



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DISEÑO DE REACTORES QUIMICOS POR MEDIO
DE LA MATRIZ BIDIAGONAL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

Marco Antonio Martínez Rodríguez



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A MIS PADRES

Con gratitud por
todo lo que les de-
bo.

A MIS HERMANOS.

A MIS MAESTROS Y COMPAÑE
ROS.

Por su ayuda y atenciones
gracias a las cuales se -
realizó este trabajo.

M. en C. CARITINO MORENO P.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE ANTONIO FRIAS MENDOZAV O C A L JORGE RAMIREZ SOLISSECRETARIO CARITINO MORENO PADILLA1er SUPLENTE ENRICO MARTINEZ SAENS2do SUPLENTE RAMON ARNAUD HUERTA

Sitio donde se desarrollo el tema

FACULTAD DE QUIMICA E IIMASSustentante MARCO ANTONIO MARTINEZ RODRIGUEZAsesor del tema M. en C. CARITINO MORENO PADILLA

- 1.8.1).- Análisis de los fenómenos de superficie.
- 1.8.a).- Controla el paso de adsorción o desorción.
- 1.8.b).- Control del paso de velocidad de reacción en la superficie.
- 1.8.c).- Desarrollo de la velocidad global de reacción.

CAPITULO II

- 2.1).- Generalidades
- 2.2).- Balance de materia
- 2.3).- Balance de energía
- 2.4).- Formulación de modelos de reactores químicos.
 - 2.4.1).- Reactor intermitente.
 - 2.4.1.a).- Balance de energía.
 - 2.4.2).- Reactor tipo tanque agitado.
 - 2.4.2.a).- Balance de materia.
 - 2.4.2.b).- Balance de energía.
 - 2.4.3).- Reactor tubular homogéneo.
 - 2.4.3.a).- Balance de materia.
 - 2.4.3.b).- Balance de energía.
 - 2.4.4).- Reactores empacados.

2.4.4.a).- Balance de materia.

2.4.4.b).- Balance de energía.

CAPITULO III

- 3.1).- Introducción al método de la matriz hidiagonal.
- 3.2).- Variables del sistema.
- 3.3).- Métodos de convergencia.
 - 3.3.a).- Métodos de sustituciones - sucesivas.
 - 3.3.b).- Métodos de perturbaciones.
 - 3.3.b.1).- Método de falsa posición
 - 3.3.b.2).- Método del medio intervalo.
 - 3.3.b.3).- Método Regula-Falsi.
 - 3.3.b.4).- Método de Newton Raphson.
- 3.4).- Método propuesto.
 - 3.4.1).- Planteamiento del modelo.
 - 3.4.2).- Balance de materia.
 - 3.4.3).- Balance de energía.
- 3.5).- Resolución de las ecuaciones y método de convergencia.
- 3.6).- Estrategia general.

CAPITULO IV

- 4.1).- Diagrama de flujo.
- 4.2).- Análisis del diagrama de flujo.
- 4.3).- Sección de lectura.
- 4.4).- Cambios de variable.
- 4.5).- Problemas en que se probó el método propuesto.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

APENDICE

BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I
INTRODUCCION

1.1).- GENERALIDADES SOBRE REACCION QUIMICA.

Con respecto a las reacciones químicas se pueden hacer dos preguntas:

- 1).- ¿Qué tan rápido puede llevarse a cabo una reacción?
- 2).- ¿Qué tan rápido pueden alcanzarse las condiciones de equilibrio?

No es posible dar una respuesta sencilla, - debido a que muchas propiedades y condiciones influyen en un sistema químico dentro de la velocidad y el equilibrio químico.

La velocidad de una reacción química se ve afectada por factores tales como: Condiciones de interfase, Temperatura, Presión, y las proporciones en que se encuentran productos y reactivos.

En el campo de la cinética de reacciones - se presentan las siguientes etapas para la fase de diseño y control de reactores:

- 1).- Recopilación de datos experimentales.
- 2).- Establecimiento del mecanismo de reacción.
- 3).- Correlación de datos para ver si el mecanismo es el adecuado o bien, con los datos, obtener una expresión de velocidad de reacción.
- 4).- Diseñar el reactor apropiado.

- 5).- Especificar las condiciones de operación así como los métodos de control, y el equipo auxiliar.

El conocimiento del mecanismo de reacción permite la formulación de las ecuaciones matemáticas apropiadas en base a las cuales los datos experimentales se pueden correlacionar, y extrapolar fuera de las condiciones experimentales.

Los datos de velocidad de reacción pueden ser obtenidos en equipo intermitente o de flujo. - Cuando se tiene un equipo intermitente los reactivos son cargados totalmente a un recipiente agitado y el efecto de la reacción se observa conforme se lleva a cabo.

En el caso de equipo de flujo continuo, - los reactivos son alimentados constantemente a un tubo largo y estrecho, o bien a uno o más recipientes agitados conectados en serie, haciendo las observaciones cuando se alcanza el estado estacionario.

Muchas veces los datos obtenidos en los experimentos no son completos ni precisos, o el modelo matemático puede ser complejo, por lo que presenta dificultades en su manejo para poder obtener resultados confiables. Por lo mismo se han desarrollado métodos numéricos para obtener soluciones aproximadas de las ecuaciones que pueden intervenir en el desarrollo de los cálculos para un buen diseño. Estos métodos aunque fáciles en concepto, son difíciles en su aplicación, por lo que han sido usados más seguido últimamente, gracias al cre-

ciente uso de las computadoras electrónicas, por medio de las cuales es posible obtener soluciones con un grado de precisión tan confiable como por los métodos analíticos.

1.2).- CLASIFICACION DE LAS REACCIONES

Las reacciones químicas, sean o no catalíticas, se pueden clasificar según el tipo y número de fases contenidas en el sistema, y también por la forma de operación.

1.2.1).- Clasificación de acuerdo al tipo de fases.

Las reacciones químicas pueden ser clasificadas, como homogéneas si solo existe una fase, y heterogéneas si más de una fase interviene en la reacción:

- a).- Reacciones en fase líquida.
- b).- Reacciones en fase gaseosa.
- c).- Reacciones en fase gas-sólido.
- d).- Reacciones en fase líquido-sólido.
- e).- Reacciones en fase gas-líquido.

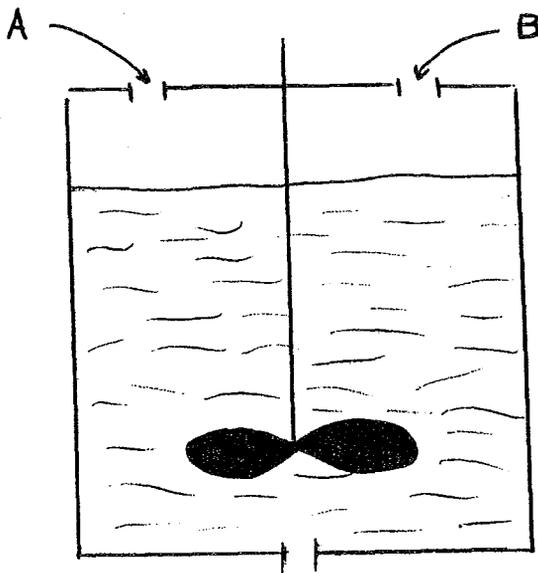
1.2.2).- Clasificación de acuerdo a la forma de operación.

Según la forma de operación, se pueden clasificar como:

- a).- Intermitentes
- b).- Continuas
- c).- Semiintermitentes

Las cuales pueden ser homogéneas o heterogéneas.

Ambos tipos son importantes industrialmente, y existen muchos procesos donde se pueden tener ventajas llevando a cabo una reacción química ya sea en forma intermitente o continua, para obtener un mayor rendimiento o mejorar la calidad de producto.



1.3).- TIPOS DE REACTORES

Para la realización de una reacción química se usan variantes de dos tipos básicos de reactores.

- a).- Reactor tubular.- Los productos y reactivos pasan a través de un tubo de longitud y diámetro definidos por los requerimientos del proceso de manera que existe un contacto continuo a lo largo del reactor, conforme los productos y reactivos se desplazan. (fig. 1.2)

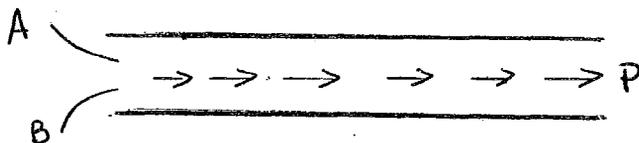


Fig. 1.2

- b).- Reactor tipo tanque agitado. Consiste de un tanque cilíndrico en el que normalmente se emplea un agitador mecánico para mezclar los reactivos dentro de la masa reaccionante inmediatamente que éstos entran al reactor. Los productos se sacan continuamente. En un estado ideal de mezclado perfecto tendrán la misma composición que el contenido del reactor.

En algunos casos, cuando se usa un reactor agitado, ocurre que tan pronto los reactivos entran al reactor, se mezclan y una porción sale junto con los productos sin permanecer el tiempo necesario para la conversión. Para reducir tal efecto, se emplea un cierto número de reactores en serie, que presentan grandes ventajas en el grado de conversión. (fig. 1.3.a y 1.3.b).

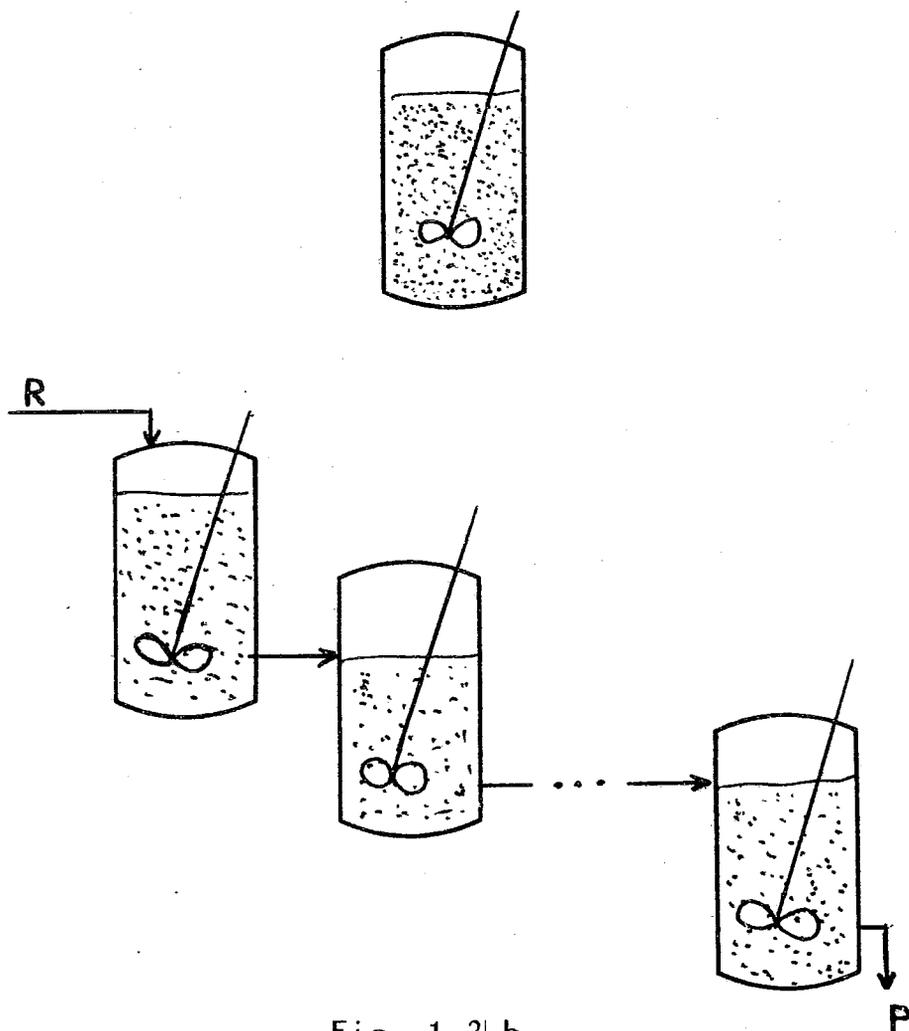


Fig. 1.3.b.

La selección de un tipo de reactor se debe hacer por discriminación económica aunque el control del proceso muchas veces permite seleccionar el equipo más adecuado al analizar variables de operación y al tipo de fases involucradas, así por ejemplo, un reactor semintermitente podría ser seleccionado en los siguientes casos:

- 1).- Para hacer reaccionar un gas con un líquido ya que favorece el mezclado al estar los reactivos dentro del reactor el tiempo suficiente para ello.
- 2).- Para controlar reacciones altamente exotérmicas, mediante el control de la alimentación de uno de los reactivos.
- 3).- La selectividad del producto deseado se puede aumentar controlando la alimentación de uno de los reactivos, la temperatura y las concentraciones en el sistema reaccionante.

El reactor agitado y el tubular se emplean en procesos en los que se tiene una fase líquida, pero el reactor tubular se emplea preferentemente en reacciones que se llevan a cabo en fase gaseosa. (ref. 1, 13, 16).

1.3).- INFLUENCIA DEL CALOR DE REACCION

Como se sabe cada cambio químico tiene aso

ciado un calor de reacción y solamente en pocos - casos puede ser despreciable. La magnitud del calor de reacción influye bastante en el diseño de reactores. En reacciones extremadamente exotérmicas se presenta un aumento en la temperatura de la mezcla reaccionante. Si no se tiene la precaución de remover el calor conforme la reacción se efectúa, el reactor puede presentar características de inestabilidad en su operación.

1.4).- CLASIFICACION DE LOS REACTORES SEGÚN EL CONTROL DE LA TEMPERATURA.

De acuerdo al control de la temperatura - los reactores se pueden clasificar:

- 1).- Reactores isotérmicos.- La temperatura de la mezcla reaccionante permanece constante, esto se logra transfiriendo o agregando un calor equivalente al de reacción más lo que requieran los reactivos para alcanzar la temperatura de reacción.
- 2).- Reactores adiabáticos.- La operación adiabática se prefiere por su simplicidad. En este caso la temperatura del reactor se verá aumentada o disminuida según el caso, ya que no hay ningún tipo de transferencia de calor. Son ventajosos para reacciones en las cuales no se requiere ningún tipo de control de la temperatura.

- 3) Reactores en los que existe transferencia de calor. En los reactores que no operan adiabáticamente, deberá incluirse el equipo necesario para poder tener una transferencia térmica adecuada.

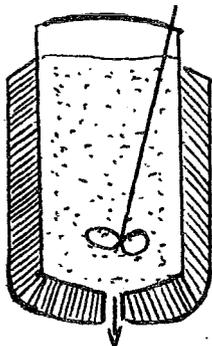


Fig. 1.7

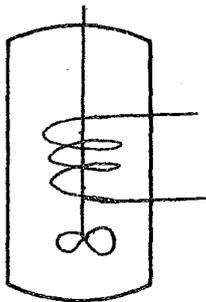


Fig. 1.8

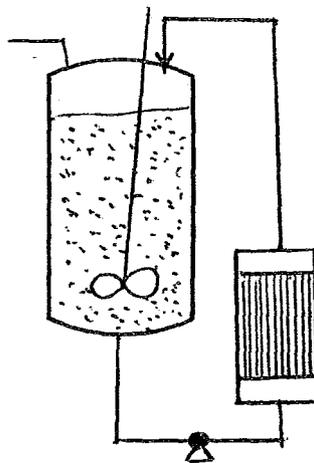


Fig. 1.9

Cuando se tienen reactores tubulares, si la cantidad de calor transferida es grande, la relación de superficie de transferencia de calor a volumen de reactor requerido es grande, semejándose el reactor a un cambiador de calor.

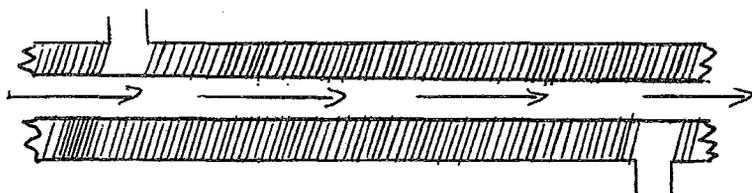


Fig. 1.10

- 4).- Operación autotérmica.- Si una reacción requiere temperaturas relativamente elevadas para tener una velocidad de reacción apreciable, los productos de la reacción saldrán a una temperatura elevada. Para poder hacer económico el proceso el calor puede ser recuperado para aprovecharlo dentro del mismo proceso. Para que los reactivos puedan ser llevados a la temperatura de reacción, se hacen arreglos para que los productos que salen a una temperatura elevada puedan calentar los reactivos alimentados a la temperatura deseada.

1.5).- VELOCIDAD DE LAS REACCIONES QUIMICAS.

La velocidad de una reacción homogénea se define como el cambio de moles por unidad de volumen con respecto al tiempo.

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

Cuando la velocidad de reacción permanece constante en todo el volumen de reacción, la concentración y la temperatura permanecen uniformes.

Cuando el volumen del sistema permanece constante, la velocidad de reacción viene dada por el cambio de concentración por unidad de tiempo (Reactor Batch), y la expresión matemática de la velocidad de reacción será la siguiente:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = - \frac{dc}{dt} \quad 1.1$$

Si la ecuación anterior se expresa en términos de la cantidad de reactivo que ha sido transformado, se obtiene:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dX}{dt} \quad 1.2$$

$$X = n_{a_0} - n_a$$

Cuando se tiene un reactor tubular en estado estacionario, la variable independiente es la posición en el volumen de reactor.

En algunos tipos de reacciones es posible separar el efecto molar de los reactivos involucrados de otras variables, y expresar la velocidad de reacción por una ecuación del siguiente tipo:

$$r = k f(n_1, n_2, n_3, \dots, n_n) \quad 1.3$$

Por definición, la constante de velocidad de reacción es independiente de la masa de los participantes, pero dependiente de la temperatura. Para una solución real, las concentraciones se pueden sustituir por actividades o fugacidades, quedando la ecuación:

$$r = k f(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n) \quad 1.4$$

Aquí se debe hacer notar que la expresión anterior se aplica únicamente a reacciones simples ya que cuando una reacción esta compuesta por varios procesos químicos o físicos se requiere más de un parámetro "k". Para poder caracterizar la reacción, debiéndose tomar en cuenta las otras variables que intervienen en la reacción:

Cuando se tiene una reacción del tipo:



que se lleva a cabo a volumen constante. La expresión de velocidad viene dada por la siguiente ecuación:

$$r_a = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_a}{dt} = k \left(\frac{n_a}{V} \right)^p \left(\frac{n_b}{V} \right)^q \quad 1.5$$

$$r_a = k \left(\frac{n_{a0} - x}{V} \right)^p \left(\frac{n_{b0} - x}{V} \right)^q \quad 1.6$$

En la que el cambio de concentración de los cuatro reactivos y productos está relacionada de la siguiente manera:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad 1.7$$

De la ecuación 1.7, se puede concluir que una reacción general para todos los componentes puede ser:

$$r = \frac{1}{a_i} \frac{dC_i}{dt} \quad 1.8$$

En donde el coeficiente estequiométrico es negativo para los reactivos y positivo para los productos.

1.6).- ORDEN DE REACCION Y CONSTANTE CINETICA.

Si se supone una reacción química como la que se representa en la ecuación "a", la velocidad de reacción se puede escribir como:

$$r = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad 1.9$$

$$r = k_1 \gamma_A X_A \quad \text{donde: } a_A = \gamma_A X_A \quad 1.18$$

la actividad puede expresarse en función del coeficiente de actividad por lo que la ecuación 1.18 - puede escribirse como:

$$r = k_1 a_A \quad 1.19$$

Cuando se tienen reacciones en fase gaseosa, la ecuación de velocidad es la siguiente:

$$r = k_1 P_A \quad 1.20$$

en donde:

$$P_A = \pi \gamma_A X_A = \pi \gamma_A (n_A/n_T) \quad 1.20$$

Si el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad (sistema ideal), se obtiene:

$$P_A = \pi (n_A/n_T) = Z n_T \frac{RT}{V} (n_A/n_T)$$

Si el volumen permanece constante, esta última expresión se transforma a:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_1 RT n_A \quad 1.21$$

Para una reacción de segundo orden del tipo ($A + B \rightleftharpoons R + S$), la velocidad de desaparición de reactivos será:

$$r = k_1 a_A a_B - k_2 a_R a_S \quad 1.22$$

que también se puede escribir:

$$r = k_1 (a_A a_B - a_R a_S / K) \quad 1.23$$

Para una reacción ideal en fase gaseosa, - la ecuación de velocidad de reacción queda expresada por:

$$r = k_1 Y_A Y_B n_A n_B \pi^2 / n_T \quad 1.24$$

$$r = k_1 n_A n_B \pi^2 / n_T^2 = k_1 P_A P_B \quad 1.25$$

en donde " \sqrt{A} " = " \sqrt{B} " = 1.

