles de  $C_2H_4O$  que se produjeron al salir  
la perturbación / Conversión de  $C_2H_4$

Estas definiciones son justificables ya que por el tipo de modelo que se seleccionó ( flujo pistón), la respuesta del reactor sigue muy cercanamente la forma de las perturbaciones a la entrada y es posible asociar cada onda en la salida con una perturbación correspondiente en la entrada. Las deformaciones en las respuestas del reactor se deben a los efectos difusionales externos. Por otro lado, las definiciones anteriores explican las aparentes discontinuidades iniciales de la gráfica cuando se varió el flujo.

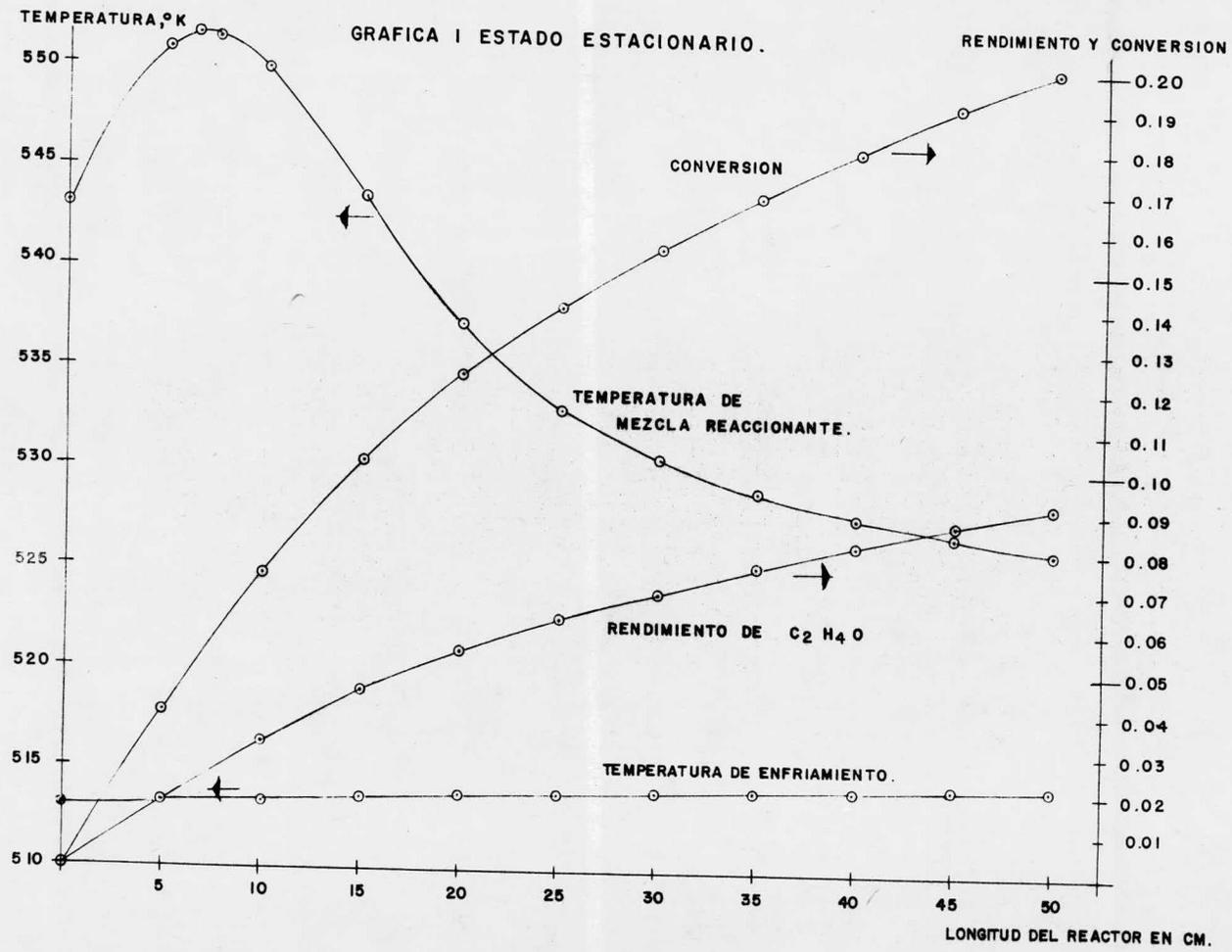
Una simplificación importante del modelo empleado, es el hecho de no haber considerado que en el estado no estacionario la concentración de las especies adsorbidas en el catalizador no es constante sino que varía respecto al tiempo. Sin embargo; la carencia de datos de velocidades de adsorción impidió introducir este fenómeno en el modelo.

Finalmente, podemos establecer las siguientes conclusiones:

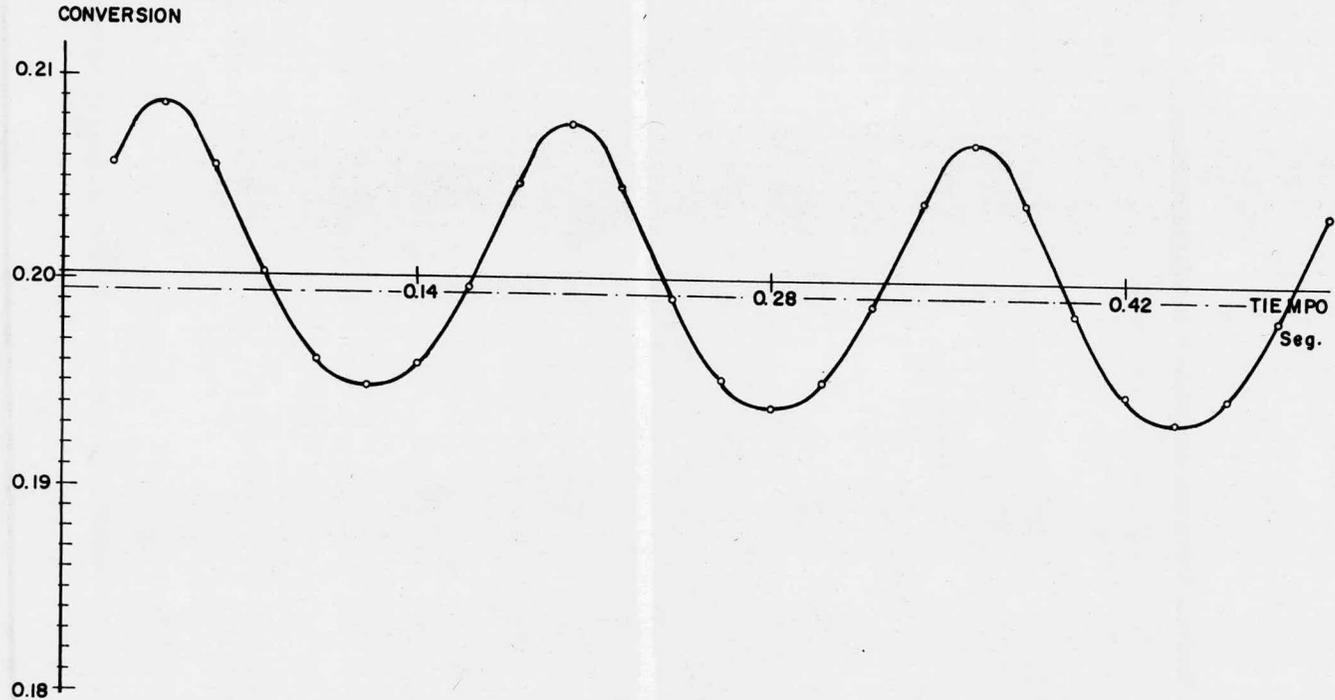
- Resulta lógico que las variaciones en  $T_0$  sean más importantes que las variaciones en  $Q_0$  debido a la dependencia exponencial de las constantes de velocidad de reacción con la temperatura.

- De acuerdo al modelo empleado en este trabajo, no existe ninguna mejora en el comportamiento del reactor en cuanto a producción de  $C_2H_4O$  por el hecho de introducir perturbaciones periódicas en la alimentación. Por el contrario, hay un descenso, aunque dudosamente significativo, en la producción de  $C_2H_4O$ .
- Se recomienda el uso de modelos matemáticos más complejos que incluyan dispersión radial y variación de concentración de especies adsorbidas con el tiempo (previa estimación de los parámetros necesarios), para una simulación más real del comportamiento del reactor al introducir este tipo de perturbaciones e inclusive estudiar el efecto de otras variables del sistema.

GRAFICA I ESTADO ESTACIONARIO.

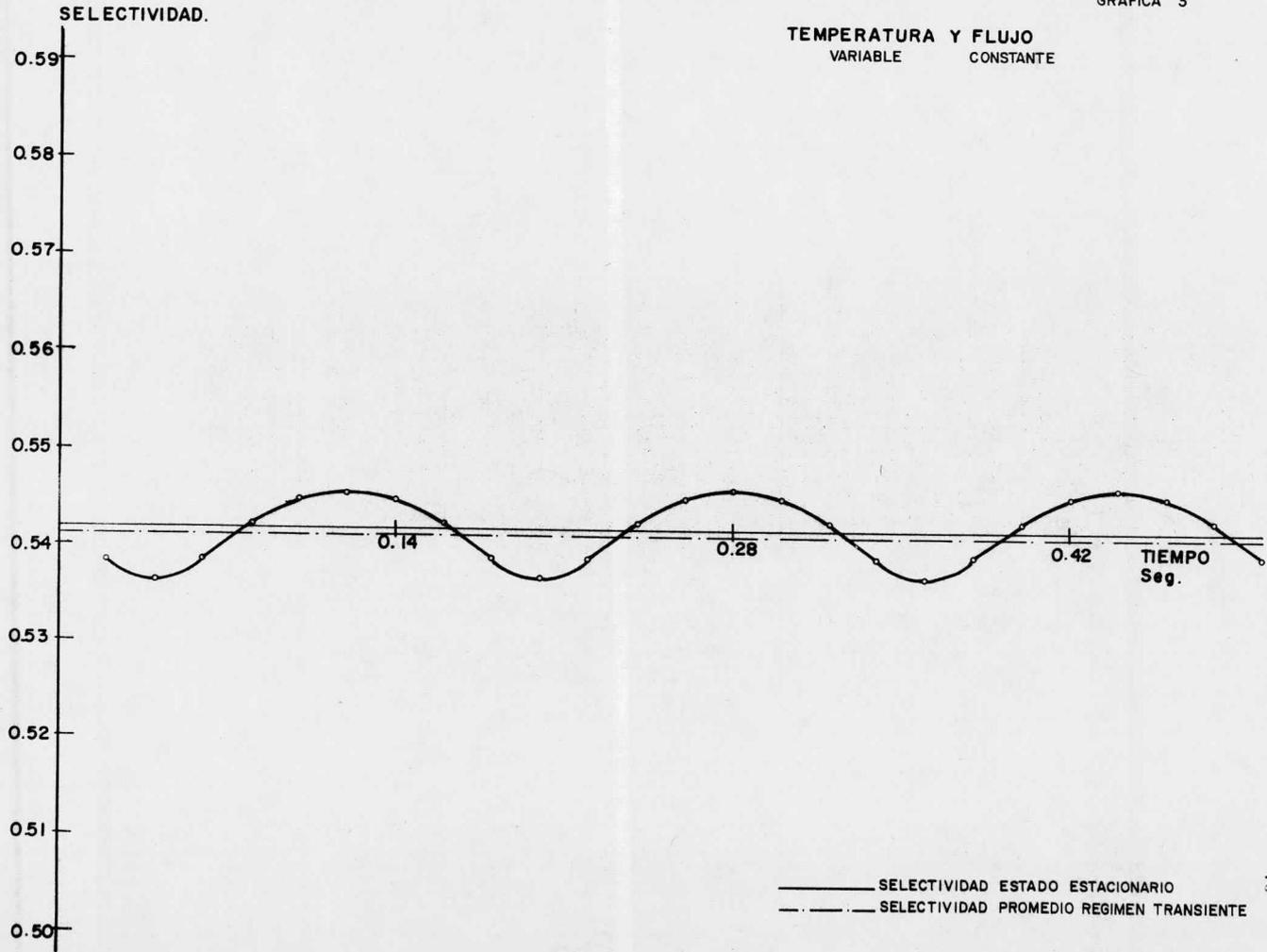


TEMPERATURA Y FLUJO  
 VARIABLE                      CONSTANTE



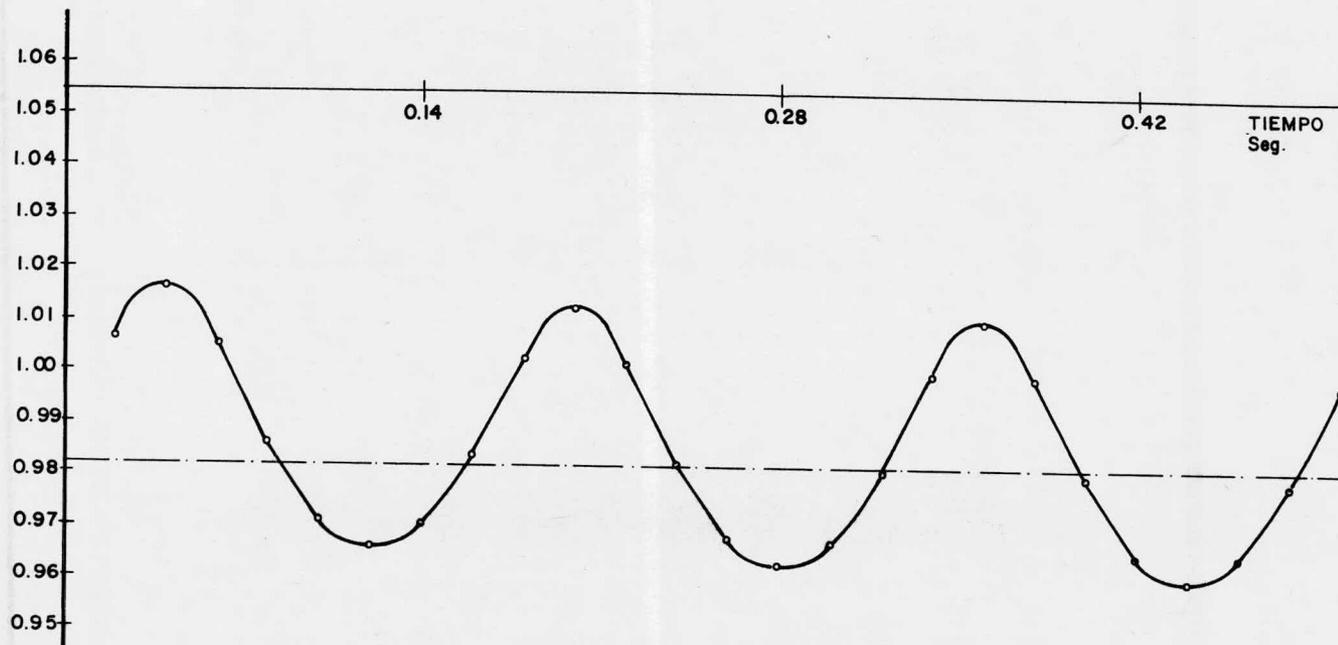
———— CONVERSION ESTADO ESTACIONARIO  
 - - - - - CONVERSION PROMEDIO REGIMEN TRANSIENTE