Para una reacción irreversible de tercer - orden del tipo (A + B + C \rightleftharpoons R) S + ...), la velocidad de reacción viene dada por:

$$r = k_1 a_A a_B a_C \quad 1.26$$

$$r = k_1 Y_A Y_B Y_C n_A n_B n_C / n_T^3 \quad 1.27$$

y para soluciones gaseosas se puede escribir:

$$r = k_1 \pi^3 \sqrt{A} \sqrt{B} \sqrt{C} n_A n_B n_C / n_T^3 \quad 1.28$$

para reacciones que se aproximan a la idealidad - (" \sqrt{A} " = " \sqrt{B} " = " \sqrt{C} " = 1), por lo que la ecuación - anterior se transforma a:

$$r = k_1 P_A P_B P_C \quad 1.29$$

1.8).- REACCIONES CATALIZADAS POR MEDIO DE SOLIDOS.

Para el desarrollo de las ecuaciones de velocidad, se ha propuesto que, cuando una reacción es catalizada por un sólido, la reacción ocurre en la superficie del catalizador, teniendo en cuenta la reacción de moléculas o átomos que son adsorbidos por actividad en los centros activos de la superficie.

Un catalizador aumenta la velocidad de reacción por su habilidad de adsorber los reactantes cambiando la trayectoria de la reacción en forma tal que la energía de activación es menor que su valor si la reacción no fuera catalítica.

Para que un reactivo de la fase fluida pueda ser convertido catalíticamente a producto, es necesario que el reactante sea transferido de su posición en el fluido a la interfase catalítica, siendo adsorbido en la superficie para que se lleve a cabo la reacción y formar el producto adsorbido. El producto se desorberá para transferirse de la interfase a su posición en la fase fluida. La velocidad con que ocurren los procesos influirá en la distribución de concentraciones en el sistema, jugando un papel importante en la obtención de la velocidad neta de reacción. Debido a los mecanismos involucrados, es conveniente clasificar estas etapas en la forma siguiente:

- 1).- La transferencia de masa de reactivos a la superficie y de la superficie exterior al fluido.

- 2).- La transferencia difusional y de flujo de reactivos y productos dentro y fuera de la estructura porosa del catalizador, cuando la reacción toma lugar en las superficies internas.
- 3).- La adsorción activa de reactivos y desorción de productos en la interfase-catalítica.
- 4).- La reacción superficial de los reactivos adsorbidos para formar productos-adsorbidos.

El primer caso se determina por las características del flujo del sistema, tal como la masa velocidad, el tamaño de partícula, y las características difusionales del fluido. El segundo caso, se determina por el grado de porosidad del catalizador, las dimensiones de los poros, el grado de interconexión de los mismos, y el tamaño de partícula. El tercero, se determina por la extensión de la superficie catalítica, y por las energías necesarias para la adsorción y la desorción de cada uno de los componentes de la corriente. El cuarto caso, se determina por la naturaleza y la extensión de la superficie catalítica, y por las energías necesarias para la reacción en la superficie.

1.8.1).- Análisis de los fenómenos de superficie.

Entre los fenómenos de superficie se tienen:

- a).- Adsorción
- b).- Desorción
- c).- Reacción Química.

Quando se estudian los fenómenos de superficie se aplica la teoría de pasos en serie y paso controlante para obtener información de que paso es el que está rigiendo el proceso.

1.8.a).- Controla el paso de adsorción o desorción.

La adsorción activa, es una reacción específica entre el adsorbato y la superficie y posee las características de una reacción química reversible.

Se considera que una unidad de superficie-catalítica contiene "L" centros activos en los que puede ocurrir adsorción y que todos estos se comportan similarmente, donde la energía de adsorción es la misma para todos los sitios, o bien se considera un valor medio que representa la totalidad de la superficie.

La velocidad de adsorción de un componente "A", en la corriente en contacto con la superficie es proporcional a su actividad " a_{A_i} ", en la interfase y a la concentración " c_i " de los centros vacíos por unidad de superficie.

La velocidad de adsorción será:

$$r = k_A a_{A_i} c_i$$

y la velocidad de desorción es:

$$r = k'_A C_A \quad 1.31$$

Cuando se ha alcanzado el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción serán iguales y de las ecuaciones 1.30 y 1.31 se obtiene:

$$k_A \partial_{A_i} C_i = k'_A C_A \quad 1.32$$

$$\frac{C_A}{\partial_{A_i} C_i} = k'_A / k_A = K_A$$

Si el componente "A" se encuentra mezclado con otros componentes "B", "R", "S", e "I" que también pueden ser adsorbidos en centros activos del mismo tipo, entonces la concentración de los centros activos vacíos será:

$$C_i = L - (C_A + C_B + C_R + C_S + C_I + \dots) \quad 1.33$$

En el equilibrio, cada una de las concentraciones de los adsorbatos pueden ser sustituidas por una expresión similar a la que se obtiene para "C_A" al resolver la ecuación 1.32 con la 1.33, dando:

$$C_i = L - C_i (\partial_{A_i} K_A + \partial_{B_i} K_B + \partial_{C_i} K_C + \partial_{R_i} K_R + \partial_{S_i} K_S + \dots) \quad 1.34$$

$$C_i = \frac{\partial_{A_i} K_A L}{(1 + \partial_{A_i} K_A + \partial_{B_i} K_B + \partial_{R_i} K_R + \partial_{S_i} K_S + \partial_{I_i} K_I + \dots)} \quad 1.35$$

Si se combinan las ecuaciones 1.32 y 1.35 para poder obtener la concentración superficial de "A" en el equilibrio, en términos de las activida-

des de la interfase del fluido, se obtiene:

$$C_A = \frac{\alpha A_i K_A L}{(1 + \alpha A_i K_A + \alpha B_i K_B + \alpha R_i K_R + \alpha S_i K_S + \alpha I_i K_I + \dots)} \quad 1.36$$

Pudiéndose obtener ecuaciones similares para los otros componentes de la mezcla.

1.8-b).- Control del paso de velocidad de reacción en la superficie.

La reacción en la superficie puede ocurrir entre moléculas de reactivo adsorbido en centros - activos adyacentes o entre una molécula de reactivo adsorbido y una molécula en la fase fluida. - Cuando se establece que la reacción sigue el primer mecanismo, la velocidad ocurre a velocidades - proporcionales a la concentración de reactivos adyacentes adsorbidos, de tal manera que si una molécula adsorbida de "A", reacciona con otra molécula "B" que también se encuentra adsorbida, la velocidad será proporcional al número de pares "A" y "B" adyacentes. Si se tiene una reacción monomolecular en la que "A" adsorbido reacciona para formar un complejo que posteriormente se romperá para formar dos moléculas de productos adsorbidos, la velocidad de reacción será proporcional número de moléculas de "A" adsorbidas.

En una superficie catalítica existen "L" - centros activos, los cuales pueden presentar un - arreglo especial, de manera que cada centro activo este rodeado por "s" centros, y así una molécula - de "A" tendrá adyacente a ella "sL" centros acti-

vos vacíos, donde " θ " es la fracción de los centros totales que se encuentran sin ocupar, la molécula de "A" también estará por " $s\theta_B$ " moléculas de "B" adsorbidas. La concentración en la superficie de moléculas de "A" y centros activos vacantes adyacentes viene dada por " $sC_A\theta_A$ " y la concentración de moléculas de "A" y "B" adsorbidas en posiciones adyacentes vendrá dada por " $sC_A\theta_B$ ". Puesto que " $\theta_A = C_A/L$ " y " $\theta_B = C_B/L$ ", se obtiene:

$$C_{AI} = \frac{S C_A C_I}{L} \quad 1.37$$

$$C_{AB} = S C_A C_B / L$$

La reacción monomolecular entre una molécula de "A" adsorbido y un centro activo tendrá una velocidad igual a:

$$r = k C_{AI} = k S C_A C_I \quad 1.38$$

De la misma manera para una reacción entre una molécula de "A" y "B" adsorbidas, se tiene:

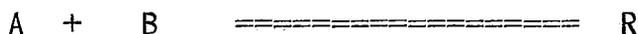
$$r' = k C_{AB} = k S C_A C_B / L \quad 1.39$$

Si se forman productos "B" y "S", la velocidad de desaparición de "A" en la superficie se expresa por:

$$r = \frac{k S}{L} (C_A C_B - C_R C_S / K') \quad 1.40$$

1.8.c).- Desarrollo de la expresión de velocidad global de reacción.

Teniendo como base lo que anteriormente se desarrolló, se puede obtener una ecuación para una reacción en la superficie; si la reacción es del tipo:



La velocidad de la reacción vendrá dada en términos de las velocidades de reacción directa e inversa:

$$r = \sum_L (k_{AC} C_A C_B - k'_{RC} C_R C_L) \quad 1.41$$

Las concentraciones superficiales se pueden expresar en términos de las actividades en la interfase. Siendo la velocidad neta de adsorción del componente "A" igual a la diferencia entre las velocidades de absorción y desorción, o:

$$r = k_A a_{A_i} C_L - k'_{A_i} C_A = k_A (k_A a_{A_i} C_L - C_A) \quad 1.42$$

$$C_A = k_A a_{A_i} C_L - r / k'_{A_i} \quad 1.43$$

Pudiéndose encontrar expresiones similares para los otros componentes, y sustituyendo en la ecuación 1.41, se obtiene:

$$r = \sum_L \left\{ k [k_A a_{A_i} C_L - r / k'_{A_i}] [k_B a_{B_i} C_L - r / k'_{B_i}] - k' [k_R a_{R_i} C_L + r / k'_{R_i}] C_L \right\} \quad 1.44$$

Las concentraciones de los centros vacíos se puede expresar también en términos de las actividades en la interfase.

$$C_1 = L - (C_A + C_B + C_R + C_S + \dots)$$

L.45

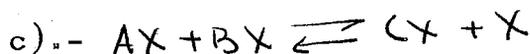
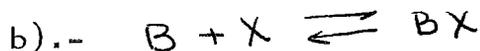
$$C_1 = L - C_1 (K_{A_i} a_{A_i} + K_{B_i} a_{B_i} + K_{R_i} a_{R_i} + K_{S_i} a_{S_i} + \dots) + \left(\tau \left(\frac{1}{R'_A} + \frac{1}{R'_B} + (-1/R'_R) \right) \right)$$

En muchos casos se puede suponer que la velocidad se controla por una etapa lenta y que todos los demás pasos son tan rápidos que se obtiene el equilibrio rápidamente.

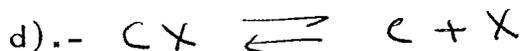
Para ilustrar el procedimiento anterior, se desarrollarán ecuaciones de velocidad para diversas etapas controlantes del sistema:



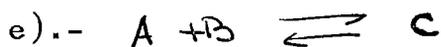
adsorción



reacción de superficie



desorción



reacción total

Si la reacción superficial controla; las concentraciones en la interfase corresponderán al equilibrio para las etapas de adsorción y desorción.

De acuerdo al modelo las velocidades de cada etapa serán:

$$I \quad r_A = k_A C_A C_X - k'_A C_{AX} = k_A (C_A C_X - C_{AX} / K_A)$$

$$II \quad r_B = k_B C_B C_X - k'_B C_{BX} = k_B (C_B C_X - C_{BX} / K_B)$$

$$III \quad r_C = k_C C_{AX} C_{BX} - k'_C C_{CX} C_X = k_C (C_{AX} C_{BX} - C_{CX} C_X / K_C)$$

$$IV \quad r_D = k_D C_{CX} - k'_D C_C C_X = -k'_D C_C C_X + k_D C_{CX}$$

$$V \quad K_A = C_{AX} / C_A C_X$$

$$VI \quad K_B = C_{BX} / C_B C_X$$

$$VII \quad C_{CX} C_X / C_{AX} C_{BX}; \quad \frac{K_D}{K_A K_B} = \frac{C_C}{C_A C_B} = \frac{K_D}{K_A K_B} K$$

$$VIII \quad K_D = C_{CX} / C_C C_X$$

Sustituyendo estos resultados en la ecuación de reacción en la superficie se obtiene:

$$IX \quad r_C = k_C (K_A C_A C_X K_B C_B C_X - K_D C_C C_X C_X / K_C)$$

$$X \quad r_C = k_C C_{CX}^2 (K_A K_B C_A C_B - \frac{K_D}{K_C} \cdot C_C)$$

La concentración de centros vacíos puede expresarse en términos de la concentración de centros totales "L".

$$XI \quad L = C_X + C_{Ax} + C_{Bx} + C_{Cx}$$

Puesto que " C_A ", " C_B " y " C_C " corresponden al valor en el equilibrio, la ecuación anterior - puede combinarse con las de las constantes (V, VI, VII, VIII) y obtenerse:

$$XII \quad C_X = \frac{L}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C}$$

donde:

$$XIII \quad r_C = k_C C_X^2 \left(K_A K_B C_A C_B - \frac{K_A K_B}{K} C_C \right)$$

$$XIV \quad r_C = k_C K_A K_B L^2 (C_A C_B - C_C / K) / (1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2$$

que es la expresión final en términos de las concentraciones en el fluido.

Quando controla la adsorción o desorción, - se supone que la adsorción de "A" es una etapa lenta, entonces la adsorción de "B", la reacción de superficie, y la desorción de "C", tendrán lugar - en el equilibrio. De manera tal, que la velocidad puede formularse por medio de las ecuaciones V, VI, VII, VIII. De esta forma se obtiene para el valor de " C_{Ax} ".

$$C_{Ax} = C_{Cx} C_X / K_C C_{Bx}$$

$$XV \quad C_{Ax} = (K_D / K_C K_B) (C_C C_X / C_B)$$

$$C_{Ax} = K_A C_X C_C / K C_B$$

Sustituyendo este valor en la ecuación I, se obtiene:

$$\text{XVI} \quad r_a = k_a C_x (C_A - C_c / K C_B)$$

Si se expresa la concentración de los centros activos vacíos al igual que en el caso anterior por medio de las concentraciones de los centros totales "L", se obtiene para " C_x ":

$$\text{XVII} \quad C_x = \frac{L}{1 + K_A C_c / K C_B + K_B C_A + K_C C_c}$$

con la que, si se sustituye en la ecuación XVI, se obtiene una ecuación de velocidad final cuando la adsorción de "A" controla el proceso. La ecuación final es:

$$\text{XVIII} \quad r_a = \frac{k_a L (C_A - C_c / K C_B)}{1 + K_A C_c / K C_B + K_B C_A + K_C C_c}$$

Si en lugar de la adsorción, la velocidad de desorción del producto "C" controla la reacción, la ecuación de velocidad deberá formularse a partir de la ecuación IV. La adsorción y la velocidad de superficie tendrán lugar en condiciones de equilibrio. Sustituyendo los valores de equilibrio de " C_C " y " C_x " en la ecuación IV, se obtiene como resultado final la ecuación:

$$\text{XIX} \quad r_a = \frac{k_d L K (C_A C_B - C_c / K)}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K C_A C_B}$$

El efecto difusional externo o interno se mide normalmente por difusividades efectivas que dependen de la geometría, naturaleza y condiciones de operación del sistema.

Una vez que se ha establecido la cinética del sistema reaccionante, ésta se aplicará simultáneamente con los balances de materia y energía para obtener el modelo del reactor, tal como se describe en el siguiente capítulo.

NOMENCLATURA

- a_i = Actividad del componente i
 C = Concentración.
 E = Energía de activación.
 k = Constante de velocidad de reacción.
 K = Constante de equilibrio químico.
 L = Número total de centros activos.
 n_i = Moles del componente i .
 P_i = Presión parcial del componente i .
 r = Velocidad de reacción.
 t = Tiempo.
 T = Temperatura.
 V = Volumen
 Z = Factor de compresibilidad.
 α = Orden de reacción del componente A.
 β = Orden de reacción del componente B.
 γ_i = Coeficiente de actividad del componente i .
 π = Presión total.
 \hat{v}_i = Coeficiente de fugacidad.

CAPITULO II
ECUACIONES DE DISEÑO DE -
REACTORES QUIMICOS

2.1).- GENERALIDADES.

Para lograr el diseño de un reactor, es necesario conocer las condiciones de entrada, tales como temperatura, presión, composición de los reactivos, así como conocer el método de operación del reactor. Si es un reactor continuo, intermitente, agitado, isotérmico, adiabático, etc. Esta información junto con la especificación del producto, constituyen las condiciones de diseño del reactor.

Para poder llegar al diseño del reactor más adecuado es necesario tomar en cuenta el método de operación y los costos que intervienen para poder obtener el producto deseado.

La forma de llevar a cabo los cálculos que nos conducen a una operación adecuada (óptima) para un conjunto de valores que permanecen constantes en las condiciones de diseño, puede hacerse por técnicas de optimización.

Cuando un reactor se encuentra en operación, las condiciones para las cuales fue diseñado no son constantes sino que cambian conforme pasa el tiempo. Aquí se presenta otro problema que es el de control del reactor. Para poder controlar el reactor o sea las condiciones para las cuales fue diseñado y que han cambiado, es necesario determinar como hacer para que esas condiciones que han cambiado vuelvan a las condiciones de operación óptimas.

Para lograr la optimización de un sistema se requiere de técnicas de cálculo, que se pueden encontrar en la literatura (12 y 18) y que no se tratarán en este trabajo.

Los balances de materia y energía en un reactor proporcionan las bases para relacionar la velocidad de producción y la composición de los productos con la velocidad de la reacción química. Si se tiene una operación intermitente, o bien una de flujo continuo, existirán cambios con respecto al tiempo o con respecto a la composición en el reactor.

Cuando se aplica el balance de materia en un sistema con una sola reacción, se puede hacer para cada uno de los reactivos o bien únicamente para el reactivo limitante. Cuando se trata de sistemas con más de una reacción se puede hacer un balance para cada reacción o bien uno solo considerando la velocidad neta de descomposición del reactivo clave con respecto a todas las reacciones.

2.2).- BALANCE DE MATERIA.

El balance de materia de un reactante puede escribirse en forma general para cualquier tipo de reactor, para un incremento de tiempo Δt y un incremento de volumen ΔV .

$$\left[\begin{array}{l} \text{Masa de reactante alimen} \\ \text{da al elemento de volu} \\ \text{men.} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Masa de reactan} \\ \text{te que sale del} \\ \text{elemento de volu} \\ \text{men.} \end{array} \right]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Masa de reactante} \\ \text{convertida en el} \\ \text{elemento de volu-} \\ \text{men.} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Acumulación del reac-} \\ \text{tante en el elemento} \\ \text{de volumen.} \end{array} \right]$$

Los dos primeros términos corresponden a la masa de reactante que entra y sale del reactor en el tiempo Δt , El tercer término depende de la velocidad de reacción en el elemento de volumen ΔV . Siendo el término que se encuentra a la derecha de la igualdad, el que expresa el cambio de la masa dentro del reactor con respecto al tiempo.

2.3).- BALANCE DE ENERGIA.

Los balances de energía son necesarios, ya que la velocidad de reacción es función de la temperatura. Por lo que el propósito de un balance de energía es el de determinar la temperatura en diferentes puntos del reactor o bien la temperatura a diferentes tiempos de reacción o cuantificar el calor que debiera eliminarse o suministrarse, según el tipo de reactor y el objetivo del balance.

Si se aplica el balance de energía para un elemento de volumen " ΔV ", y un período de tiempo " Δt ", se obtiene la siguiente expresión:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Energía en la alimenta} \\ \text{ción al elemento de vo} \\ \text{lumen.} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Energía en la corrien-} \\ \text{te que sale del elemen} \\ \text{to de volumen.} \end{array} \right]$$

$$+ \left[\begin{array}{l} \text{Energía transferida} \\ \text{desde los alrededores} \\ \text{res.} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Acumulación de energía} \\ \text{en el elemento de volu-} \\ \text{men.} \end{array} \right]$$

Para que el balance de energía quede completo, se deben incluir todos los términos que se refieren a la energía de un fluido. Sin embargo, en un reactor químico solo importa la energía interna, la energía de presión-volumen y en ocasiones el trabajo mecánico.

Las diferencias entre el primero y segundo términos representan las diferencias de temperatura y energías debidas a las diferentes manifestaciones de energía al haber cambio de composición de la corriente de salida con respecto a la que entra.

El tercer término representa los cambios de energía con los alrededores, que se originan en la transferencia térmica a través de las paredes del reactor. La entalpía de una sustancia que se produce por una reacción química es: Entalpía de la sustancia = Entalpía de los reactivos + Calor de la reacción. Si la reacción se verifica a 25°C la expresión quedaría de la siguiente forma: Entalpía de la sustancia a 25°C = Entalpía de los reactivos a 25°C + Calor estandar de reacción:

Esto significa que el término de absorción o desprendimiento de energía por la reacción está contenido en el segundo término de la expresión y también en el cuarto término de la misma.

2.4).- FORMULACION DE MODELOS DE REACTORES QUIMICOS.

En esta sección se plantearán las ecuaciones para describir el comportamiento dinámico de los diferentes tipos de reactores sobre la base de ecuaciones diferenciales de los balances de materia y energía correspondientes.

2.4.1).- Reactor intermitente.

Si se toma en cuenta que para este tipo de reactor no hay flujo de reactivos o productos (los términos de entrada y salida son cero), si se tiene intercambio de calor únicamente con el exterior, se tiene:*

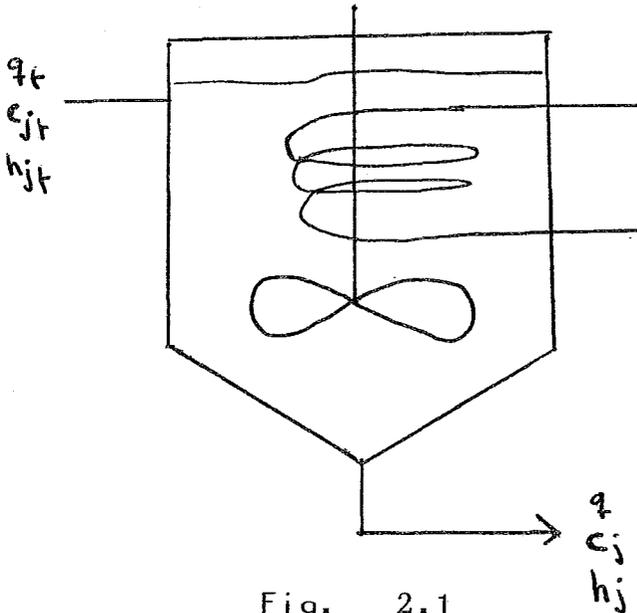


Fig. 2.1

Las ecuaciones generales referidas a la figura 2.1, serían:

$$q_f C_{jt} - q C_j + \alpha_j r V = \frac{dVC_j}{dt} \quad 2.1$$

donde: $j = 1, \dots, s$ (componentes de la reacción), existiendo "s" ecuaciones similares para cada componente.

La ecuación 2.1 se obtiene para el caso en que sólo se tiene una sola reacción en el sistema. Si se hacen las simplificaciones relativas al reactor intermitente; "q_f" y "q" son iguales a cero. - El volumen es constante e igual a "V_r"; la ecuación 2.1 se reduce a:

$$\alpha_j r V = \frac{dVC_j}{dt} = V \frac{dC_j}{dt} \quad 2.2$$

$$\frac{dC_j}{dt} = \alpha_j r$$

Si se define la conversión como:

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

la ecuación 2.2 se transforma a:

$$\frac{dZ}{dt} = r(Z, T) \quad 2.3$$

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

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

2.4.1.a).- Balance de energía.

En el balance de energía para un reactor - intermitente, el término de generación de calor que da incluido en la acumulación.

Con referencia a la figura 2.1 se obtiene:

$$q_t \sum_{j=1}^S c_{jt} h_{jt} - q \sum_{j=1}^S c_j h_j - Q = \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^S V c_j h_j \quad 2.5$$

Normalmente se tiene que para un reactor - intermitente, donde el volumen es constante y los términos de entrada y salida son cero, la ecuación 2.5 se reduce a:

$$\frac{d}{dt} \sum V c_j h_j = -Q \quad 2.6$$

si en la ecuación 2.6 se desarrolla el primer término:

$$V \sum c_j (dh_j/dt) + V \sum h_j (dc_j/dt) = -Q \quad 2.7$$

$$\frac{dh_j}{dt} = \frac{\partial h_j}{\partial T} \frac{dT}{dt} = c_{pj} \frac{dT}{dt} \quad 2.8$$

Si se tiene una sola reacción, sustituyendo la ecuación 2.2 en 2.7 y combinando con la ecuación 2.8 se obtiene:

$$V \sum c_j c_{pj} (dT/dt) + V \sum h_j \alpha_j r = -Q \quad 2.9$$

$\sum c_j c_{pj} = C_p$ volumétrico de la mezcla.

$\sum \alpha_j h_j =$ Calor de reacción.

obteniéndose finalmente:

$$\frac{dT}{dt} = -\Delta H_r / C_p - Q / V C_p \quad 2.10$$

Si:

$$Q' = Q / V C_p \quad ; \quad J = \Delta H_r / C_p$$

La ecuación 2.10 se simplifica, quedando:

$$\frac{dT}{dt} = J_r - Q' \quad 2.10'$$

Para varias reacciones simultáneas se obtiene:

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^R J_i r_i - Q \quad 2.11$$

Las ecuaciones de los balances de materia y energía integran un modelo generalizado (referencias (1,6,16)), pero es necesario conocer la expresión cinética para cada caso particular.

2.4.2).- Reactor tipo tanque agitado.

Este tipo de reactor se utiliza para reacciones en fase líquida con pequeñas variaciones en volumen. El caudal volumétrico total en la alimentación estará compuesto tanto de reactantes, así como de cualquier fluido inerte o algún diluyente. En una operación normal el volumen será constante, y por lo tanto el caudal volumétrico de salida será igual al de entrada al reactor. Si el caudal que entra al reactor no es el mismo que sale del -

reactor, el volumen de la mezcla no será constante, y la variación del volumen es igual a la diferencia entre los caudales volumétricos de entrada y salida del reactor, es decir:

$$\frac{dV}{dt} = q_f - q \quad 2.12$$

Si se examina un ejemplo sencillo, en donde entra un reactivo "A" con una concentración " C_{Af} ", y reacciona reversiblemente para formar "B" la velocidad de reacción por unidad de volumen a la temperatura del reactor es:

$$r = k C_A - k' C_B$$

La cantidad de "A" en el reactor es " $V C_A$ " y ésta cambia debido a:

- 1).- "A" entra continuamente en la alimentación.
- 2).- Algo de "A" se elimina con el producto.
- 3).- "A" reacciona para formar "B" en el reactor.

Las velocidades a las que estas variantes tienen lugar son:

- 1).- Caudal de suministro de "A" en la alimentación = $q_f C_{Af}$
- 2).- Caudal de eliminación de "A" en el producto = $q C_A$

3).- Velocidad de desaparición de "A" por la reacción = $V(kC_A - k'C_B)$

Por lo tanto:

$$\frac{dVC_A}{dt} = q_t C_{A_t} - q C_A - V(kC_A - k'C_B) \quad 2.13$$

Si el volumen es constante, se puede dividir por "q" y obtener:

$$\Theta \frac{dC_A}{dt} = C_{A_t} - C_A - \Theta(kC_A - k'C_B) \quad 2.14$$

Un balance similar para "B" daría:

$$\Theta = \frac{dC_B}{dt} = -C_B + \Theta(kC_A - k'C_B) \quad 2.15$$

Si el tiempo "t = 0", las concentraciones son: " $C_A = C_{A0}$ " y " $C_B = C_{B0}$ " siendo la concentración total en la alimentación " C_{Af} ". Haciendo " $C_c = C_A + C_B$ " y sumando las ecuaciones 2.14 y 2.15, se obtiene:

$$\Theta \frac{dC_c}{dt} = C_{A_t} - C_c \quad 2.16$$

con $C_c = C_{Af}$ para "t = 0". De modo que $C_A + C_B = C_{Af}$ o bien:

$$C_A = C_{A_t} - \bar{C} \quad 2.17$$

donde:

$$C_B = \bar{C}$$

Si ahora se sustituye en la ecuación 2.14- o 2.15 se obtiene para la conversión:

$$\Theta \frac{dZ}{dt} = -Z + \Theta [(R C_{A_T} - Z) - k' Z] \quad 2.18$$

con

$$Z = C_{A_T} - C_{A_0} = C_{B_0} \quad \text{para } t = 0$$

Las ecuaciones para el estado estacionario se obtienen igualando a cero las derivadas respecto al tiempo:

$$0 = C_{A_T} - C_A - \Theta (R C_A - k' C_B)$$

$$0 = -C_B + \Theta (R C_A - k' C_B) \quad 2.19$$

Si el volumen no es constante la ecuación- 2.13 se convierte en:

$$V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} = q_f C_{A_T} - q C_A - V(R C_A - k' C_B) \quad 2.20$$

Sustituyendo la ecuación 2.12 en la ecuación 2.20- se obtiene:

$$V \frac{dC_A}{dt} = q_f (C_{A_T} - C_A) - V(R C_A - k' C_B) \quad 2.21$$

Para la reacción general " $\sum \alpha_j A_j = 0$ " la concentración en la alimentación es " C_{j_f} ", y permanece constante.

Entonces el número de moles de " A_j " en el tanque es " VC_j ", y la velocidad de reacción tiene de nuevo tres términos de contribución:

- 1).- Caudal de "A" en la alimentación

$$= q_f C_{jf}$$
- 2).- Caudal de eliminación de "A" con el producto

$$= q C_j$$
- 3).- Velocidad de desaparición de "A" por la reacción

$$= \alpha_j V_r (C_1, \dots, C_s, T)$$

Por consiguiente se tiene la ecuación:

que para volumen constante y $q = q_f$ se convierte en:

$$\theta \frac{dC_j}{dt} = C_{jf} - C_j + \alpha_j \theta \tau (C_1, \dots, C_s, T) \quad 2.22$$

$$\text{Si } "C_{j0}" = C_{jf} + \alpha_j \bar{z} \quad 2.23$$

$$C_j(t) = C_{jf} + \alpha_j \bar{z}(t) \quad 2.24$$

Sustituyendo la ecuación 2.23 y dividiendo por α_j , se obtiene la ecuación única:

$$\theta \frac{d\bar{z}}{dt} = -\bar{z} + \theta \tau(\bar{z}, T) \quad 2.25$$

$$\bar{z}(0) = \bar{z}_0$$

en donde la velocidad de reacción puede expresarse en función de la conversión \bar{z} .

En el estado estacionario las condiciones iniciales no intervienen, y las ecuaciones 2.22 y 2.25 se convierten en:

$$0 = C_{jt} - C_j + \alpha_j \theta \gamma (C_1, \dots, C_s, T) \quad 2.26$$

$$0 = -\bar{F} + \theta \gamma (\bar{F}, T) \quad 2.27$$

Cuando se tienen "R", reacciones independientes, el balance es exactamente el mismo, solo que ahora todas las reacciones pueden contribuir a la formación o desaparición de "A". Por lo que:

$$\theta \frac{dC_j}{dt} = C_{jt} - C_j + \theta \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \gamma_i (C_1, \dots, C_s, T) \quad 2.28$$

$$C_j = C_{jt} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \bar{F}_{i,0} \quad 2.29$$

y sustituyendo:

$$C_j(t) = C_{jt} + \sum \alpha_{ij} \bar{F}(t) \quad 2.30$$

para obtenerse:

$$\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \left(\theta \frac{d\bar{F}}{dt} + \bar{F}_i - \theta \gamma_i \right) = 0 \quad 2.31$$

$$\theta \frac{d\bar{F}}{dt} = -\bar{F}_i + \theta \gamma_i (\bar{F}_1, \dots, \bar{F}_R, T) \quad 2.32$$

con

$$\bar{F}_i(0) = \bar{F}_{i,0}, \quad C_{jt} = \text{constante}$$

R ecuaciones para $i = 1, \dots, r$

2.4.2.b).- Balance de energía.

Si " T_f " y " T " son las temperaturas de la alimentación y la del reactor respectivamente y puesto que el reactor contiene " VC " moles de " A_j " la entalpía total del contenido del reactor es " $V (\sum C_j h_j(T))$ ". De nuevo se tienen tres términos en la expresión de la variación de la entalpía total (los dos primeros serán análogos a los del balance de materia):

- 1).- Caudal de entrada de entalpía en la alimentación =

$$q \sum C_{jt} h_{jt}(T_f)$$

- 2).- Caudal de entalpía con los productos =

$$q \sum C_j h_j(T)$$

Si la reacción es exotérmica, puede ser necesario enfriar (o calentar en el caso de una reacción endotérmica), debiéndose incluir este término:

- 3).- Calor transferido desde o hacia los alrededores =

$$Q^*$$

Si se requiere calentar " Q^* " se hace negativo, y si la operación es adiabática " $Q^* = 0$ ". Quedando el balance de energía de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dt} (V \sum C_j h_j(T)) = q \sum C_{jt} h_{jt}(T_f) - q \sum C_j h_j(T) - Q^* \quad 2.33$$

y dividiendo por "q":

$$\theta \frac{d}{dt} = \sum c_j h_j(T) = \sum c_{i+} h_{j+}(T) - \sum c_j h_j(T) - Q^*/q \quad 2.34$$

Ahora bien al tomar la derivada del primer término debe hacerse teniendo en cuenta que es una suma de productos en la que los segundos factores son funciones de "T" y "C₁, ..., C_s":

$$\theta \frac{d}{dt} \sum c_j h_j = \theta \frac{d}{dt} \sum c_j h_j(T) + \theta \sum c_j \left(\frac{\partial h_j}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dt} \right) + \sum \left(\frac{\partial h_j}{\partial c_k} \right) \left(\frac{dc_k}{dt} \right) \quad 2.35$$

En esta expresión el último término desaparece puesto que:

$$\sum c_j \left(\frac{\partial h_j}{\partial c_k} \right) = 0$$

Además " $\partial h_j / \partial T = C_{p,j}$ ", que es la capacidad calorífica total por unidad de masa de la mezcla - reaccionante. Para evaluar el primer término, se toma la ecuación del balance másico (2.22) para el componente "j" y se multiplica por "h_j" que para una sola reacción da como resultado:

$$2.36$$

Habrán una ecuación para cada componente, si se suman estas ecuaciones el último término " $\theta \alpha_j(T)$ " generará el término " $\sum \theta \alpha_j h_j(T)$ " el cual es igual al calor de reacción multiplicado por " θ ".

Cuando hay varias reacciones la expresión 2.36 se transforma a:

$$\Theta \sum_{j=1}^S \frac{dC_j}{dt} h_{jt}(T) = \sum_{j=1}^S C_{jt} h_{jt}(T_f) - \sum_{j=1}^S C_j h_j(T) + \Theta \sum_{i=1}^R \Delta H_i r_i \quad 2.37$$

Si se combinan las ecuaciones 2.33, 2.34 y 2.35 se obtiene:

$$\Theta C_p \frac{dT}{dt} + \Theta \sum_{i=1}^R \Delta H_i r_i = \sum_{j=1}^S C_{jt} [h_{jt}(T_f) - h_j(T) - Q^*/q] \quad 2.38$$

Si las capacidades caloríficas son constantes, el primer término de la ecuación 2.36 es:

$$\sum C_{jt} C_{pj} (T_f - T) = C_p (T_f - T) \quad 2.39$$

finalmente si a la expresión 2.39 se divide entre "Cp", se llega a:

$$\Theta \frac{dT}{dt} = T_f - T + \Theta \sum_{i=1}^R J_i r_i - Q \quad 2.40$$

en donde:

$$J_i = -\Delta H_i / C_p \quad ; \quad Q = Q^*/q C_p$$

La ecuación 2.40 se reduce en el estado estacionario a la siguiente expresión:

$$0 = T_f - T + \Theta \sum J_i r_i - Q \quad 2.41$$

2.4.3).- Reactor tubular homogéneo.

Este equipo se opera normalmente en estado-

estacionario, por lo que las propiedades son constantes con respecto al tiempo. Aunque las propiedades de la corriente van cambiando de punto a punto conforme la mezcla fluye a través de reactor.

En el reactor tubular ideal se hacen varias consideraciones: no existe mezclado en la dirección axial, y si un mezclado perfecto en la dirección radial, así como una velocidad uniforme.

2.4.3.a).- Balace de materia.

Si se hace un balace de materia en base a la figura 2.2, se tiene:

SEGMENTO DE VOLUMEN

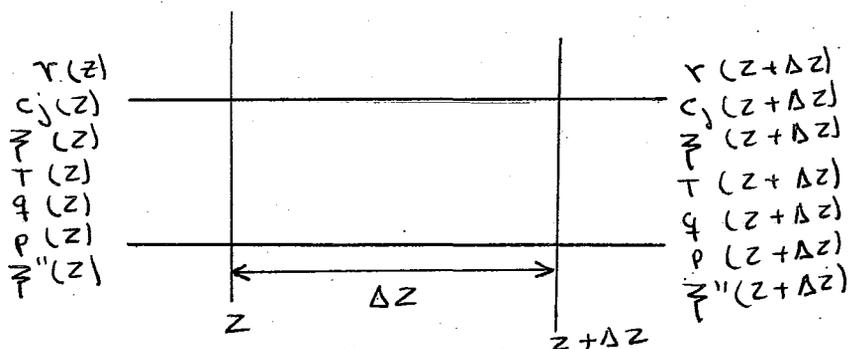


Fig. 2.2

- 1).- Moles de "A_j" que entran en "z" = $v A_r C_j(z)$
- 2).- Moles de "A_j" que salen en "z + Δz" = $v A_r C_j(z + Δz)$
- 3).- Moles de "A_j" que se transforman = $A_r Δz α_j r(C, T)$

Por consiguiente:

$$V A_T (C_j(z+\Delta z) - C_j(z)) = \alpha_j \tau (C, T) A_T \Delta z \quad 2.42$$

dividiendo por " $A_T \Delta z$ " y tomando el límite cuando " $\Delta z \rightarrow 0$ " se obtiene:

$$V \frac{dC_j}{dz} = \alpha_j \tau (C, T) \quad 2.43$$

La ecuación 2.43 es una ecuación diferencial en " $C(z)$ ", sujeta a condiciones iniciales que especifican la composición en la alimentación.