TEMPERATURA Y FLUJO  
 VARIABLE                      CONSTANTE



TEMPERATURA Y FLUJO  
 VARIABLE      CONSTANTE

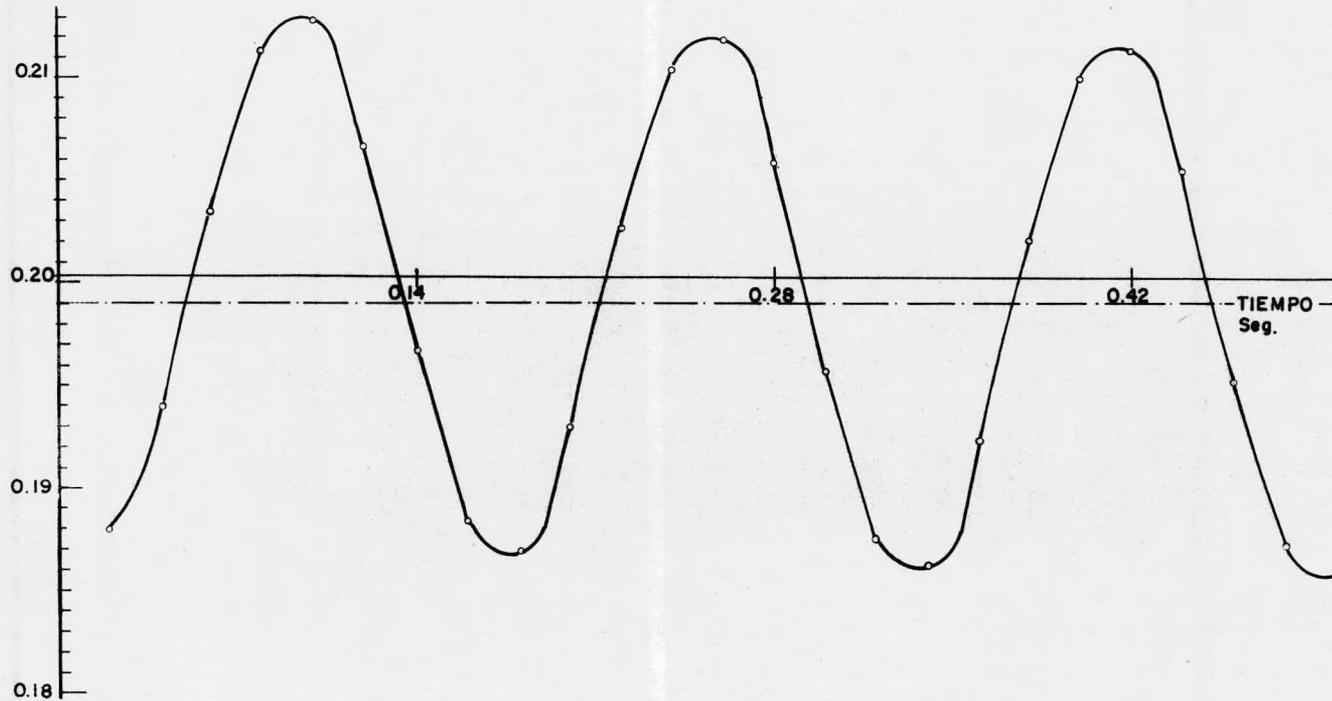
PRODUCCION C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O  
 Ton./dia