Si se define a " $C_j(z)$ " como:

$$C_j(z) = C_{j0} + \alpha_j(z) \quad 2.44$$

y se sustituye en la ecuación 2.42 se obtiene la ecuación única (independientemente de los componentes):

$$V \frac{dZ}{dz} = \tau (Z, T), \quad Z(0) = Z_0 \quad 2.45$$

Quando se tienen varias reacciones simultáneas ($\sum_{j=1}^R \alpha_{ij} A_j = 0$), $i = 1, \dots, R$, la única diferencia en el balance fundamental es reconocer que la velocidad de formación o desaparición de " A_i " será debido a todas las reacciones y así se tendrá $(A_i \Delta z) = \sum_{j=1}^R \alpha_{ij} \tau (C, T)$, con lo que la ecuación 2.42 se convierte en:

$$V \frac{dC_j}{dz} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \tau_i (C, T) \quad 2.46$$

Que está sujeta a las mismas condiciones límite para "z = 0". Si ahora se define a "C_j(z)" como:

$$C_j(z) = C_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \bar{z}_i(z) \quad 2.47$$

y se sustituye en la ecuación 2.46, se obtiene:

$$\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \left[v \frac{d\bar{z}_i}{dz} - r_i(\bar{z}, T) \right] = 0 \quad 2.48$$

Que también puede escribirse:

$$v \frac{d\bar{z}}{dz} = r_i(\bar{z}, T) \quad 2.49$$

Si la densidad no es constante, la velocidad lineal no será constante, ya que:

$$G = \rho(z) v(z) \quad 2.50$$

En donde "G" es el caudal masico por unidad de área; este es constante o de otra manera habrá una acumulación de masa en algun punto del reactor. En el balance másico se debe decir ahora que "v(z)C_j(z)" es el flujo de "A_j" a través de la sección j en "z" y "v(z + Δz)C_j(z + Δz)" es el flujo en "z + Δz". Aplicando el balance como se hizo anteriormente y tomando el límite Δz → 0. Se tiene:

$$\frac{d}{dz} (v(z) c_j(z)) = \alpha_j r(c, T) \quad 2.51$$

Si se tiene la concentración expresada en fracción masa:

$$c_j = \rho g_j / m_j \quad 2.52$$

de la ecuación 2.51 se obtiene:

$$\frac{d}{dz} (v \rho g_j) = \alpha_j m_j \tau \quad 2.53$$

en donde $\rho v = G =$ flujo másico total por unidad de área. De este modo:

$$G \frac{dg_j}{dz} = \alpha_j m_j \tau \quad 2.54$$

$$g_j(z) = g_{j0} + \alpha_j m_j \bar{z}''(z) \quad 2.55$$

$$G \frac{d\bar{z}''}{dz} = \tau(\bar{z}'', T) \quad \bar{z}''(0) = 0 \quad 2.56$$

Para reacciones simultáneas:

$$G \frac{dg_j}{dz} = \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j \tau_i(g, T) \quad 2.57$$

y la sustitución de:

$$g_j(z) = g_{j0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} m_j \bar{z}''(z) \quad 2.58$$

da:

$$\sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \left[G \frac{d\bar{z}''}{dz} - \tau_i(\bar{z}'', T) \right] \quad 2.59$$

$$G \frac{d\bar{z}''}{dz} = \tau_i(\bar{z}'', \bar{z}'', \dots, \bar{z}'', T) \quad 2.60$$

2.4.3.b).- Balance de energía.

Al efectuar el balance de energía, se desprecian las energías potenciales y cinéticas de los reactantes y las pérdidas por fricción en el sistema, únicamente se realiza un balance de entalpía alrededor del elemento de volumen, con relación a la figura 2.2 se tiene:

- 1).- Flujo de entalpía que entra en la sección en "z" =

$$\sum v(z) c_j(z) h_j(T(z))$$

- 2).- Flujo de entalpía que sale en la sección en "z + Δz" =

$$\sum v(z+\Delta z) c_j(z+\Delta z) h_j(T(z+\Delta z))$$

- 3).- Velocidad de eliminación de calor = $Q^*(z) \Delta z$

Siendo "Q*" positivo si se elimina calor. Por consiguiente:

$$v \sum c_j h_j(z+\Delta z) - v \sum c_j h_j(z) = -Q^* \Delta z \quad 2.61$$

Si se divide por "Δz", y se toma el límite cuando "Δz → 0", se obtiene:

$$\sum v \frac{dc_j}{dz} h_j + \sum v \frac{dh_j}{dT} \cdot \frac{dT}{dz} = \sum x_j h_j r + \sum v c_j c_{p,j} \frac{dT}{dz} \quad 2.62$$

de la ecuación 2.51 y la definición de "c_{p,j}" se obtiene la siguiente expresión:

$$J = -\Delta H/c_p ; c_p = \sum c_j c_{p,j} ; Q = Q^*/c_p$$

que combinandolas con la ecuación 2.62 conducen a:

$$v \frac{dT}{dz} = J r - Q \quad 2.63$$

Si la ecuación 2.63 se multiplica por la densidad " ρ " se obtiene:

$$G \frac{dT}{dz} = J'' r - Q'' \quad 2.64$$

en donde:

$$J'' = \rho J = - \rho H / C_p$$

$$Q'' = \rho Q = (Q^* / C_p) \rho$$

Para el caso de reacciones simultáneas las expresiones anteriores se transforman a:

$$v \frac{dT}{dz} = \sum_{i=1}^R J_i r_i - Q \quad 2.65$$

$$G \frac{dT}{dz} = \sum_{i=1}^R J_i'' r_i - Q'' \quad 2.66$$

$$J_i = - \Delta H_i / C_p = J_i'' / \rho$$

2.4.4).- Reactores empacados.

En la sección anterior se uso el modelo de flujo tapón como base para reactores homogéneos tubulares. Se pueden usar las mismas ecuaciones y el mismo sistema de cálculo para reactores de lecho fijo, siempre que el comportamiento del reactor no se desvie mucho de la consideración de flu-

jo tapón. Solamente es necesario reemplazar la velocidad de reacción homogénea de dichas ecuaciones con la velocidad total de la reacción catalítica. Cuando hay desviaciones del comportamiento de flujo tapón es necesario considerar en los balances el efecto radial y axial de transferencia de masa y calor.

En la figura 2.3 se representa una sección de reactor catalítico de lecho fijo, en el que se considera un pequeño elemento de volumen de radio "r", espesor " Δr " y altura " Δz ", a través del cual fluye la mezcla reaccionante.

2.4.4.a).- Balance de materia.

Si se toman en cuenta las difusiones axiales y radiales, en el balance de materia existirán los siguientes términos:

1).- Masa que entra por el flujo longitudinal = $2\pi r \delta r G' Y z$

2).- Masa que entra por difusión radial = $-D_r 2\pi r \delta z (\partial Y / \partial r) r$

3).- Masa que entra por difusión longitudinal = $-D_z 2\pi r \delta r (\partial Y / \partial z) z$

La masa que sale del elemento es:

4).- Masa que sale por el flujo longitudinal = $2\pi r \delta r G' Y z + \Delta z$

Continuación de la tabla 4.5

| Etapa | Moles de Etileno | Temperatura |
|-------|------------------|-------------|
| 23 | 0.030240 | 334.96 |
| 24 | 0.027354 | 335.20 |
| 25 | 0.024409 | 335.45 |
| 26 | 0.021409 | 335.69 |
| 27 | 0.018358 | 335.91 |
| 28 | 0.015276 | 336.08 |
| 29 | 0.012199 | 336.18 |
| 30 | 0.0092084 | 336.98 |

Si únicamente se cambia el tiempo de desactivación del catalizador, se tienen los siguientes resultados:

Tiempo de desactivación del catalizador=30

| Etapa | Moles de Etileno | Temperatura |
|-------|------------------|-------------|
| 1 | 0.084080 | 322.98 |
| 2 | 0.082312 | 323.01 |
| 3 | 0.080534 | 323.07 |
| 4 | 0.078746 | 323.13 |
| 5 | 0.076950 | 323.21 |
| 6 | 0.075144 | 323.28 |
| 7 | 0.073328 | 323.36 |
| 8 | 0.071503 | 323.44 |
| 9 | 0.069667 | 323.52 |
| 10 | 0.067822 | 323.61 |
| 11 | 0.065967 | 323.69 |
| 12 | 0.064100 | 323.81 |
| 13 | 0.062224 | 323.87 |

Continuación

| Etapa | Moles de Etileno | Temperatura |
|-------|------------------|-------------|
| 14 | 0.060336 | 323.96 |
| 15 | 0.058437 | 324.06 |
| 16 | 0.056526 | 324.15 |
| 17 | 0.054603 | 324.25 |
| 18 | 0.052668 | 324.36 |
| 19 | 0.050721 | 324.46 |
| 20 | 0.048761 | 324.57 |
| 21 | 0.046787 | 324.68 |
| 22 | 0.044801 | 324.79 |
| 23 | 0.042800 | 324.91 |
| 24 | 0.040786 | 325.02 |
| 25 | 0.038758 | 325.14 |
| 26 | 0.036716 | 325.26 |
| 27 | 0.034661 | 325.38 |
| 28 | 0.032592 | 325.49 |
| 29 | 0.030512 | 325.01 |
| 30 | 0.028421 | 325.70 |

Comentario.

De acuerdo a los resultados que se presentan de este problema, se puede ver como influye el tiempo de desactivación del catalizador en el grado de conversión que se pretende alcanzar.

Por las condiciones en que se trabajó este reactor, se puede ver que la temperatura varía muy poco, esto se debe a que el sistema de enfriamiento que se utilizó permitía una buena recuperación del calor generado por la reacción.

PROBLEMA NUMERO 6.

La producción de Cloruro de Vinilo por medio de Acetileno, que se hace pasar con un exceso de cloruro de Hidrógeno sobre un catalizador de cloruro mercurioso que se encuentra en un soporte de carbón activado. El diámetro de los tubos que forman el reactor es de 1/4 de pulgada y contiene de 8-10 % de catalizador. La temperatura inicial es de 120°C, y el calor de reacción $\Delta H = -26000$ Cal/g mol de cloruro de Vinilo.

Para la resolución de este problema se propone que la mezcla reaccionante se desplaza con un flujo tapón; el diámetro del tubo se puede considerar pequeño, de manera que la temperatura en la dirección radial es despreciable.

Otros datos son:

Coeficiente de transferencia térmica = $0.0016 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^2 \text{ seg } ^\circ\text{C}}$

Viscosidad = $0.002 \text{ Kg/m}^2\text{-seg.}$

Constante de velocidad = $1.05 \text{ E} + 5 \text{ Exp } (-6000/\text{RT})$

Area de transferencia por unidad de volumen de catalizador = 640.0 m^{-1}

Número de tapas = 30.

Alimentación = 527.4 g mol/h.

Presión inicial = 1.5 atm.

Volumen de cada etapa = 0.00031669

Moles de acetileno = 273.62

Moles de Cloruro de hidrógeno = 273.62

Observaciones.

En la resolución de este problema se tomó como base el modelo propuesto por Ogunye (Ref. 37) El modelo propuesto es un poco más complejo que todos los anteriormente tratados, ya que éste toma en cuenta la caída de presión que existe en todo el reactor, así como también al igual que en el problema número 6 se hace la consideración de que existe desactivación del catalizador conforme el tiempo de permanencia de éste en el reactor aumenta.

Resultados.

El problema se corrió en la computadora con diferentes tiempos de desactivación del catalizador por lo que se presentan varias tablas de datos, así como una gráfica en la que se pueden apreciar en una forma más clara como afectan los tiempos de desactivación del catalizador la conversión de reactivos a productos.

Primera corrida:

Tiempo de desactivación del catalizador = 0.25

El número de iteraciones que realiza el programa en los balances de materia y energía son:

BM = 25, BE = 21.

Tiempo de "CPU" = 9.746 segs.

5).- Masa que sale por difusión radial

$$= -D_r 2\pi (r + \Delta r) \Delta z \left(\frac{\partial Y}{\partial r} \right)_{r + \Delta r}$$

6).- Masa que sale por difusión longitudinal

$$= -D_z 2\pi r \Delta r \left(\frac{\partial Y}{\partial z} \right)_{z + \Delta z}$$

7).- Masa del componente producido por la reacción química =

$$2\pi r \Delta r \Delta z \rho_b r$$

Si se expanden los términos evaluados en " $z + \Delta z$ " y " $r + \Delta r$ " en series de Taylor alrededor de los puntos " r " y " z " respectivamente, la ecuación del balance de materia para el estado estacionario será:

$$D_r \left\{ \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial Y}{\partial r} \right\} + D_z \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - G \frac{\partial Y}{\partial z} = \rho_b r_p \quad 2.67$$

2.4.4.b).- Balance de energía.

De manera similar a lo expuesto en la sección 2.4.4.a, la ecuación para el balance de energía sería la siguiente:

$$k_r \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right\} + k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - G C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \rho_b Y_p (\Delta H) + Q \quad 2.68$$

Si la concentración de reactivo que entra al reactor es " Y_0 " y no hay dispersión axial en la línea de alimentación, las condiciones a la frontera serán:

$Y = Y_0$ a $z = 0$ para todos los valores de "r"

$uY_0 = -D_L(dY/dz) + u(C)$ a "z" para todos los valores de "r".

$dY/dr = 0$ a $r = r_0$ para todos los valores de "z"

$dC/dr = 0$ a $r = 0$ para todos los valores de "z"

Si se definen las siguientes variables adimensionales:

$$\xi = Y_0 - Y/Y_0$$

$$r^* = r/d_p \quad ; \quad z^* = z/d_p$$

en donde ξ es la conversión, Y_0 la concentración inicial; Y la concentración en cualquier posición, r el radio del anillo, Δz la altura.

En términos de estas variables, la ecuación 2.67 toma la forma:

$$-\frac{1}{Pe_r} \left\{ \frac{1}{r^*} \frac{\partial \xi}{\partial r^*} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^{*2}} \right\} + \frac{\partial \xi}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_L} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^{*2}} - \tau_p \rho_b d_p / c_0 u = 0 \quad 2.69$$

en donde:

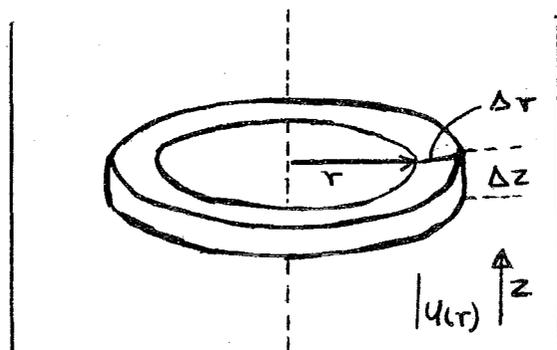
$$Pe_r = u d_p / D_r \quad ; \quad Pe_L = u d_p / D_z$$

Si se desprecian los efectos difusionales de las ecuaciones 2.67 y 2.68, los balances de materia y energía para un componente de la mezcla reaccionante serán:

2.70

Estas ecuaciones son similares a las obtenidas en la sección anterior, y que constituyen el modelo aproximado unidimensional para un reactor de lecho fijo.

Las ecuaciones anteriores sirven para poder establecer los perfiles de temperatura y concentración del reactor y así lograr un buen diseño, ya sea isotérmico o adiabático.



Aplicando las ecuaciones resultantes de los balances de materia y energía, el siguiente capítulo fue desarrollado para exponer el método de resolución de los modelos matemáticos de un reactor químico por medio de la matriz bidiagonal.

NOMENCLATURA

C = Concentración.

D = Difusividad.

G' = Flujo másico.

h = Entalpía.

k = Conductividad térmica.

q = Flujo volumétrico.

Q = Calor intercambiado con el exterior.

Y = Concentración en reactores empacados.

α = Coeficiente estequiométrico.

ρ = Densidad.

X = Conversión.

CAPITULO. III
PLANTEAMIENTO DEL MODELO

3.1).- INTRODUCCION AL METODO DE LA MATRIZ BIDIAGONAL.

Los modelos matemáticos para la simulación de reactores de flujo continuo, se derivan de los balances de materia y energía descritos en el capítulo anterior, y de las ecuaciones que representan el equilibrio químico para el sistema reaccionante a través del reactor, existiendo para la resolución de dichos modelos diferentes métodos matemáticos que utilizan diferentes criterios de convergencia.

Para tener una idea más clara de los métodos matemáticos, se hace a continuación un breve estudio del tipo de variables que se involucran, así como una explicación de los métodos de convergencia, los cuales sientan las bases para desarrollar el que aquí se emplea.

3.2).- VARIABLES DEL SISTEMA.

En un problema de ingeniería, tal como la simulación de reactores se tiene un gran número de variables, las cuales van a determinar el comportamiento del sistema. En un tratamiento matemático como el que aquí se presenta, se hace necesario dar valores a ciertas variables para poder inicializar los cálculos. Estas variables van a depender de las variables ya especificadas por el tipo de proceso que se tenga para poder obtener los valores finales de las mismas. Por este método los-

valores calculados se comparan con los valores supuestos hasta que se logra la convergencia.

El número de variables puede dividirse en:

a).- Variables específicas.- Estas variables no cambian durante todo el cálculo, por ejemplo: temperatura, presión inicial, valores de los flujos o concentraciones en la alimentación, número de componentes iniciales, número de etapas, etc.

b).- Variables supuestas por cada iteración.- Estas variables se suponen para poder iniciar los cálculos, pudiendo cambiar en cada iteración, y pueden ser los perfiles de los flujos o concentraciones, la temperatura, así como la presión en cada etapa si existe la información necesaria para poder calcular la caída de presión que puede ocurrir en cada etapa dentro del reactor.

3.3).- MÉTODOS DE CONVERGENCIA.

Una solución de prueba-error de una ecuación implícita que involucra una sola variable consiste en la suposición de la variable desconocida hasta que se encuentra el valor que satisface la ecuación que se está resolviendo.

Una ecuación que involucra una sola variable "x", puede escribirse:

$$f(x) = 0$$

3.1

donde " $f(x)$ " es la función resultante de colocar todos los términos en un solo lado de la ecuación. En una solución por iteraciones se van suponiendo valores sucesivos de " x " de acuerdo a un método sistemático hasta que se encuentra un valor de la variable " x " que satisfaga la condición de: " $f(x) = 0$ ".

Estos métodos sistemáticos son los métodos de convergencia empleados para obtener el valor adecuado de la variable por determinarse.

Algunos de los métodos de convergencia más conocidos que se tienen son los siguientes:

3.3.a).- Método de sustituciones sucesivas

Si la ecuación 3.1 se le escribe como:

$$x = F(x) \quad 3.2$$

y existe un valor " α " que haga que " $f(\alpha) = 0$ ", entonces se puede decir que " $\alpha = F(\alpha)$ ". Para poder comenzar con este método de convergencia es necesario suponer un valor de la variable " x " que se aproxime al valor de la raíz " α " para poder obtener la secuencia de valores " x_1, x_2, x_3, \dots " por medio de la relación:

$$x_{j+1} = F(x_j) \quad 3.3$$

con la esperanza de que el método converga al valor de " α ".

El método de sustituciones sucesivas se puede interpretar gráficamente por medio de la figura 3.1.

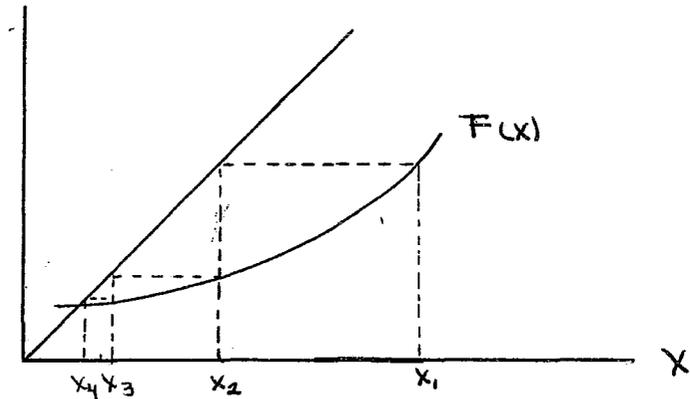


Fig. 3.1

El método alcanzará la convergencia, si - para una constante " ρ " en donde " $0 < \rho < 1$ ", se - cumple la desigualdad dada por la ecuación 3.4.

$$|F(x) - F(\alpha)| \leq \rho |x_1 - \alpha| \quad 3.4$$

siendo válida 3.4 cuando " $(x - \alpha) \leq (x_1 - \alpha)$ ". Para que la desigualdad de la ecuación 3.4 se mantenga, se tiene que:

$$|x_2 - \alpha| = |F(x_1) - F(\alpha)| \leq \rho |x_1 - \alpha| \quad 3.5$$

y puesto que " $\alpha = F(\alpha)$ ", lo que se tiene es:

$$|x_3 - \alpha| = |F(x_2) - F(\alpha)| \leq \rho |x_2 - \alpha| \leq \rho^2 |x_1 - \alpha| \quad 3.6$$

Continuando con el procedimiento, se puede ver que:

$$|x_j - \alpha| \leq \rho^{j-1} |x_1 - \alpha| \quad 3.6'$$

con lo que se cumple que el límite " $x_j = \alpha$ " cuando " j " tiende a infinito.

La desigualdad dada por 3.4 se satisface - si " F " posee una derivada " F' " tal que " $(F'(x)) < \beta < 1$ " para la desigualdad " $|x - \alpha| < |x_i - \alpha|$ ". Cuando el valor de la variable " x_j " se encuentra cercano - al valor de " α ", se cumplirá la siguiente aproximación.

$$x_{j-1} - \alpha = F(\alpha)(x_j - \alpha) \quad 3.7$$

en donde " $F'(\alpha)$ " se llama: factor asintótico de convergencia.

3.3.b).- Métodos de perturbaciones.

En los métodos de perturbaciones la relación que se tiene para poder resolver una ecuación del tipo de la 3.1 es de la forma:

$$x_{k+1} = x_k - f(x_k) / f'(x_k) \quad 3.8$$

Para iniciar los métodos que abarca éste - tipo de resolución, se comienza evaluando " $f(x)$ " - con el valor de " x_0 ", y a la función " f'_k ", se le evaluará por alguna función que establece el método que se esté empleando.

3.3.b.1).- Método de falsa posición.- El método de falsa posición se puede entender mejor - si se hace referencia a la figura 3.2:

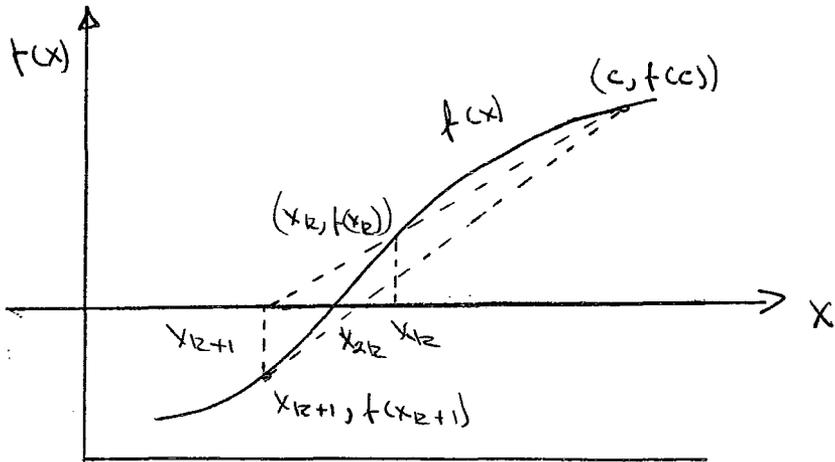


Fig. 3.2

En la figura 3.2, el punto $(c, f(c))$, es un punto de la curva " $y = f(x)$ ". Si se traza una cuerda entre este punto y el punto dado por $(x_k, f(x_k))$, de tal manera que intersecte al eje " x " en el punto $(x_{k+1}, 0)$. Por lo que se tendrá que:

$$x_{k+1} = c \frac{f(x_k) - x_k f(c)}{f(x_k) - f(c)} \quad 3.9$$

Este punto dará una mejor aproximación al valor de " α ". Continuando en la misma forma, obtenemos una sucesión de aproximaciones que conducirán al valor " α " que hace que la ecuación dada por 3.1 se cumpla.

3.3.b.2).- Método del medio intervalo.- Al igual que el método anterior ésta técnica se puede explicar en una forma más clara por medio de una gráfica, como la que se ilustra en la figura 3.3.

El método del medio intervalo proporciona una raíz si los valores de los puntos " x_{L1} " y " x_{R1} " se fijan para poder iniciar el proceso iterativo, de manera que las funciones " $f(x_{L1})$ " y " $f(x_{R1})$ " sean de signos opuestos. Para funciones continuas, el valor dado por la ecuación de la función " $f((x_{L1} + x_{R1})/2)$ " será el valor de la función en el punto intermedio, tomando el signo de la función " $f(x_{L1})$ " o el de " $f(x_{R1})$ ", teniendo como una tercera alternativa que el valor de dicha función sea cero. Si el valor no es cero se puede escoger un segundo par de puntos " x_{L2} " y " x_{R2} " de manera que las funciones " $f(x_{L2})$ " y " $f(x_{R2})$ " sean de signos opuestos, y se cumpla la relación:

$$|x_{L2} - x_{R2}| = \frac{1}{2} |x_{L1} - x_{R1}| \quad 3.10$$

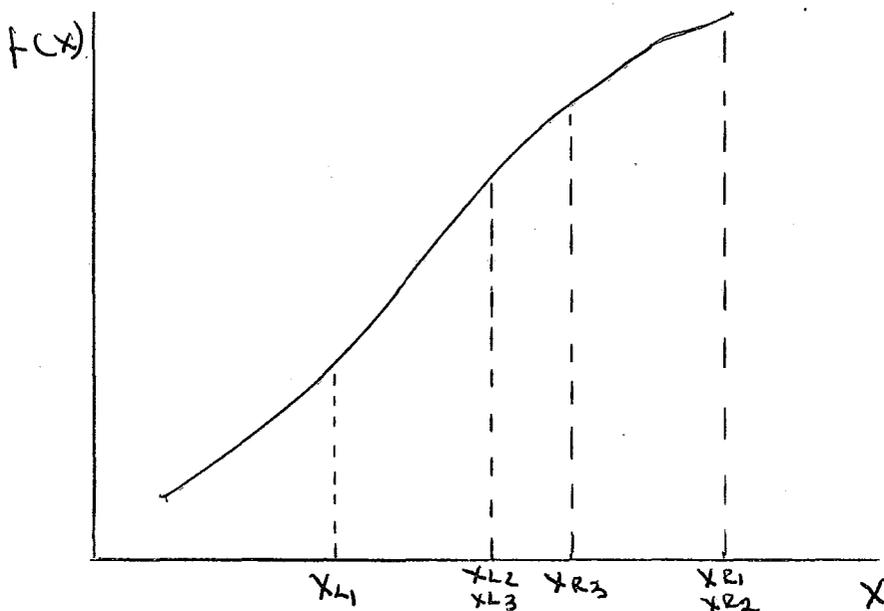


Fig. 3.3.

Si se continua con el proceso iterativo - se puede encontrar un punto " α " en el intervalo - (x_{Lk}, x_{Rk}) para el que se cumpla que " $f(\alpha) = 0$ " y en donde " α " se determina por la estabilidad - del proceso aunque existan más puntos de la fun--- ción donde se cumpla la ecuación 3.1.

3.3.b.3).- Método Regula-falsi. Este méto do de resolución por interacciones de ecuaciones - en forma implícita combina algunas características de los dos anteriores. Para poder entender el de sarrollo de este método se hace referencia a la fi gura 3.4:

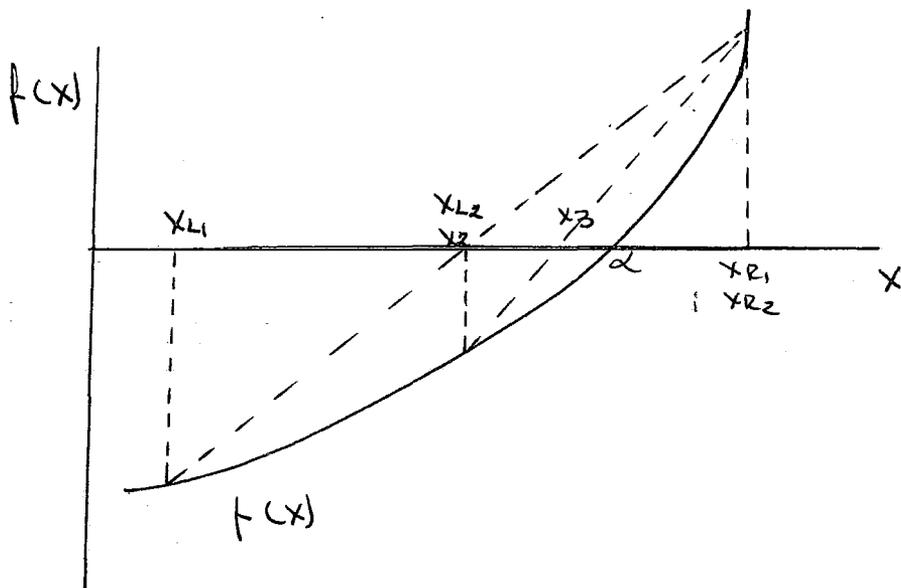


Fig. 3.4

Al igual que en el método del medio intervalo, los puntos " x_{L1} " y " x_{R1} " pertenecen a la curva " $f(x)$ ", de manera que " $f(x_{L1})$ " y " $f(x_{R1})$ " son de signos opuestos. Si el punto " x_2 " es la abscisa del punto de intersección de la cuerda que une los puntos $(x_{L1}, f(x_{L1}))$ $(x_{R1}, f(x_{R1}))$ con el eje " X ", de manera que:

$$x_2 = \frac{x_{L1} f(x_{R1}) - x_{R1} f(x_{L1})}{f(x_{R1}) - f(x_{L1})} \quad 3.11$$

Si " $f(x_2) = 0$ ", el proceso termina con un valor de " $f(x)$ " de cero. Si " $f(x_2)$ " tiene el mismo signo que " $f(x_{R1})$ ", para la próxima iteración se escogerá " $x_{L2} = x_{L1}$ " y " $x_{R2} = x_2$ ". Si " $f(x_2)$ " tiene el mismo signo que " $f(x_{L1})$ ", los valores que se les asignarán a las siguientes variables de la iteración serán " $x_{L2} = x_2$ ", y " $x_{R2} = x_{R1}$ ". El proceso iterativo se continua hasta alcanzar la convergencia por medio de los valores del par (x_{Lk}, x_{Rk}) .

3.3.b.4).- Método de Newton-Raphson. Esta técnica iterativa se inicializa con la suposición de la variable que se va a determinar, el método de Newton-Raphson es un procedimiento muy cómodo para calcular el valor aproximado de dicha variable. Las figuras 3.5, a y 3.5, b muestran dos puntos " $P(x_{L1}, f(x_{L1}))$ ", " $Q(x_{R1})$ " de la gráfica " $f(x)$ ", situados a lados contrarios del eje de las " X ".

Si " PT " es la tangente en " P ". Entonces la abscisa " x_{L1}' " del punto " T " de intersección de la tangente con el eje de las " X ", es un valor aproximado del punto de intersección del eje de

las "X", con la gráfica, y, por lo tanto, de la raíz correspondiente de " $f(x) = 0$ ".

El método de Newton determina la abscisa del punto "T". Para poder determinar la abscisa " x_{L1} ", las coordenadas de "P" son:

La pendiente de la tangente "PT" es " $m_1 = f'(x_{L1})$ ", y según la ecuación de la línea recta, la ecuación de "PT" es:

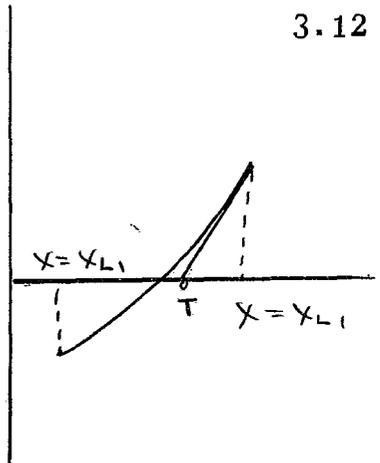
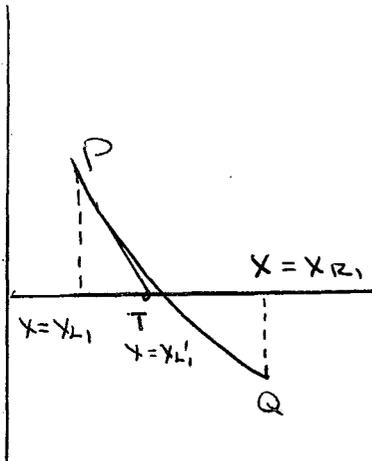


Fig. 3.5

Haciendo " $y = 0$ " y despejando el valor de " $x (=x_{L1}')$ ", se obtiene la fórmula de aproximación de Newton, que es:

$$x_{L1}' = x_{L1} - f(x_{L1}) / f'(x_{L1})$$

3.13

Cuando se ha encontrado el valor de " x_{L1}'' " por la ecuación 3.13 se puede reemplazar " x_{L1}' " por " x_{L1}'' " en el primer miembro y obtenerse:

$$x_{L1}'' = x_{L1}' - f(x_{L1}') / f'(x_{L1}') \quad 3.14$$

como una segunda aproximación. Si se continua con el procedimiento hasta encontrar el valor " x_{L1}^k " - que se aproxime a la raíz exacta.

3.4).- METODO PROPUESTO.

El método de la matriz bidiagonal, hasta el momento de plantearlo no tenía antecedentes de su uso. En el caso de reactores de flujo continuo que es el que se trata en este trabajo, las bases se tomaron del método de la matriz tridiagonal propuesto por Wang (42), y también del método de resolución propuesto por Naphtali (37) que reportan buenos resultados para el caso de destilación de multicomponentes. El algoritmo empleado para la resolución se fundamenta en el modelo presentado por Naphtali ya que éste hace uso del método de Newton (4) modificado y Wang se basa para la resolución de la matriz tridiagonal en el algoritmo de Muller (42), que es una variante mejorada del método de falsa posición.

3.4.1).- Planteamiento del modelo.

Al igual que en los casos de absorción y destilación este método es altamente numérico y di

fácil de manejar incluso e con el uso de calculadoras de bolsillo. Este problema se maneja fácilmente por medio de computadoras digitales y un lenguaje apropiado de programación (Fortran), con el que se puede hacer un programa base (Simulador) - que puede ser aplicado al diseño de reactores, pero sin alterar su estructura original.

El método propuesto se ha aplicado a reactores de flujo continuo tubulares o bien a reactores tipo tanque agitado en serie, encontrándose - que los resultados concuerdan con los obtenidos -- por modelo matemáticos de resolución tradiconales.

En el desarrollo del modelo, el proceso matemático es diferente a los tradicionales, por lo que para poder obtenerlo se han hecho algunas consideraciones y simplificaciones al modelo que se obtiene de aplicar los balances de materia y energía en un reactor que se esté estudiando, y al cual se le considere como un reactor real.

Si se considerará una reacción homogénea que se efectúa en fase líquida en un sistema reaccionante por etapas, de tal manera que el efluente de la primera etapa sea la alimentación a la segunda, la salida de la segunda etapa es la alimentación a la tercera, y así sucesivamente, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.6

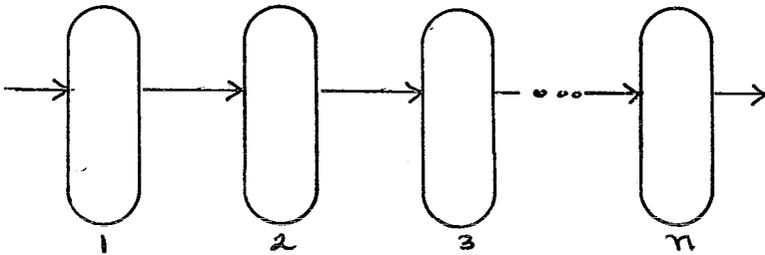


fig. 3.6

Las etapas mostradas en la figura 3.6, pueden presentar variantes tales como: alimentación - a cada etapa, intercambio de calor, ya sea quitándolo o suministrándolo.

Estas etapas pueden ser consideradas como reactores que integran un sistema reaccionante, como por ejemplo reactores en serie o pequeños reactores tubulares conectados de tal manera que formen un reactor con las dimensiones apropiadas para poder obtener la conversión deseada. En el caso de reactores en cascada, cada etapa se equipa con un agitador que produce una mezcla homogénea en la que se mantienen las concentraciones de reactivos uniformes dentro de la etapa, de manera que la corriente de salida de cualquier etapa tendrá la misma composición que el contenido de la etapa de la cual proviene.

Por la dificultad que representa el obtener datos reales de reactores industriales, este estudio se ha hecho en base a problemas teóricos obtenidos en libros y artículos con la información suficiente para poder obtener resultados confiables de los problemas en las diferentes corridas del simulador.

Al igual que en el método de la matriz tri diagonal, las ecuaciones que se tienen que resolver son las que se obtienen al efectuar los balances de materia y energía en la etapa j' esima, pudiendo después generalizar para todo el reactor.

3.4.2).- Balance de materia.

Un balance de materia aplicado en la etapa j' esima del sistema con respecto a cualquier reactivo, y en las condiciones del estado estacionario da por resultado la siguiente ecuación general de diseño aplicable a cualquier reacción:

$$C_{j-1} F_{j-1} = C_j F_j - \left(\frac{dC}{dt} \right) V_j \quad 3.15$$

que se obtuvo en el capítulo anterior, y en donde:

C_{j-1} = Concentración de reactivo en la etapa "j-1".

C_j = Concentración de reactivo en la etapa "j".

r = $-(dC/dt)_j$ = velocidad de reacción en la etapa "j".

F_j = Flujo volumétrico procedente de la etapa "j".

F_{j-1} = Flujo volumétrico procedente de la etapa "j-1".

V_j = Volumen ocupado por la mezcla reaccionante en la etapa "j".

La ecuación 3.15 es la forma más usual del balance de materia, y no se considerarán corrientes laterales. Pudiéndose escribir para su uso como:

$$M_j = 0 = C_{j-1}F_{j-1} - C_j F_j + \left(\frac{dC}{dt}\right)_j V_j \quad 3.16$$

Si se introduce cualquier corriente adicional, por ejemplo una recirculación de material, una corriente nueva, o una porción del flujo total se separa como una corriente lateral en el reactor "j" la ecuación de diseño debe tomar en cuenta un término adicional, quedando la ecuación 3.16 de la siguiente forma:

$$M_j = 0 = C_{j-1}F_{j-1} - C_j F_j + C_s F_s + \left(\frac{dC}{dt}\right)_j V_j \quad 3.17$$

en donde:

C_s = concentración de reactivo en la corriente lateral.

F_s = flujo volumétrico de la corriente lateral, que será positivo si la corriente entra al sistema y negativo si sale.

3.4.3).- Balance de energía.

Un balance de energía que tome en cuenta las consideraciones anteriores, da por resultado la ecuación de diseño que se obtuvo en el capítulo anterior, y la cual es aplicable a cualquier reacción:

$$F_j = F_{j-1} C_{p,j-1} T_{j-1} - F_j C_{p,j} T_j + r_j (-\Delta H)_j V_j - UA_h (T_j - T_a) = 0 \quad 3.18$$

en donde:

T_{j-1}, T_j = temperatura de la mezcla reaccionante en la etapa "j" y "j-1" - respectivamente.

ΔH_{rj} = calor de reacción en la etapa - "j".

U = coeficiente de transferencia térmica.

A_h = área de transferencia térmica.

T_a = temperatura del medio enfriante.

La ecuación 3.19 se puede transformar para su uso en:

$$E_j = 0 = F_{j-1} C_{p,j-1} T_{j-1} - F_j C_{p,j} T_j - \sum v_{rj} V_j \Delta H_{rj} - U A_h (T_j - T_a) \quad 3.20$$

La ecuación 3.20 incluye la posibilidad de tener en el sistema más de una reacción, por lo que el término incluido en la sumatoria será el calor de reacción total generado por la reacción que interesa y todas las demás reacciones laterales que puedan ocurrir.

Si el balance de energía se efectúa tomando en cuenta cualquier corriente lateral, la ecuación 3.20 se convierte en:

$$E_j = 0 = F_{j-1} C_{p,j-1} T_{j-1} - F_j C_{p,j} T_j + F_s C_{p,s} T_s - \sum v_{rj} V_j \Delta H_{rj} - U A_h (T_j - T_a) \quad 3.21$$

en donde:

F_s = flujo molar de la corriente lateral, - que es positiva si la corriente entra al sistema y negativa si sale.

3.5).- RESOLUCION DE LAS ECUACIONES Y METODO DE CONVERGENCIA.

En esta parte se trata la forma del método para resolver un sistema con "n" ecuaciones y "n"-incógnitas " $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ " como el que se obtiene al generalizar las ecuaciones obtenidas en la sección anterior al generalizar las ecuaciones de los balances de materia y energía para todo el reactor.