———— PRODUCCION ESTADO ESTACIONARIO  
 - - - - - PRODUCCION PROMEDIO REGIMEN TRANSIENTE

TEMPERATURA Y FLUJO  
CONSTANTE VARIABLE

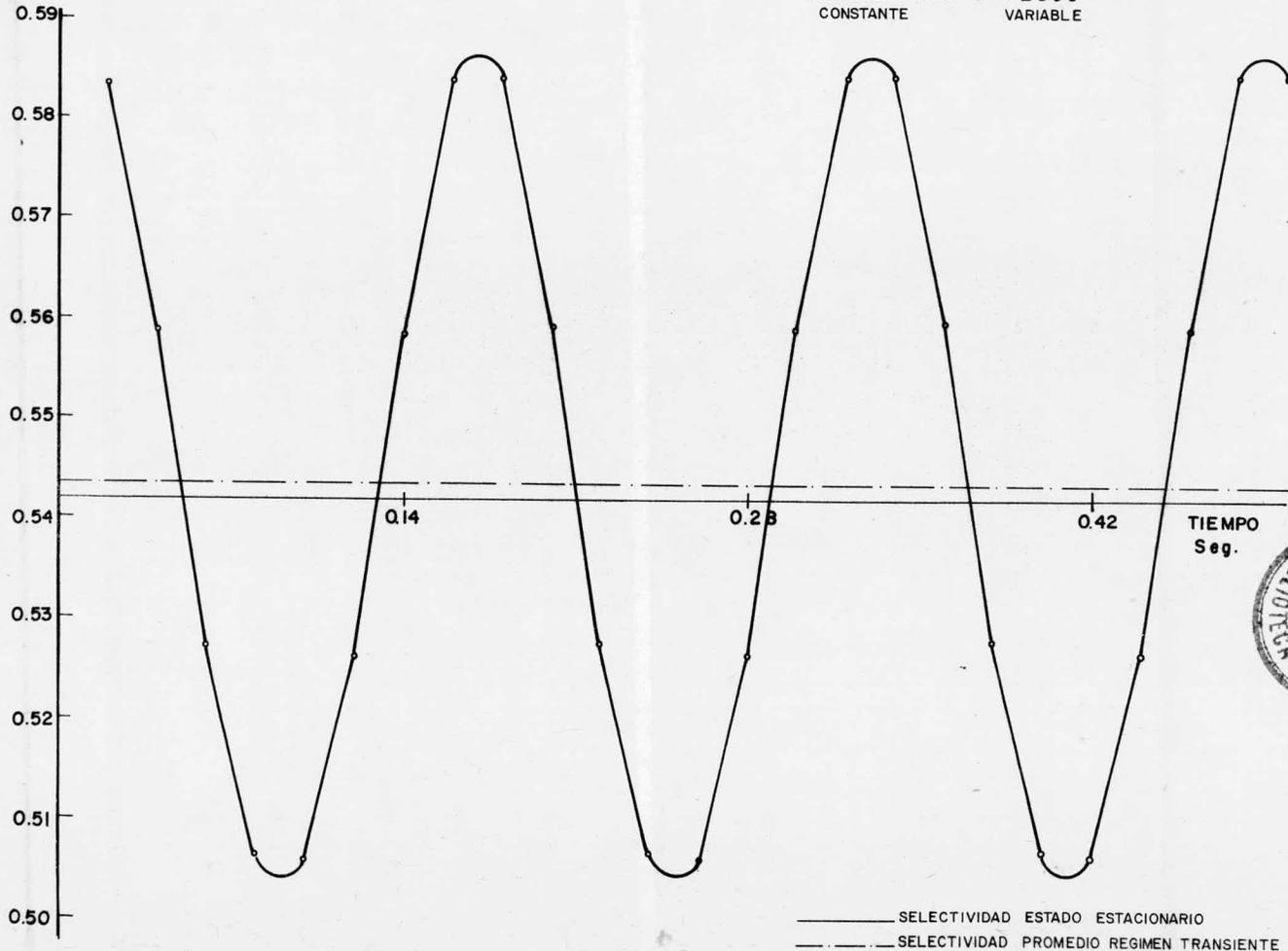
CONVERSION



———— CONVERSION ESTADO ESTACIONARIO  
 - - - - - CONVERSION PROMEDIO REGIMEN TRANSIENTE

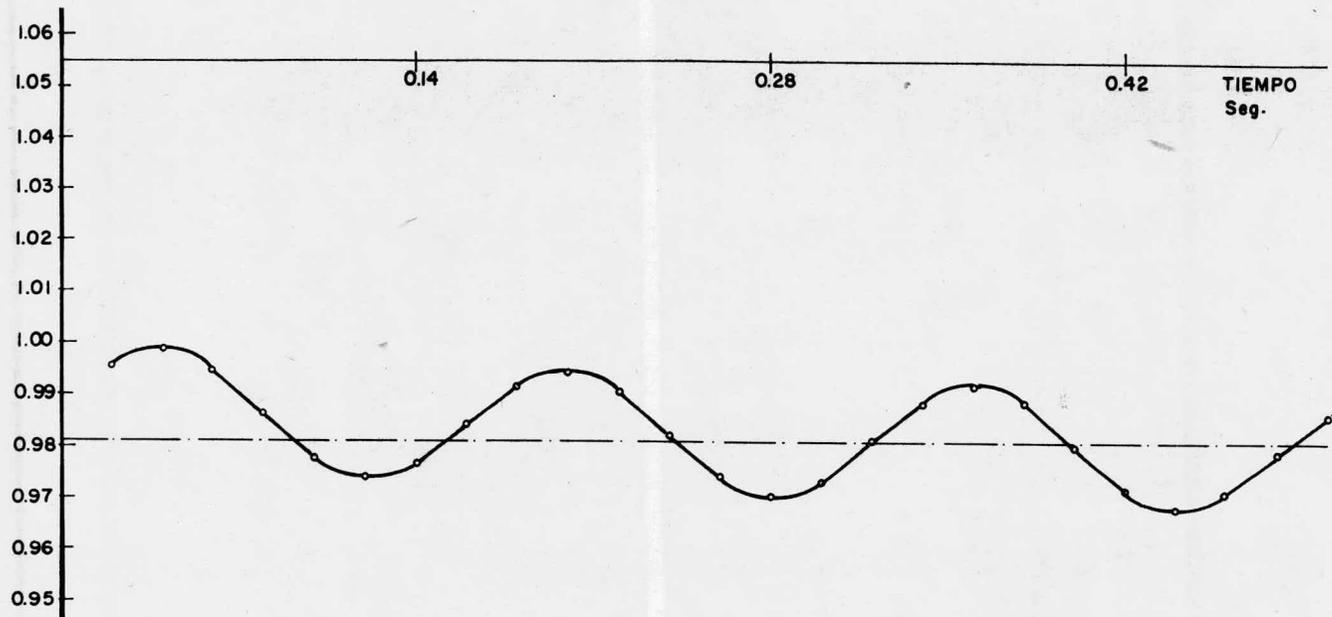
SELECTIVIDAD

TEMPERATURA Y FLUJO  
CONSTANTE VARIABLE



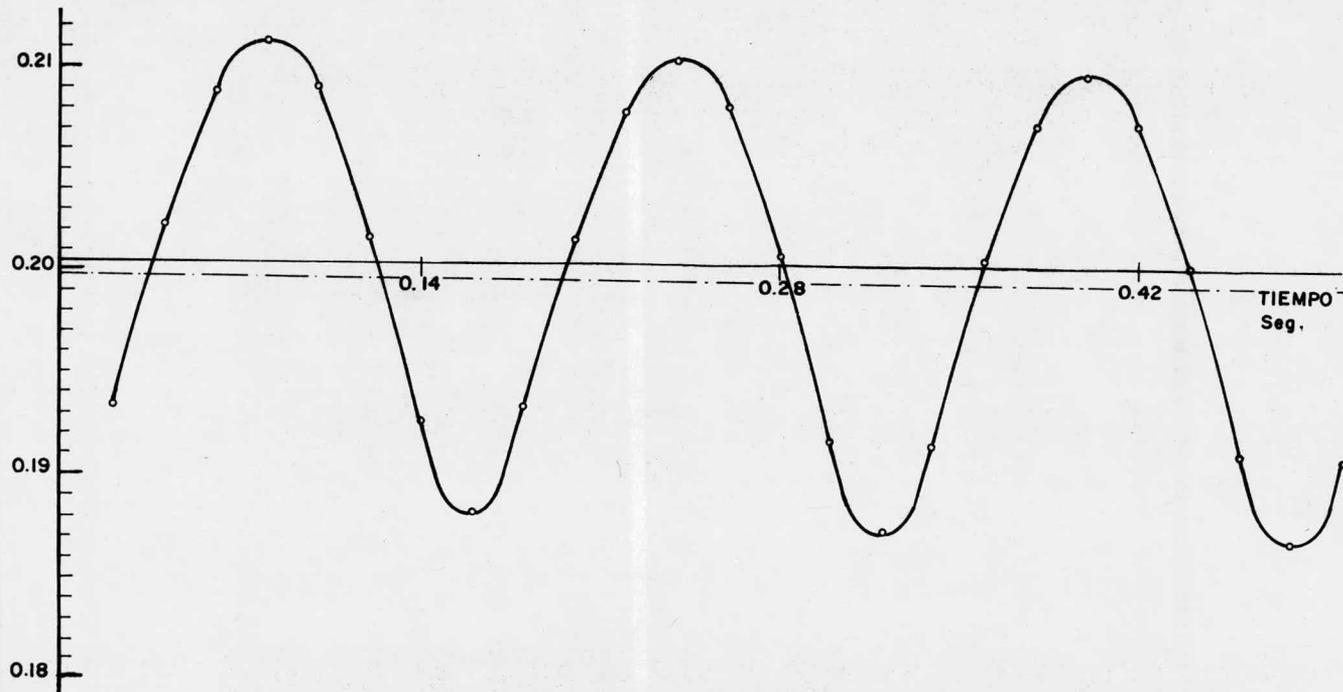
TEMPERATURA Y FLUJO  
CONSTANTE VARIABLE

PRODUCCION C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O  
Ton/dia.