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \\ \psi_2 &= (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \\ &\vdots \\ \psi_n &= (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \end{aligned} \quad 3.22$$

Si " $X = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)^t$ ", se tendrá entonces que " $f(X) = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)^t$ ". De aquí en adelante se tendrá en cuenta que $1 \leq i \leq n$. Si " $\bar{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)^t$ " es el vector solución de la ecuación 3.22, de manera que " $f_i(\bar{\alpha}) = 0$ ".

Para poder encontrar el vector " $\bar{\alpha}$ ", se necesita un método iterativo, que de los valores más apropiados para que el error involucrado por el método se minimise. A continuación se explicará el-

método de Newton-Raphson por ser el que se utiliza en este trabajo.

Si primero se define a:

$$\psi_{i,j}(\bar{x}) = \frac{\partial \psi_i(\bar{x})}{\partial x_j} \quad 3.23$$

y a continuación la matriz " $\phi(X)$ " como:

$$\phi(X) = (\psi_{i,j}(\bar{x})) \quad 1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n. \quad 3.24$$

Con la matriz " $\phi(X)$ " así definida, el determinante ($\phi(X)$) es Jacobiana del sistema 3.22 - evaluada para el vector " $\bar{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)^t$ ". La Jacobiana se puede escribir en una forma más - explícita como:

$$J = \phi(X)$$

$$J = \begin{vmatrix} \psi_{11}, \psi_{12}, \psi_{13}, \dots, \psi_{1n} \\ \psi_{21}, \psi_{22}, \psi_{23}, \dots, \psi_{2n} \\ \psi_{31}, \psi_{32}, \psi_{33}, \dots, \psi_{3n} \\ \vdots \\ \psi_{n1}, \psi_{n2}, \psi_{n3}, \dots, \psi_{nn} \end{vmatrix}$$

Si se define el vector " $\psi(\bar{x})$ " como:

$$\psi(\bar{x}) = [\psi_1(\bar{x}), \psi_2(\bar{x}), \dots, \psi_n(\bar{x})]^t \quad 3.25$$

Con esta definición, y teniendo en cuenta el vector inicial " $x_0 = (x_{10}, x_{20}, x_{30}, \dots, x_{n0})^t$ ", y haciendo que:

$$\bar{x}_{k+1} = \bar{x}_k + \delta_k \quad 3.26$$

en donde " δ_k " es el vector solución para el arreglo de ecuaciones simultáneas:

$$\phi(\bar{x}_k) \delta_k = -\psi(\bar{x}_k) \quad 3.27$$

La ecuación 3.27 se obtiene al expandir las funciones en términos de series de Tylor truncadas en el término de primer orden.

Si se tiene por resultado que los componentes de " $\phi(x)$ " son continuos en los alrededores del punto " $\bar{\alpha}$ ", de tal manera que " $f(\bar{\alpha}) = 0$ ", y si el determinante ($\phi(\bar{\alpha}) = 0$), entonces " x_0 " se encuentra cercano al vector " $\bar{\alpha}$ " y el límite $x_k \rightarrow 0$

Una manera de resolución sería, cambiando la ecuación 3.25 con la ecuación 3.27 y puesto que " $f_i(\bar{\alpha}) = 0$ ", se tiene:

$$\delta_k = \phi^{-1}(x_k) [\psi(\bar{\alpha}) - \psi(\bar{x}_k)] \quad 3.28$$

Por medio del teorema del valor medio, se tiene:

$$\psi_i(\bar{x}_k) - f_i(\bar{\alpha}) = \sum_{j=1}^n \psi_{ij}(\bar{\alpha} + \tau_{1k}(\bar{x}_k - \bar{\alpha})) (x_{jk} - \alpha_j) \quad 3.29$$

en donde: $0 \leq i, k \leq 1$. Si se define una matriz μ para la que un renglon de la misma sería:

$$[\psi_{i,1}(\bar{\alpha} + \bar{r}_{i,k}(x_k - \bar{\alpha})), \dots, \psi_{i,n}(\bar{\alpha} + \bar{r}_{i,k}(x_k - \bar{\alpha}))] \quad 3.30$$

entonces:

$$x_{k+1} - \bar{\alpha} = \bar{x}_k - \alpha + \delta_k = \phi^{-1}(x_k) [\phi(x_k - \mu)] (\bar{x}_k - \bar{\alpha}) \quad 3.31$$

Entonces, los componentes de la matriz μ $\phi(x)$ son diferencias del tipo $\psi_{ij}(x_k) - (\psi_{ij}(\alpha - \bar{r}_{i,k}(\bar{x}_k - \bar{\alpha})))$ que se mantienen uniformes si el vector x_0 permanece en la región inicialmente seleccionada "R", que se describe como:

Puede notarse que las funciones para la etapa j 'ésima (ecs. 3.15 y 3.18) involucran variables de las etapas " j " y " $j-1$ ". Por lo que las derivadas parciales de las funciones de la etapa " j " respecto a las variables de todas las demás etapas, excepto la etapa " j " y la etapa " $j-1$ " se anulan. Es decir, la estructura del Jacobiano es bidiagonal o casibidiagonal. Esta característica es la que permite un método de inversión sencillo, y además una reducción de la memoria de almacenaje de la computadora. Así, para la aplicación del método de Newton-Raphson pueden usarse las funciones que se obtuvieron al plantear los balances de materia y energía en la etapa j 'ésima.

La estructura del Jacobiano, cuyos elementos se han simplificado, sería:

$$J_M = \begin{vmatrix} \frac{\partial M_1}{\partial X_1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial M_2}{\partial X_1} & \frac{\partial M_2}{\partial X_2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial M_3}{\partial X_2} & \frac{\partial M_3}{\partial X_3} & \dots & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial M_n}{\partial X_n} \end{vmatrix}$$

en donde " J_M " es la Jacobiana resultante de aplicar un balance de materia por etapas al reactor - que se está estudiando. Los elementos que forman el Jacobiano, pueden ser los flujos molares o bien las concentraciones en cada etapa.

De la misma manera, cuando se tiene un reactor en el que la temperatura juega un papel importante en su diseño, la Jacobiana resultante sería:

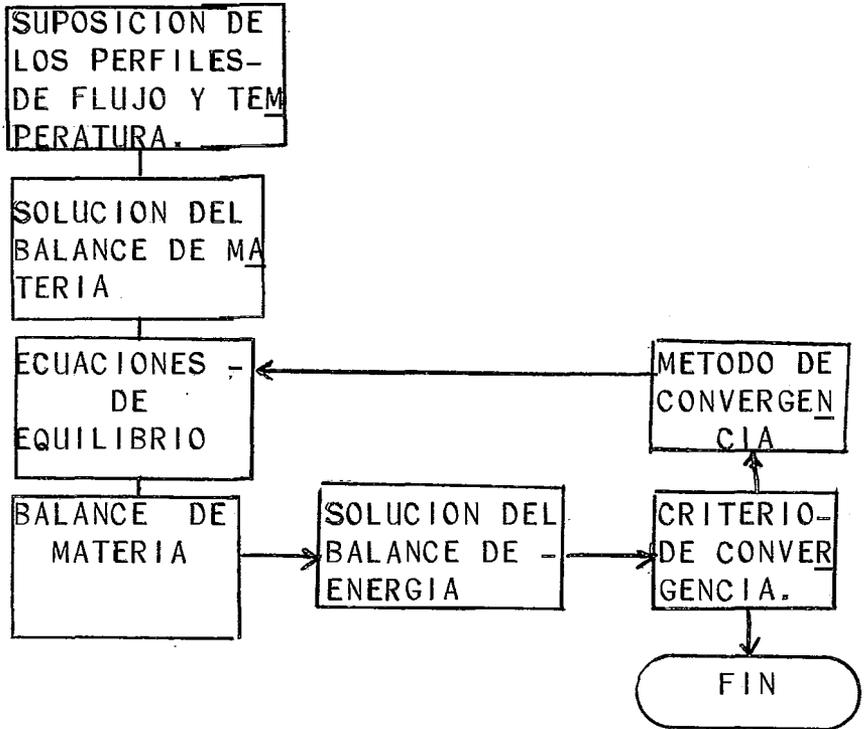
$$J_E = \begin{vmatrix} \frac{\partial E_1}{\partial T_1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial E_2}{\partial T_1} & \frac{\partial E_2}{\partial T_2} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial E_n}{\partial T_n} \end{vmatrix}$$

en donde " J_E " es la Jacobiana requerida para encontrar la solución del sistema de ecuaciones que se obtienen al aplicar un balance de energía en cada etapa, y cuyas variables vienen representadas por el vector " $T = (T_1, T_2, T_3, \dots, T_n)^t$ ".

Para poder aplicar el modelo de Newton a la solución de un sistema de ecuaciones no lineales, como el que se obtiene al aplicar el método de la matriz bidiagonal a un reactor específico, se requiere de las derivadas parciales de las funciones 3.15 y 3.18. Estas derivadas parciales se pueden obtener analíticamente o por un método numérico conocido.

3.6).- ESTRATEGIA GENERAL.

La estrategia general seguida por el método de la matriz bidiagonal, se explica, para su más fácil comprensión por medio de un diagrama de bloques:



Teniendo el algoritmo empleado para la resolución de problemas concernientes con el diseño de reactores por medio de la matriz bidiagonal, en el siguiente capítulo se hace la descripción del programa resultante, así como la presentación de los resultados obtenidos en la aplicación del programa a la solución de problemas propuestos.

NOMENCLATURA

E_i = Balance de energía en la etapa i .

F = Función.

J = La matriz Jacobiana.

M_i = Balance de materia en la etapa i .

x = Variable independiente.

X = Vector de las variables desconocidas en las -
diferentes etapas.

y = Variable dependiente.

δ = Vector de incrementos para la corrección del-
vector de variables por determinarse.

CAPITULO IV

DESCRIPCION DEL PROGRAMA Y RESULTADOS

Para poder resolver el modelo resultante, fue necesario hacer un programa de computación. Este programa es capaz de resolver problemas concernientes con el diseño de reactores de flujo continuo siempre y cuando se emplee el modelo unidimensional para el diseño de reactores.

El programa ayuda a explorar alternativas de resolución. Al simulador no se le puede preguntar: ¿Cómo se construirá un reactor?, sino ¿Cómo trabajará el reactor bajo las condiciones que se han establecido para su simulación?. Existen muchas formas para diseñar un equipo, en las cuales hay que considerar varias condiciones de operación y balancear varias metas diferentes y a veces opuestas. El simulador no puede enumerar las condiciones de diseño, o de operación que se investigan. Por lo general lo que puede ofrecernos es una ayuda al predecir las consecuencias que las variables asignadas pueden tener al estarse haciendo el estudio previo de un reactor químico.

4.1).- DIAGRAMA DE FLUJO.

El diagrama de flujo que representa la secuencia de cálculos de este método propuesto para realizar la simulación de un proceso de conversión por medio de un equipo de flujo continuo se encuentra dado por la figura 4.1.

4.2).- ANALISIS DEL DIAGRAMA DE FLUJO.

Algunas características del programa son:

- 1).- Poder resolver procesos isotérmicos, -
adiabáticos y no-adiabáticos.
- 2).- Adaptable a todos los tipos de reactores
de flujo continuo (Reactores en -
cascada y tubulares).
- 3).- Maneja fase líquida o gaseosa.
- 4).- El proceso de convergencia que apare-
ce en el diagrama de flujo utiliza el
método de prueba-error, y las comparaci
ones que se hacen aplicando un mar-
gen de error, pueden ser cambiadas -
(Criterio de convergencia).
- 5).- Poder determinar la conversión y la -
temperatura en cada etapa, dando un -
perfil de conversión y temperatura.
- 6).- Se puede determinar la caída de pre--
sión si se proporciona el modelo para
el cálculo.
- 7).- Selección del número de etapas desea-
das en el proceso de cálculo, de -
acuerdo al tamaño de la etapa (Esto -
implica seleccionar el número de eta-
pas en el sistema).

4.3).- Sección de lectura.

El conjunto de datos que se debe alimentar para cada problema es:

- 1).- Número de componentes alimentados.
- 2).- Número de componentes de que consta el sistema.
- 3).- Número de etapas.
- 4).- Número de reacciones que se efectúan en el sistema.
- 5).- Clave para poder manejar gases o líquidos.
- 6).- Temperatura de la alimentación.
- 7).- Temperatura base.
- 8).- Factor de conversión para utilizar sistemas de unidades ingles o métrico.
- 9).- Moles totales alimentados.
- 10).- Volumen de cada etapa.

PRINCIPIO

LEER: TEMPERATURA -
INICIAL, PRESION, -
VOLUMEN, ALIMENTA-
CION, No. DE ETAPAS
ETC.

$$T_k - - - - T_0 + k * T$$

| | | |
|----------|-------|-------|
| T_{sj} | ----- | T_j |
| Q_j | ----- | Q_0 |
| V_j | ----- | V_0 |

$$x_{i,j} \text{ ----- } 1/n$$

1

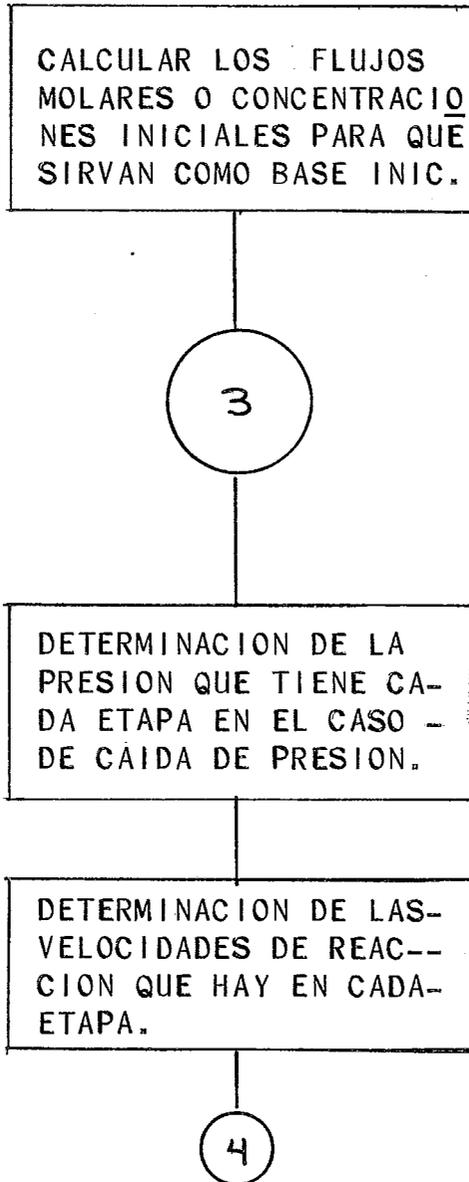
$$A_{i,j} \text{ -----} \\ \text{-----} (1-x_{i,j}) R N A O_i$$

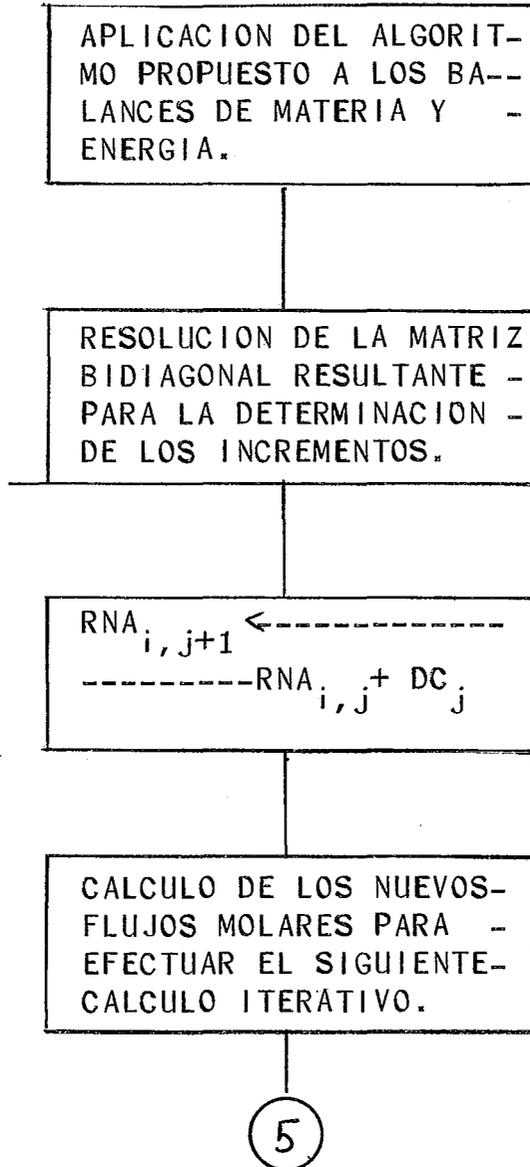
$$A_{i,j} \text{ -----} 1.$$

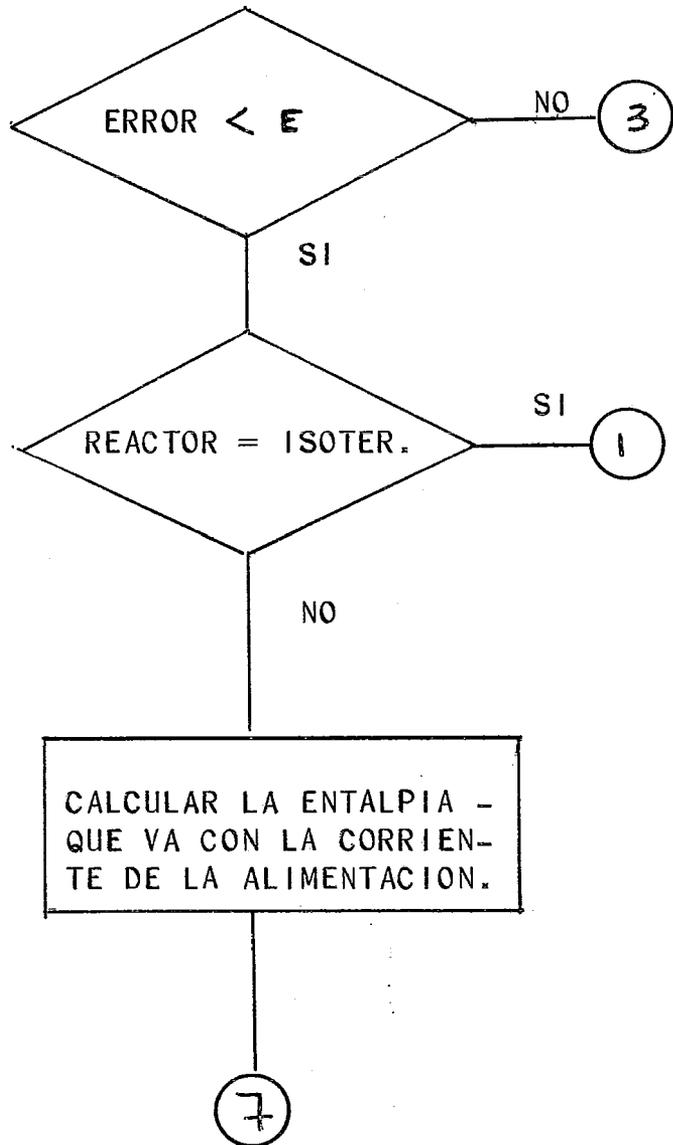
$$A_{j,j-1} \text{ -----} \\ \text{-----} (1-x_{i,j})$$

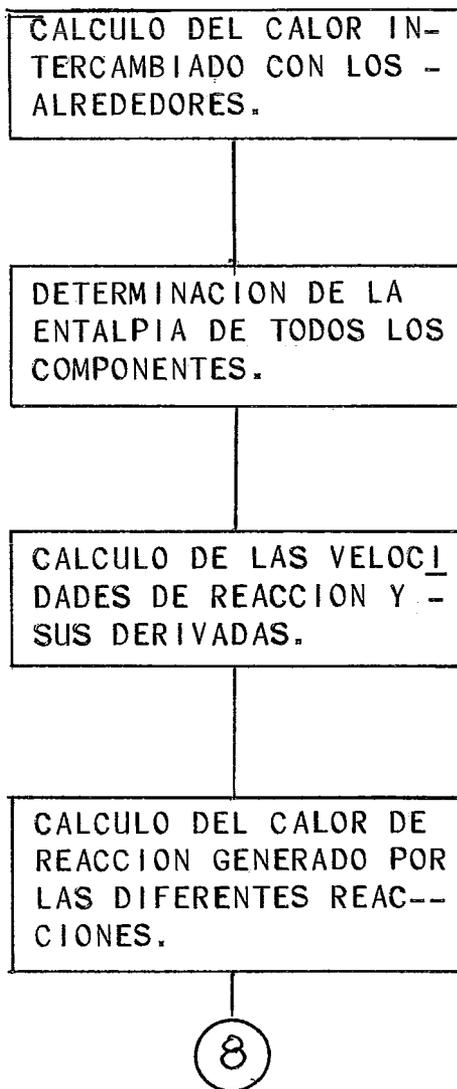
ENCONTRAR LOS VALORES
INICIALES DE LOS FLU-
JOS MOLARES O DE LAS-
CONCENTRACIONES.

2









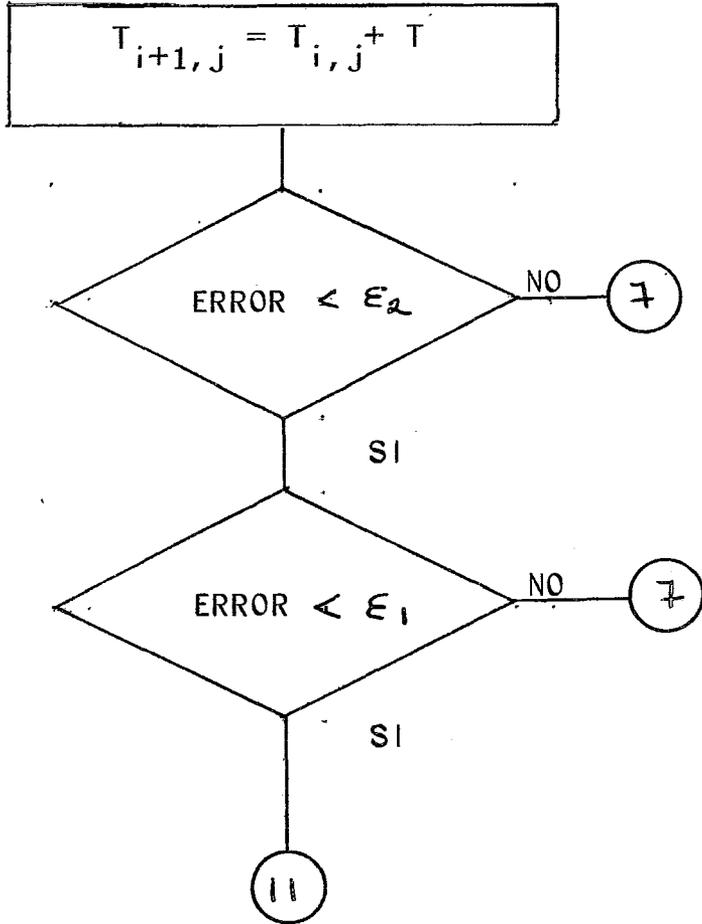
$$\text{MATENG}_{j, n+1} = \text{EC. 3.20}$$

$$\text{MATENG}_{j, j} = \frac{d \text{ EC. 3.20}}{dT_j}$$

$$\text{MATENG}_{j, j-1} = \frac{d \text{ EC. 3.20}}{dT_{j-1}}$$

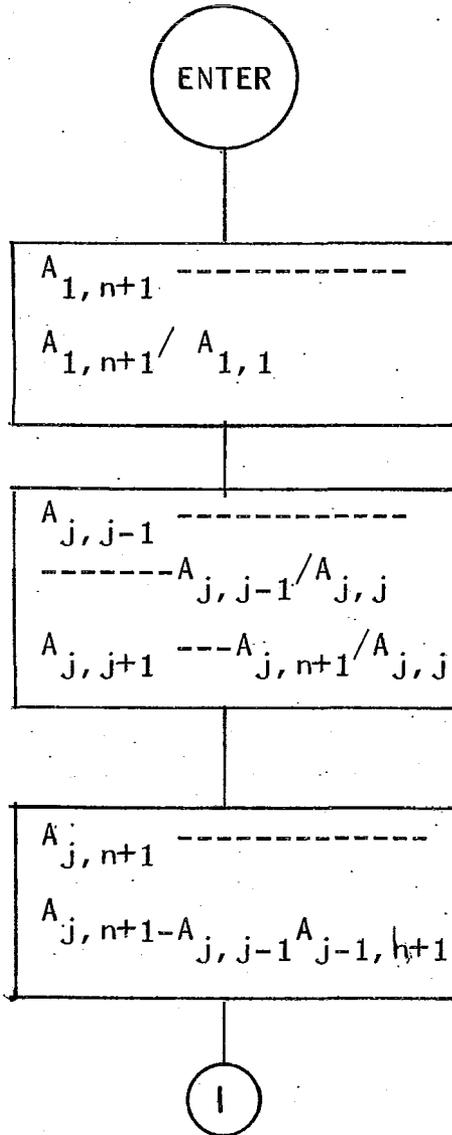
DETERMINACION DE LOS INCREMENTOS PARA LA CORRECCION DE TEMPERATURA.

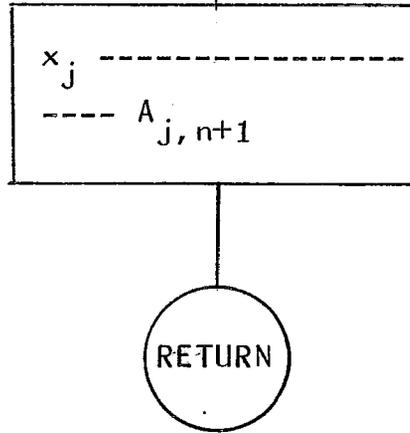
9



ESCRIBIR RESULTADOS

SUBROUTINA BIDIAG.





- 11).- Moles y fracción mol de cada componente en la alimentación.
- 12).- Factores para calcular las constantes de reacción y equilibrio de cada reacción.
- 13).- Presión a la entrada del reactor.
- 14).- Flujo volumétrico de la alimentación.
- 15).- Número de reacciones independientes.
- 16).- Valor del período de tiempo para el caso de tener desactivación del catalizador.
- 17).- Calores de reacción de las reacciones que se llevan a cabo.
- 18).- Valores de los incrementos de las capacidades caloríficas para el caso de que el calor de reacción sea dependiente de la temperatura.
- 19).- Constantes para poder determinar las capacidades caloríficas.
- 20).- Tipo de proceso que se efectúa.
- 21).- Tipo de presión que va a tener el sistema (Constante o variable).
- 22).- Nombre de los componentes.
- 23).- Formato para la salida de los resultados.
- 24).- Calor suministrado por los alrededores (Para el caso de que sea constante).

- 25).- Temperatura del medio enfriante.
- 26).- Coeficiente de transferencia térmica.
- 27).- Area de transferencia térmica.
- 28).- Incremento de temperatura para inicializar los cálculos.

4.4).- CAMBIOS DE VARIABLE.

Para un proceso de cálculo como el que aquí se describe, es necesario tomar un punto de arranque para iniciar los cálculos y ya especificada esta base, trabajar como se hace en todos los métodos de prueba-error, en este caso el punto de arranque requiere de incrementos de temperatura y concentración, a continuación realiza una serie de cálculos (Balances de materia y energía), para obtener las condiciones en que se encuentran las corrientes en cada etapa, después de obtener estas condiciones las toma como punto base y lleva a cabo una nueva serie de cálculos, hasta obtener el resultado correcto de la alternativa de operación que se está estudiando.

Por esta razón, es necesario utilizar los cambios de variable después de cada cálculo, así, los valores que se obtienen después de un cálculo, desplazan a los valores de la iteración anterior.

4.5).- PROBLEMAS EN QUE SE PROBO EL METODO PROPUESTO.

Con el fin de comprobar el buen funcionamiento del programa, para asegurarse de que el algoritmo está bien desarrollado, se resolvieron una serie de problemas, que se encuentran en la literatura (Ref. 4, 16, 23, etc).

Después de la resolución de los problemas tratados, se hizo una comparación de los resultados obtenidos por medio del método de la matriz bi diagonal con otros métodos tradicionales, como son: Método de Euler para resolución de ecuaciones diferenciales, Runge Kutta, y para el caso de reactores en cascada comparación con los métodos gráfico y algebraico.

Los datos que se obtuvieron en la literatura, en ocasiones no se encuentran completos sino que hay que calcularlos o buscarlos en otras fuentes de información, como por ejemplo, el caso de los coeficientes de transferencia térmica que se obtienen por métodos tradicionales que se encuentran en la literatura (refs. 12 y 18).

A continuación se dan los enunciados de los problemas, así como los resultados y ciertas observaciones que se obtienen al analizar o comparar los resultados obtenidos con los resultados que dan las fuentes de información o con otro método de resolución. Para esto fue necesario hacer un programa de computación para poder resolver algunos de los problemas planteados y hacer las comparaciones convenientes.

PROBLEMA NUMERO 1.

La pirolisis de etano se lleva a cabo en un reactor con un rango de temperaturas de 1200- - 1700 °F y se representa por la reacción química irreversible:



Al reactor se alimentan 1800 lb/h. de etano con una temperatura de 1200°F. Los tubos del reactor son de 4.026 pulgadas de diámetro interno.

El calor proporcionado al reactor es suministrado por un quemador a una velocidad de 5000 Btu./h-pie². El tubo carece de obstrucciones internas (Por ejemplo, algún catalizador), y la caída de presión a lo largo de los tubos del reactor se puede considerar despreciable. La presión media a lo largo de los tubos del reactor se puede considerar de 30 psia. Si se considera flujo tapon, calcular la longitud requerida para obtener un 75% de conversión de etano a etileno e hidrógeno.

Resultados.

Este problema se resolvió por medio de la matriz bidiagonal y también con un sistema de resolución de Euler.

Los resultados obtenidos por medio de la matriz bidiagonal y los obtenidos por los otros métodos son practicamente los mismos aunque para este caso los tiempos de resolución empleados por-

PROBLEMA NUMERO 1.

La pirolisis de etano se lleva a cabo en un reactor con un rango de temperaturas de 1200-1700 °F y se representa por la reacción química irreversible:



Al reactor se alimentan 1800 lb/h. de etano con una temperatura de 1200°F. Los tubos del reactor son de 4.026 pulgadas de diámetro interno.

El calor proporcionado al reactor es suministrado por un quemador a una velocidad de 5000 Btu./h-pie². El tubo carece de obstrucciones internas (Por ejemplo, algún catalizador), y la caída de presión a lo largo de los tubos del reactor se puede considerar despreciable. La presión media a lo largo de los tubos del reactor se puede considerar de 30 psia. Si se considera flujo tapon, calcular la longitud requerida para obtener un 75% de conversión de etano a etileno e hidrógeno.

Resultados.

Este problema se resolvió por medio de la matriz bidiagonal y también con un sistema de resolución de Euler.

Los resultados obtenidos por medio de la matriz bidiagonal y los obtenidos por los otros métodos son practicamente los mismos aunque para este caso los tiempos de resolución empleados por-

la computadora son diferentes. El método de la matriz bidiagonal resulto más estable aunque empleo un poco más de tiempo de "CPU".

A continuación se da la tabla 4.1, en la que se pueden ver algunos resultados con los que se pueden hacer comparaciones para poder evaluar el método de la matriz bidiagonal.

TABLA 4.1

Los tiempos de "CPU" (Control Process Unit) que emplea la computadora por los diferentes métodos de resolución son:

Método de Euler-----3.818 segs.
 Método de Runge-Kutta-----5.316 segs.
 Método de la matriz bidiagonal--

| Número de Etapas | Tiempo (Segs.) |
|------------------|----------------|
| 2 | 1.5 |
| 4 | 1.9 |
| 6 | 2.3 |
| 8 | 2.6 |
| 10 | 3.0 |
| 12 | 3.5 |
| 14 | 3.7 |
| 16 | 4.1 |
| 18 | 5.2 |
| 20 | 6.7 |
| 22 | 7.1 |
| 30 | 16.2 |

la computadora son diferentes. El método de la matriz bidiagonal resulto más estable aunque empleo un poco más de tiempo de "CPU".

A continuación se da la tabla 4.1, en la que se pueden ver algunos resultados con los que se pueden hacer comparaciones para poder evaluar el método de la matriz bidiagonal.

TABLA 4.1

Los tiempos de "CPU" (Control Process Unit) que emplea la computadora por los diferentes métodos de resolución son:

Método de Euler-----3.818 segs.
 Método de Runge-Kutta-----5.316 segs.
 Método de la matriz bidiagonal--

| Número de Etapas | Tiempo (Segs.) |
|------------------|----------------|
| 2 | 1.5 |
| 4 | 1.9 |
| 6 | 2.3 |
| 8 | 2.6 |
| 10 | 3.0 |
| 12 | 3.5 |
| 14 | 3.7 |
| 16 | 4.1 |
| 18 | 5.2 |
| 20 | 6.7 |
| 22 | 7.1 |
| 30 | 16.2 |

Los flujos molares y las temperaturas en cada etapa son:

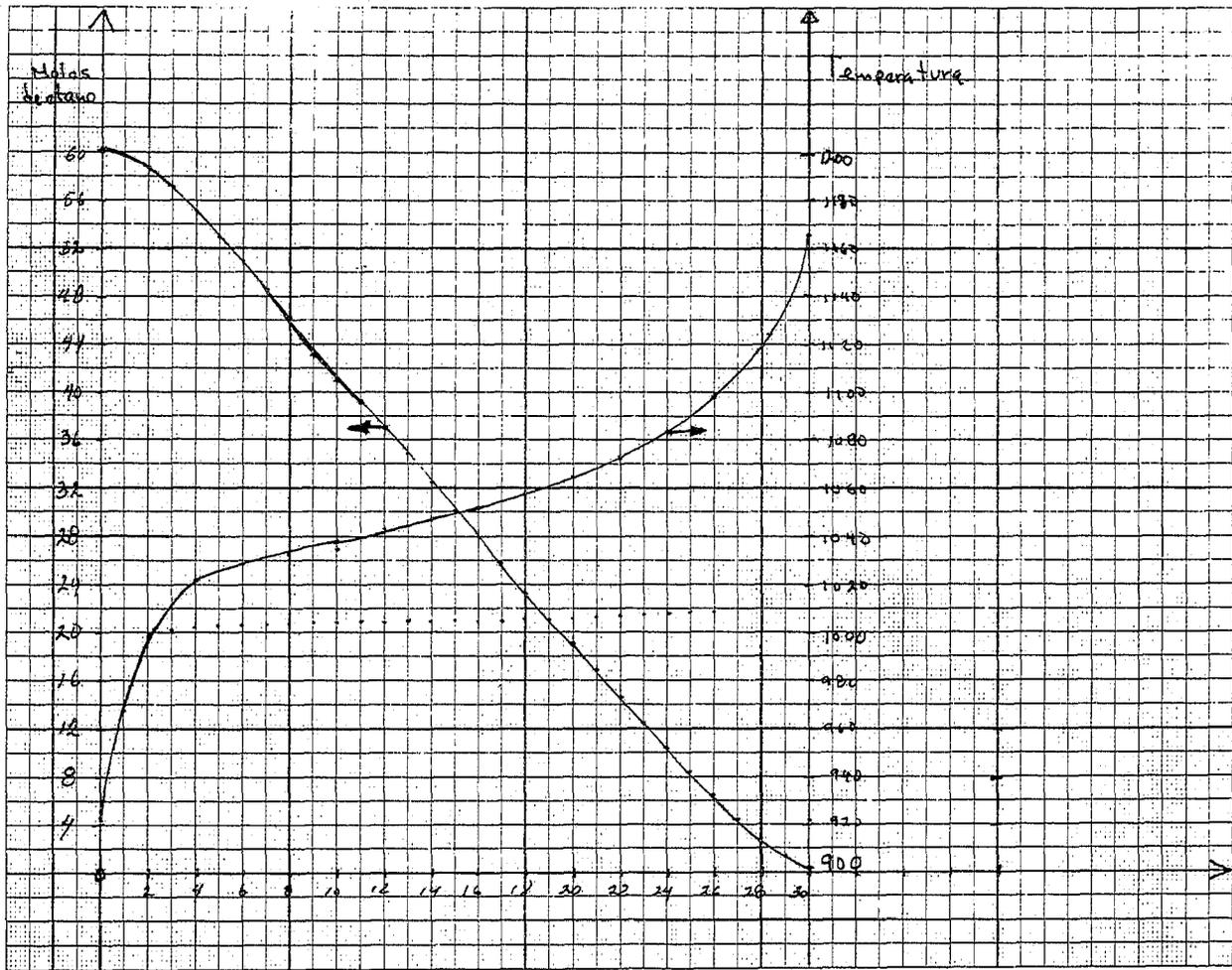
| Etapa | EULER | | MATRIZ BIDIAGONAL | |
|-------|----------------|-------------|-------------------|-------------|
| | Moles de Etano | Temperatura | Moles de Etano | Temperatura |
| 1 | 60.000 | 922.22 | 59.742 | 968.14 |
| 2 | 59.967 | 973.72 | 58.827 | 999.25 |
| 3 | 59.638 | 1017.72 | 57.199 | 1015.1 |
| 4 | 57.682 | 1023.39 | 55.168 | 1022.6 |
| 5 | 54.839 | 1027.64 | 52.970 | 1026.6 |
| 6 | 52.767 | 1029.48 | 50.711 | 1029.3 |
| 7 | 50.031 | 1031.54 | 48.433 | 1031.6 |
| 8 | 47.867 | 1034.38 | 46.148 | 1033.8 |
| 9 | 45.221 | 1036.11 | 43.864 | 1035.9 |
| 10 | 42.983 | 1038.12 | 41.581 | 1038.1 |
| 11 | 40.409 | 1039.39 | 39.301 | 1040.4 |
| 12 | 38.120 | 1042.17 | 37.025 | 1042.7 |
| 13 | 35.606 | 1044.78 | 34.754 | 1045.1 |
| 14 | 33.281 | 1048.94 | 32.488 | 1047.5 |
| 15 | 30.817 | 1050.44 | 30.227 | 1050.1 |
| 16 | 28.474 | 1053.12 | 27.074 | 1052.9 |
| 17 | 26.052 | 1056.56 | 25.794 | 1055.7 |
| 18 | 23.707 | 1060.28 | 23.493 | 1058.8 |
| 19 | 21.325 | 1063.33 | 21.269 | 1062.1 |
| 20 | 18.925 | 1067.34 | 19.054 | 1065.6 |
| 21 | 16.657 | 1071.17 | 16.866 | 1069.5 |
| 22 | 14.361 | 1075.33 | 14.694 | 1073.7 |
| 23 | | | 12.549 | 1078.5 |
| 24 | | | 10.439 | 1083.9 |
| 25 | | | 8.3768 | 1090.2 |
| 26 | | | 6.3823 | 1097.9 |
| 27 | | | 4.4894 | 1107.4 |

| Etapa | Moles de Etano | Temperatura | Moles de Etano | Temperatura |
|-------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| 28 | | | 2.7605 | 1120.1 |
| 29 | | | 1.3128 | 1138.2 |
| 30 | | | 0.3772 | 1165.7 |

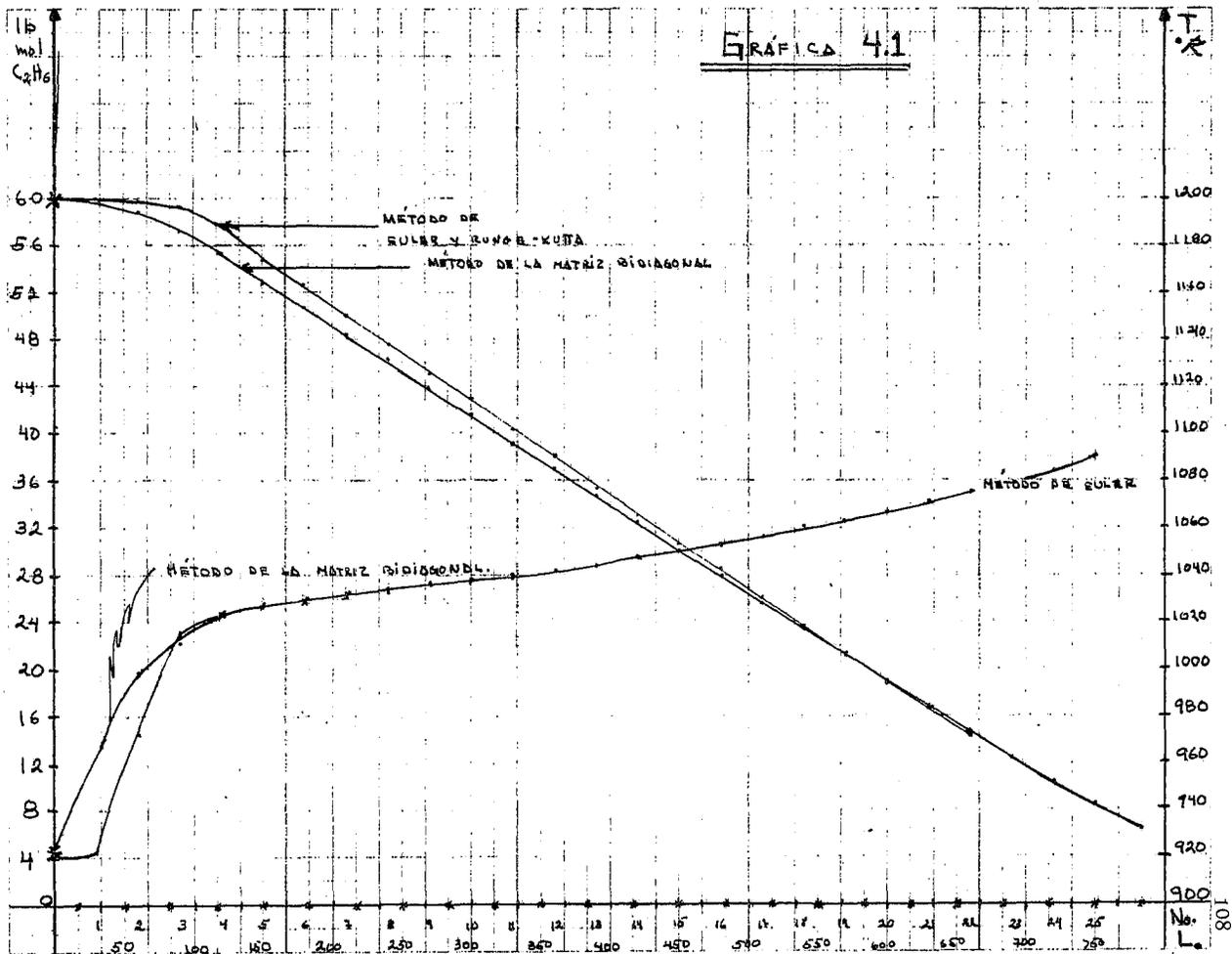
En este problema se puede observar que conforme se aumenta el número de etapas se incrementa el tiempo de "CPU" de la computadora.