———— PRODUCCION ESTADO ESTACIONARIO  
 - - - - - PRODUCCION PROMEDIO REGIMEN TRANSIENTE

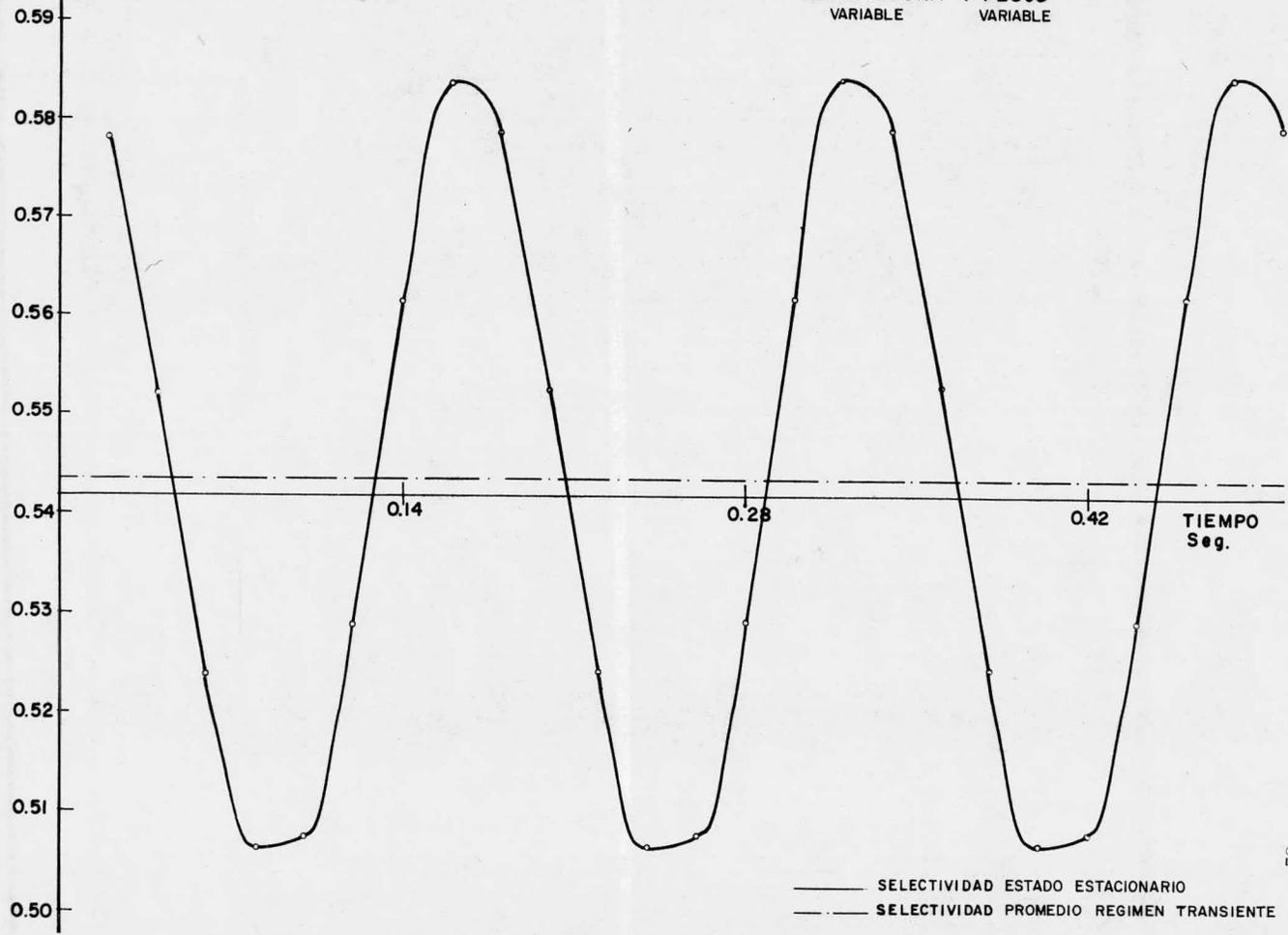
CONVERSION

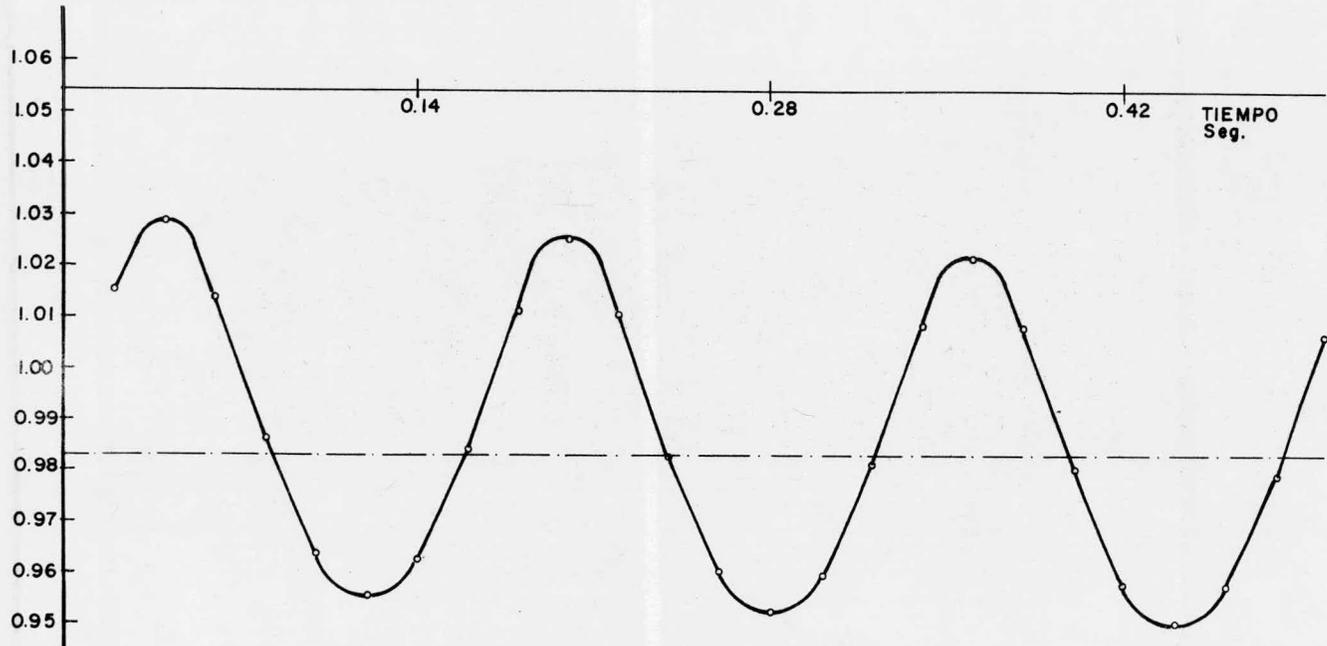


— CONVERSION ESTADO ESTACIONARIO  
- - - CONVERSION PROMEDIO REGIMEN TRANSIENTE

SELECTIVIDAD

TEMPERATURA Y FLUJO  
VARIABLE VARIABLE



TEMPERATURA Y FLUJO  
VARIABLE VARIABLEPRODUCCION  $C_2H_4O$   
Ton/día

—— PRODUCCION ESTADO ESTACIONARIO  
- - - - PRODUCCION PROMEDIO REGIMEN TRANSIENTE

## APENDICE A

### A-1 Evaluación del error por despreciar gradientes externos de concentración.

Las ecuaciones de transferencia de masa para los reactivos, considerando sólo las dos primeras reacciones ( ver ecuaciones A-1 y A-2 ) son:

Para etileno:

$$kg \ a \ ( P_b C_2H_4 - P_s C_2H_4 ) = r_1 ( Ts, P_s i ) + r_2 ( Ts, P_s i ) \quad O-1$$

Para oxígeno:

$$kg \ a \ ( P_b O_2 - P_s O_2 ) = \frac{1}{2} \ ( r_1 ( Ts, P_s i ) + 6 \ r_2 ( Ts, P_s i ) ) \quad O-2$$

donde:

kg = coeficiente de transferencia de masa

a = área externa del catalizador

Pb = presión en el bulto del gas

Ps = presión en la superficie del gas

i = reactivos ( O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> )

r<sub>1</sub> y r<sub>2</sub> = velocidades de reacción ( ver ecuaciones A-1 y A-2 )

La ecuación simplificada de transferencia de calor ( ecuación E-14 ) es:

$$r_1 ( - \Delta H_1 ) + r_2 ( - \Delta H_2 ) = h_a \ ( Ts - Tb ) \quad O-3$$

Los valores calculados de los parámetros ( referencia 20) fueron al principio de reactor los siguientes:

Difusividades:

$$\text{De etileno en aire} \quad 0.11907 \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

$$\text{De oxígeno en aire} \quad 0.1498 \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

$$\text{Número de Reynolds} \quad 166$$

$$J_D (\text{ masa , referencia } ) \quad 0.11$$

$$J_H (\text{ calor, referencia } ) \quad 0.16$$

Números de Schmidt:

$$Sc_{C_2H_4} \quad 3.546$$

$$Sc_{O_2} \quad 2.819$$

$$\text{Número de Prandtl} \quad 0.679$$

Coefficientes de transferencia de masa:

$$k_g C_2H_4 = 6.95 \quad \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

$$k_g O_2 = 8.10 \quad \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

Coefficiente de transferencia de calor:

$$h = 0.00505 \quad \frac{\text{cal}}{\text{seg cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones O-1 a O-3, tenemos:

$$P_s C_2H_4 = 0.1071 \quad \text{atm}$$

$$P_s \text{ O}_2 = 0.0561 \text{ atm}$$

$$T_s = 556.36 \text{ }^\circ\text{K}$$

Las velocidades de reacción evaluadas con presiones y temperatura en la superficie son:

$$r_1 = 2.60 \times 10^{-6} \frac{\text{g mol C}_2\text{H}_4}{\text{hr gr}}$$

$$r_2 = 1.93 \times 10^{-6} \frac{\text{g mol C}_2\text{H}_4}{\text{hr gr}}$$

Las velocidades de reacción evaluadas con presiones en el bulto y temperatura en la superficie, son:

$$r_1 = 2.71 \times 10^{-6} \frac{\text{g mol C}_2\text{H}_4}{\text{hr gr}}$$

$$r_2 = 1.99 \times 10^{-6} \frac{\text{g mol C}_2\text{H}_4}{\text{hr gr}}$$

$$\text{El error es: } r_i = \frac{r_i (T_s, P_s) - r_i (T_s, P_b)}{r_i (T_s, P_s)} \times 100$$

Por tanto los errores son:

$$\text{Para } r_1 \quad 4.23 \%$$

$$\text{Para } r_2 \quad 3.11 \%$$

Considerando que este cálculo es el inicio del reactor, donde las velocidades son altas, el error introducido es pequeño y se puede despreciar.

A-2 Justificación de suponer despreciables los gradientes internos de masa y calor:

Cálculo de números de Biot:

$$\text{Biot masa} = \frac{k_g r_s}{D_e}$$

$$\text{Biot calor} = \frac{h r_s}{\lambda}$$

donde:

$$k_g = \text{coeficiente de transferencia de masa de etileno} = 6.95 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

$$r_s = \text{radio de la partícula de catalizador} = 0.238 \text{ cm}$$

$$D_e = \text{difusividad efectiva, estimada como } 0.08 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

$$\lambda = \text{conductividad térmica efectiva, estimada como } 0.0016 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ seg } ^\circ\text{C}}$$

Por lo que:

$$\text{Biot masa} = 20.68$$

$$\text{Biot calor} = 0.75$$

Ya que Biot masa  $\gg$  Biot calor y puesto que éste es pequeño, podemos suponer que los fenómenos de transferencia de calor internos son despreciables frente a los fenómenos de transferencia de masa internos.

Para evaluar estos últimos, recurrimos al criterio de Weisz ( isotérmico ).

$$\frac{r_s^2 k_1 \rho b}{D_e} < 1 \quad \rightarrow \quad \eta \approx 1$$

$$\text{donde } k_1 = \frac{r_i R T_s}{P C_2 H_4}$$

$$\text{y con } \rho_b = 1.25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ queda lo siguiente}$$

$$\text{De } > 8.345 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \rightarrow \eta \approx 1$$

Puesto que los valores en el rango de la difusividad efectiva deben ser mayores que el número a comparar, podemos asegurar que  $\eta \approx 1$  para el caso isotérmico y puesto que los fenómenos internos de transferencia de calor son menos importantes que los de transferencia de masa, se justifica la simplificación realizada en la simulación aún en el caso no isotérmico.

TABLA 1  
 TABLA DEL CONSUMO DE OXIDO DE ETILENO EN MEXICO  
 DATOS ESTADISTICOS ESTIMADOS O RECOPIADOS EN 1975 .

	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
Consumo	28033	45538	56461	70228	85180	99575	118064	132529	150662	171498
Producción total	15000	28000	28000	28000	108000	118000	128000	128000	128000	198000
Déficit	13033	17538	28461	42228	-	-	-	4529	22662	-
Excedente	-	-	-	-	22820	18425	9936	-	-	26502

Todas las cantidades en toneladas

Se supone aquí que el incremento promedio anual de la demanda es de 28.5 %.

TABLA 2 CINÉTICAS DE OXIDACION DE ETILENO  
SOBRE CATALIZADORES DE PLATA

<u>Reacción</u>	<u>Ecuación de velocidad de reacción</u>	<u>Energía de Activación k cal/mol</u>
Oxidación de etileno a óxido de etileno	$-\frac{d C_2H_4}{dt} = k_1 C_2H_4^{0.45} O_2^{0.55}$	16
Formación de CO <sub>2</sub> a partir de etileno	$\frac{d CO_2}{dt} = k_2 C_2H_4^{0.3} O_2^{1.1}$	16
Oxidación de óxido de etileno	$\frac{d C_2H_4O}{dt} = O_2^2 \text{ ads}$	20
Oxidación de óxido de etileno	$\frac{d C_2H_4O}{dt} = k_2 C_2H_4 O_2$	17-19
Oxidación de etileno a óxido de etileno	$-\frac{d C_2H_4}{dt} = k C_2H_4^{0.3} O_2^{0.7}$	19
Oxidación de etileno	$-\frac{d C_2H_4}{dt} O_2$	-
Oxidación de óxido de etileno	$\frac{d C_2H_4O}{dt} O_2$	-
Oxidación de etileno	$-\frac{d C_2H_4}{dt} = \frac{k_1 C_2H_4}{C_2H_4O + k CO_2}$	15 ( C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O ) 19 ( CO <sub>2</sub> )

Para más datos consultar la referencia 16.

TABLA 3 RESULTADOS DEL ESTADO ESTACIONARIO

Longitud del reactor en cm.	Temperatura de la mezcla reaccionante en °K	Temperatura de enfriamiento en °K	Conversión	Rendimiento de $C_2H_4O$
0	543.00	513.00	0.0000	0.0000
2	547.35	513.07	0.0151	0.0087
4	550.13	513.14	0.0305	0.0176
6	551.38	513.22	0.0457	0.0262
8	551.21	513.30	0.0602	0.0343
10	549.82	513.38	0.0736	0.0418
12	547.56	513.45	0.0857	0.0485
14	544.87	513.52	0.0966	0.0545
16	542.09	513.58	0.1064	0.0598
18	539.50	513.64	0.1151	0.0645
20	537.22	513.69	0.1230	0.0688
22	535.27	513.73	0.1303	0.0727
24	533.67	513.78	0.1370	0.0763
26	532.37	513.82	0.1433	0.0796
28	531.31	513.85	0.1493	0.0827
30	530.45	513.89	0.1549	0.0857
32	529.72	513.92	0.1603	0.0885
34	529.11	513.95	0.1654	0.0911
36	528.56	513.98	0.1704	0.0936
38	528.07	514.01	0.1751	0.0960
40	527.64	514.04	0.1797	0.0984
42	527.25	514.07	0.1841	0.1006
44	526.91	514.10	0.1884	0.1027
46	526.59	514.12	0.1925	0.1047
48	526.29	514.15	0.1965	0.1067
50	526.01	514.17	0.2004	0.1086

TABLA 4      CONVERSION DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR  
AL VARIAR TEMPERATURA DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Conversión de $C_2H_4$
0.000	0.2059
0.023	0.2086
0.047	0.2056
0.070	0.2002
0.093	0.1963
0.117	0.1949
0.140	0.1960
0.163	0.1997
0.187	0.2049
0.210	0.2077
0.233	0.2047
0.257	0.1994
0.280	0.1955
0.303	0.1941
0.326	0.1953
0.350	0.1990
0.373	0.2043
0.396	0.2072
0.420	0.2041
0.443	0.1987
0.466	0.1948
0.490	0.1935
0.513	0.1947
0.536	0.1985
0.560	0.2038

TABLA 5      SELECTIVIDAD GLOBAL DE OXIDO DE ETILENO A LA  
SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR LA TEMPERATURA  
DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Selectividad global
0.000	0.5382
0.023	0.5363
0.047	0.5384
0.070	0.5421
0.093	0.5447
0.117	0.5455
0.140	0.5448
0.163	0.5423
0.187	0.5387
0.210	0.5367
0.233	0.5388
0.257	0.5425
0.280	0.5451
0.303	0.5459
0.326	0.5452
0.350	0.5426
0.373	0.5390
0.396	0.5369
0.420	0.5391
0.443	0.5428
0.466	0.5454
0.490	0.5462
0.513	0.5454
0.536	0.5429
0.560	0.5392

TABLA 6 PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR TEMPERATURA DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Producción de $C_2H_4O$ en Ton/ Día
0.000	1.0067
0.023	1.0165
0.047	1.0056
0.070	0.9860
0.093	0.9713
0.117	0.9663
0.140	0.9704
0.163	0.9842
0.187	1.0030
0.210	1.0130
0.233	1.0023
0.257	0.9827
0.280	0.9680
0.303	0.9629
0.326	0.9673
0.350	0.9813
0.373	1.0004
0.396	1.0107
0.420	0.9999
0.443	0.9801
0.466	0.9653
0.490	0.9604
0.513	0.9648
0.536	0.9791
0.560	0.9784

TABLA 7 TEMPERATURAS A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR TEMPERATURA DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Temperatura del producto en ° K	Temperatura del mobiltherm ° K
0.000	525.55	514.16
0.023	525.28	514.15
0.047	525.53	514.14
0.070	526.00	514.12
0.093	526.35	514.11
0.117	526.45	514.10
0.140	526.32	514.08
0.163	525.95	514.07
0.187	525.46	514.06
0.210	525.19	514.04
0.233	525.43	514.03
0.257	525.89	514.01
0.280	526.23	514.00
0.303	526.33	513.98
0.326	526.19	513.97
0.350	525.82	513.95
0.373	525.32	513.94
0.396	525.04	513.92
0.420	525.28	513.91
0.443	525.73	513.89
0.466	526.06	513.87
0.490	526.15	513.85
0.513	526.01	513.83
0.536	525.62	513.82
0.560	525.12	513.80

TABLA 8      CONVERSION DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR  
AL VARIAR FLUJO DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Conversión de $C_2H_4$
0.000	0.1879
0.023	0.1939
0.047	0.2036
0.070	0.2113
0.093	0.2128
0.117	0.2067
0.140	0.1965
0.163	0.1883
0.187	0.1869
0.210	0.1930
0.233	0.2027
0.257	0.2105
0.280	0.2120
0.303	0.2059
0.326	0.1957
0.350	0.1875
0.373	0.1862
0.396	0.1923
0.420	0.2021
0.443	0.2099
0.466	0.2114
0.490	0.2054
0.513	0.1952
0.536	0.1870
0.560	0.1857

TABLA 9 SELECTIVIDAD GLOBAL DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Selectividad global
0.000	0.5831
0.023	0.5586
0.047	0.5271
0.070	0.5063
0.093	0.5057
0.117	0.5261
0.140	0.5583
0.163	0.5836
0.187	0.5838
0.210	0.5592
0.233	0.5274
0.257	0.5065
0.280	0.5060
0.303	0.5264
0.326	0.5588
0.350	0.5841
0.373	0.5843
0.396	0.5595
0.420	0.5277
0.443	0.5067
0.466	0.5061
0.490	0.5265
0.513	0.5590
0.536	0.5845
0.560	0.5846

TABLA 10 PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Producción de $C_2H_4O$ en Ton/ Día
0.000	0.9955
0.023	0.9982
0.047	0.9944
0.070	0.9860
0.093	0.9776
0.117	0.9739
0.140	0.9768
0.163	0.9842
0.187	0.9916
0.210	0.9944
0.233	0.9908
0.257	0.9827
0.280	0.9745
0.303	0.9708
0.326	0.9738
0.350	0.9813
0.373	0.9887
0.396	0.9916
0.420	0.9881
0.443	0.9801
0.466	0.9720
0.490	0.9685
0.513	0.9715
0.536	0.9791
0.560	0.9866

TABLA 11 TEMPERATURAS A LA SALIDA DEL REACTOR AL  
VARIAR FLUJO DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Temperatura del producto en °K	Temperatura del mobiltherm en °K
0.000	526.13	514.16
0.023	526.16	514.15
0.047	526.11	514.14
0.070	526.00	514.12
0.093	525.89	514.11
0.117	525.84	514.10
0.140	525.86	514.08
0.163	525.95	514.07
0.187	526.04	514.06
0.210	526.06	514.04
0.233	526.01	514.03
0.257	525.89	514.01
0.280	525.77	514.00
0.303	525.71	513.98
0.326	525.74	513.97
0.350	525.82	513.95
0.373	525.90	513.94
0.396	525.92	513.92
0.420	525.85	513.91
0.443	525.73	513.89
0.466	525.60	513.87
0.490	525.54	513.85
0.513	525.55	513.83
0.536	525.63	513.82
0.560	525.69	513.80

TABLA 12 CONVERSION DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR  
AL VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Conversión de $C_2H_4$
0.000	0.1933
0.023	0.2022
0.047	0.2088
0.070	0.2113
0.093	0.2090
0.117	0.2017
0.140	0.1927
0.163	0.1882
0.187	0.1923
0.210	0.2013
0.233	0.2080
0.257	0.2105
0.280	0.2082
0.303	0.2009
0.326	0.1919
0.350	0.1875
0.373	0.1917
0.396	0.2007
0.420	0.2074
0.443	0.2099
0.466	0.2076
0.490	0.2003
0.513	0.1913
0.536	0.1870
0.560	0.1912

TABLA 13 SELECTIVIDAD GLOBAL DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE ENTRADA

Tiempo en segundos	Selectividad global
0.000	0.5780
0.023	0.5521
0.047	0.5239
0.070	0.5063
0.093	0.5075
0.117	0.5289
0.140	0.5613
0.163	0.5836
0.187	0.5787
0.210	0.5526
0.233	0.5243
0.257	0.5065
0.280	0.5077
0.303	0.5292
0.326	0.5617
0.350	0.5841
0.373	0.5791
0.396	0.5529
0.420	0.5245
0.443	0.5067
0.466	0.5078
0.490	0.5294
0.513	0.5620
0.536	0.5845
0.560	0.5795

TABLA 14 PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO A LA SALIDA DEL REACTOR AL VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE -- ENTRADA

Tiempo en segundos	Producción de $C_2H_4O$ en Ton/ Día
0.000	1.0151
0.023	1.0288
0.047	1.0140
0.070	0.9860
0.093	0.9638
0.117	0.9557
0.140	0.9629
0.163	0.9842
0.187	1.0113
0.210	1.0252
0.233	1.0106
0.257	0.9827
0.280	0.9605
0.303	0.9525
0.326	0.9598
0.350	0.9813
0.373	1.0087
0.396	1.0227
0.420	1.0082
0.443	0.9801
0.466	0.9579
0.490	0.9500
0.513	0.9574
0.536	0.9791
0.560	1.0067

TABLA 15 TEMPERATURAS A LA SALIDA DEL REACTOR AL  
 VARIAR FLUJO Y TEMPERATURA DE  
 ENTRADA

Tiempo en segundos	Temperatura del producto en °K	Temperatura del mobiltherm en °K
0.000	525.64	514.16
0.023	525.41	514.15
0.047	525.63	514.14
0.070	526.00	514.12
0.093	526.24	514.11
0.117	526.30	514.10
0.140	526.22	514.08
0.163	525.95	514.07
0.187	525.55	514.06
0.210	525.32	514.04
0.233	525.52	514.03
0.257	525.89	514.01
0.280	526.12	514.00
0.303	526.18	513.98
0.326	526.09	513.97
0.350	525.82	513.95
0.373	525.41	513.94
0.396	525.17	513.92
0.420	525.37	513.91
0.443	525.73	513.89
0.466	525.96	513.87
0.490	526.00	513.85
0.513	525.90	513.83
0.536	525.63	513.82
0.560	525.21	513.80

## BIBLIOGRAFIA

- 1 Acrivos, A., " Method of Characteristics Technique", Industrial Engineering Chemistry, 48 (4), 703 (1956).
- 2 Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.
- 3 Boyce, W.E., Di Prima, R.C., Ecuaciones Diferenciales y Problemas con Valores en la Frontera, Limusa, México, 1973 .
- 4 Carberry, J.J., Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw Hill, New York, 1976.
- 5 Carnahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J.O., Applied Numerical Methods, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1969.
- ⑥ Carra, S., Forzatti, P., " Engineering Aspects of Selective Hydrocarbon Oxidation", Catalytic Review of Science and Engineering, 15 (1), 1-52 (1977).
- 7 Denis, G.H., Kabel, R.L., " The Effect of Temperature Changes on a Tubular Heterogeneous Catalytic Reactor", Chemical Engineering Science, 25, 1057 - 1071 (1970).
8. Denis, G.H., Kabel, R.L., " The Effect on Conversion of Flow Rate Variations in a Heterogeneous Catalytic Reactor", AIChE Journal, 16, (6), 972 -978 ( 1970).
- 9 Foust, A.S. y otros, Principles of Unit Operations, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.

- 10 Francos Amador Alfonso Benjamín, " Catalizadores. Panorama Actual y Futuro de la Industria de los Catalizadores en México", Tesis, Facultad de Química, UNAM, México, 1975.
- 11 Hougen, O.A., Watson, K.M., Ragatz, R.A., Chemical Process Principles, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1943.
- 12 Kirk, Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Ed Board, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
- 13 Kenson, R.E., Lapkin, M., " Kinetics and Mechanism of Ethylene Oxidation. Reactions of Ethylene and Ethylene Oxide on a Silver Catalyst ", The Journal Of Physical Chemistry, 74 (7), 1493-1502 (1970 ).
- 14 Kurilenko, A.I. y otros, " The Kinetics of Catalytic Oxidation of Ethylene ", traducción, Kinetika i Kataliz, 3 (2), 208-213 (1970).
- 15 Lapidus, L., Digital Computation for Chemical Engineers, Mc Graw Hill, New York, 1962.
- 16 Margolis, L.Y., " Catalytic Oxidation of Hydrocarbons", Advances in Catalysis, 14 , 429 ( 1963 ).
- 17 Martínez, E., "Effects of Ionizing Radiation Upon Catalytic Selectivity During Oxidation of Ethylene over Supported Silver", Tesis doctoral, Chemical Engineering Department, University of Notre Dame ( 1972).
- 18 Minhas, S., Carberry, J.J., British Chemical Engineering 14 (6), 799 (1969).

- 19 Montalvo, A., San José, J.L., Franssen, F., " Modelo Matemático de un Circuito de Síntesis para la Producción de Oxido de Etileno", Revista del I.M.P, 5 (3) (1973).
- 20 Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw Hill, Kogakusha, LTD., Tokyo (1970).
- 21 Twigg, G.H., " The Catalytic Oxidation of Ethylene", Transactions of the Faraday Society, 42, 284 (1946).
- 22 Voge, H.H., Adams, C.R., " Catalytic Oxidation of Olefins", Advances in Catalysis, 17, 151 -221 (1967).