En el método de resolución de Euler el error involucrado por el método se hace mayor entre más grande es el valor del incremento. En el uso del método de Euler se presentan también oscilaciones en el momento de efectuar los cálculos debido a que la temperatura al inicio del incremento se considera que permanece constante en todo el incremento. En el método de la matriz bidiagonal este fenómeno es menor debido a que por medio de este procedimiento lo que se hace es suponer la temperatura en el incremento y no en inicio del mismo, como en los casos de resolución por integración.

En la gráfica 4.1 se marcan los resultados por los diferentes métodos con lo que se puede ver de una manera más fácil las pequeñas diferencias en los resultados obtenidos.



GRÁFICA 4.1



PROBLEMA NUMERO 2.

Una reacción química irreversible se va a llevar a cabo en un reactor tipo tanque agitado. La reacción es de primer orden con respecto al reactivo "A", la cual posee un calor de reacción de 3 0000 BTU/lb. mol.

Considerando las pérdidas de calor despreciables, y las densidades constantes, determinar la conversión cuando se tiene un reactor de 48 pies cúbicos.

Para poder controlar la temperatura el reactor posee un sistema de enfriamiento para poder remover el calor generado. Este sistema maneja agua que se encuentra a una temperatura de 530-°R y se puede considerar que permanece constante a lo largo del sistema de enfriamiento. La constante de velocidad viene dada por:

$$k = 7.08 \text{ E } 10 \text{ Exp } (-30000/R T)$$

Resultados.

Los resultados obtenidos en la resolución del problema propuesto por Luyben (Ref. 10), se presentan en la tabla 4.2, así como en la gráfica 4.2, en donde se pueden hacer varias observaciones de como trabaja el método de la matriz bidiagonal. El tipo de tratamiento que se hace para poder sacar algunas conclusiones más del tipo de resolución propuesto muestra como influye el número de etapas seleccionadas para representar un mismo volumen de reactor.

TABLA 4.2

Las concentraciones del reactivo "A", y la temperatura en cada etapa son:

Número de etapas = 4.

Volumen de cada etapa = 12 pies³

| Etapa | Runge-Kutta | | Matriz Bidiagonal | |
|-------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
| | Concentración de A | Temperatura | Concentración de A | Temperatura |
| 1 | 0.36141 | 610.6372 | 0.37424 | 609.22 |
| 2 | 0.27271 | 606.5995 | 0.28908 | 606.01 |
| 3 | 0.21339 | 602.8013 | 0.23005 | 602.69 |
| 4 | 0.17039 | 600.4749 | 0.18634 | 600.54 |

Si se cambian las condiciones:

Número de etapas = 10

Volumen de cada etapa = 4.8 pies³

| Etapa | Runge-Kutta | | Matriz Bidiagonal | |
|-------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
| | Concentración de A | Temperatura | Concentración de A | Temperatura |
| 1 | 0.42982 | 612.1841 | 0.43878 | 610.14 |
| 2 | 0.36426 | 614.6083 | 0.38080 | 612.29 |
| 3 | 0.31367 | 611.8807 | 0.33370 | 610.42 |
| 4 | 0.27525 | 608.3194 | 0.29623 | 607.66 |
| 5 | 0.24484 | 605.4701 | 0.26593 | 605.28 |
| 6 | 0.21975 | 603.4419 | 0.24042 | 603.48 |
| 7 | 0.19846 | 602.0049 | 0.21849 | 602.15 |
| 8 | 0.17988 | 600.9481 | 0.19631 | 601.14 |
| 9 | 0.16361 | 600.1341 | 0.18234 | 600.35 |
| 10 | 0.14917 | 599.4815 | 0.16720 | 599.70 |

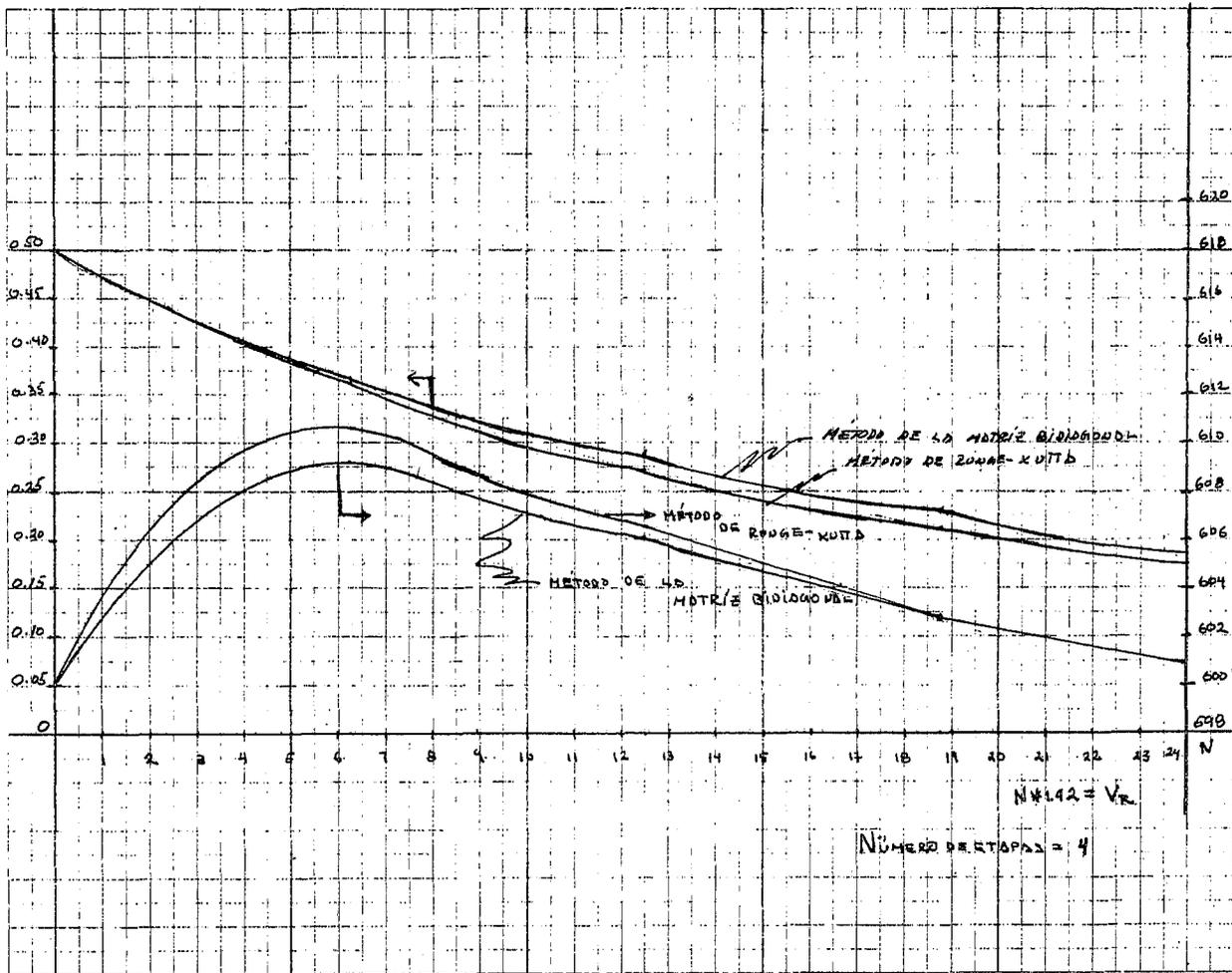
Continuación de la tabla 4.2

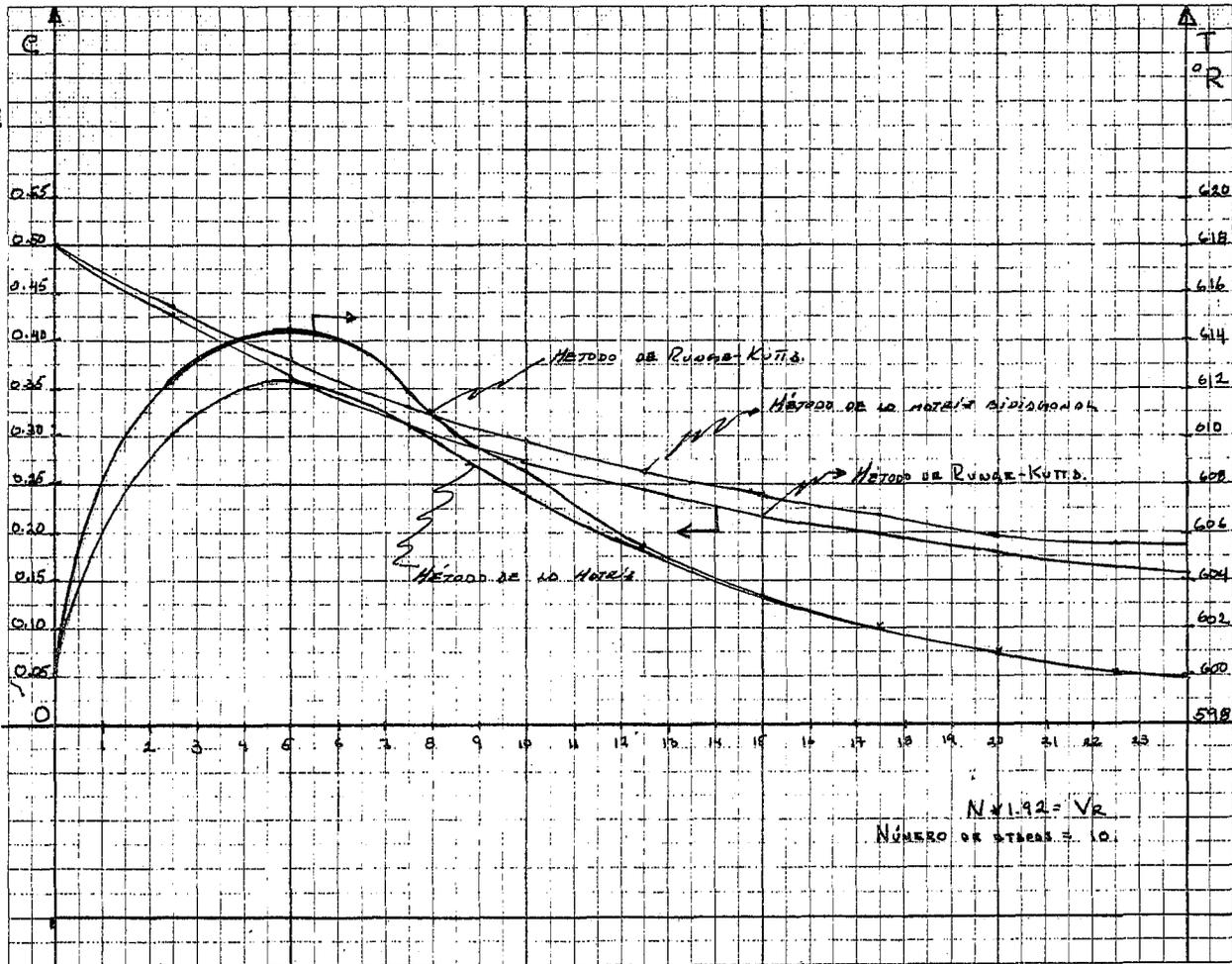
Si ahora se escoge un volumen de etapa menor, se tiene:

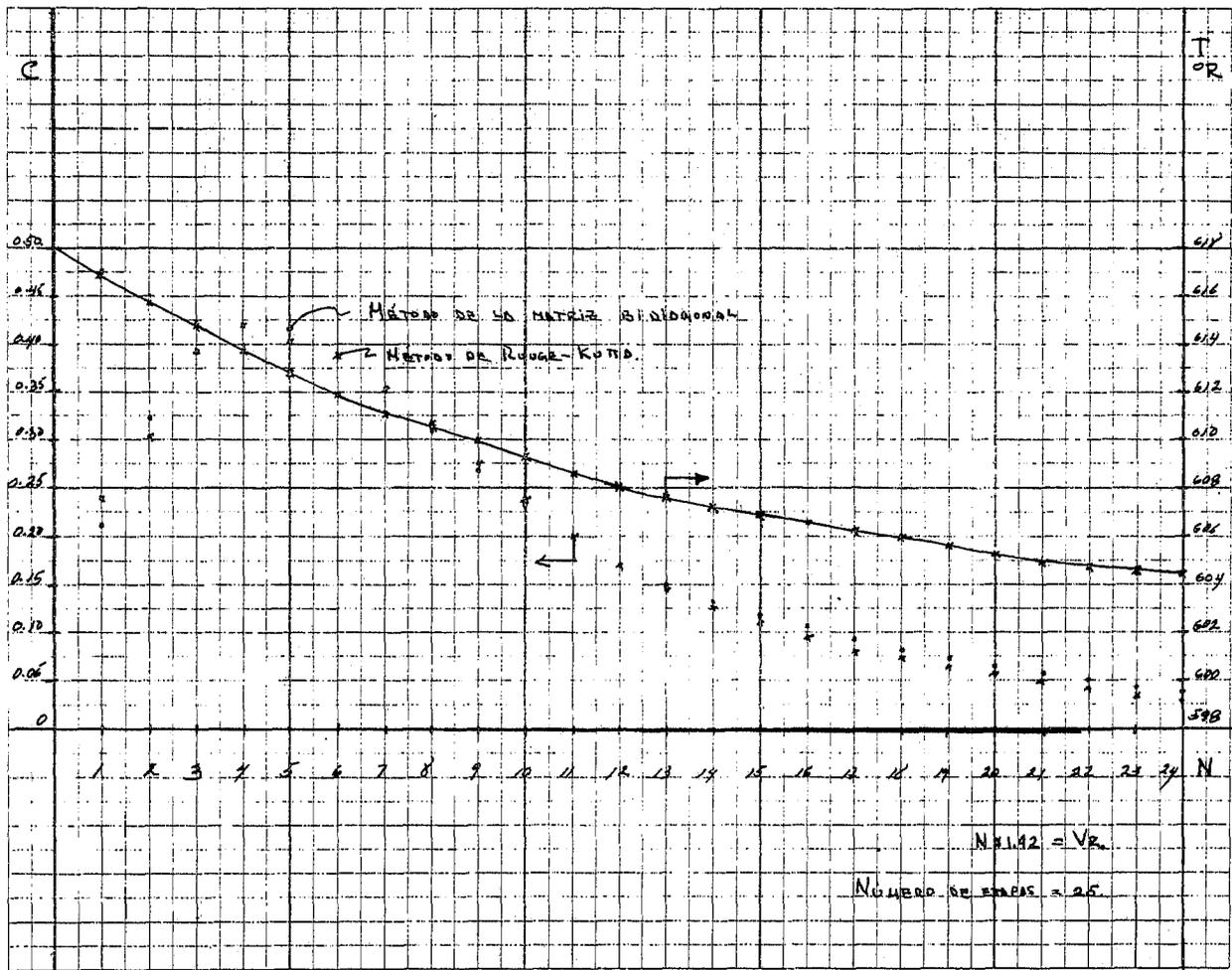
Número de etapas = 25

Volumen de cada etapa = 1.92 pies³

| Etapa | Concentra ción de A | Temperatura | Concentra ción de A | Temperatu ra |
|-------|------------------------|-------------|------------------------|-----------------|
| 1 | 0.47431 | 607.5764 | 0.47709 | 606.46 |
| 2 | 0.44945 | 610.1526 | 0.45109 | 610.93 |
| 3 | 0.42176 | 613.8309 | 0.42378 | 613.69 |
| 4 | 0.39488 | 614.7691 | 0.39696 | 614.88 |
| 5 | 0.37079 | 614.1719 | 0.37196 | 614.74 |
| 6 | 0.34553 | 613.4897 | 0.34646 | 613.67 |
| 7 | 0.32405 | 612.1361 | 0.32954 | 612.10 |
| 8 | 0.31276 | 610.6844 | 0.31196 | 610.39 |
| 9 | 0.29897 | 609.0581 | 0.29633 | 608.74 |
| 10 | 0.28609 | 607.5779 | 0.28232 | 607.28 |
| 11 | 0.26369 | 606.0481 | 0.26960 | 606.02 |
| 12 | 0.25246 | 604.8211 | 0.25796 | 604.97 |
| 13 | 0.24214 | 603.8366 | 0.24720 | 604.09 |
| 14 | 0.23259 | 603.0384 | 0.23719 | 603.35 |
| 15 | 0.22369 | 602.3805 | 0.22782 | 602.72 |
| 16 | 0.21934 | 601.8279 | 0.21901 | 602.18 |
| 17 | 0.21149 | 601.2548 | 0.21071 | 601.71 |
| 18 | 0.20008 | 600.9425 | 0.20285 | 601.30 |
| 19 | 0.19396 | 600.5777 | 0.19539 | 600.93 |
| 20 | 0.18641 | 600.2506 | 0.18831 | 600.60 |
| 21 | 0.18009 | 599.9544 | 0.18156 | 600.30 |
| 22 | 0.17407 | 599.6837 | 0.17513 | 600.02 |
| 23 | 0.16834 | 599.4347 | 0.16899 | 599.77 |
| 24 | 0.16287 | 599.2044 | 0.16313 | 599.53 |
| 25 | 0.15765 | 598.9914 | 0.15711 | 599.31 |





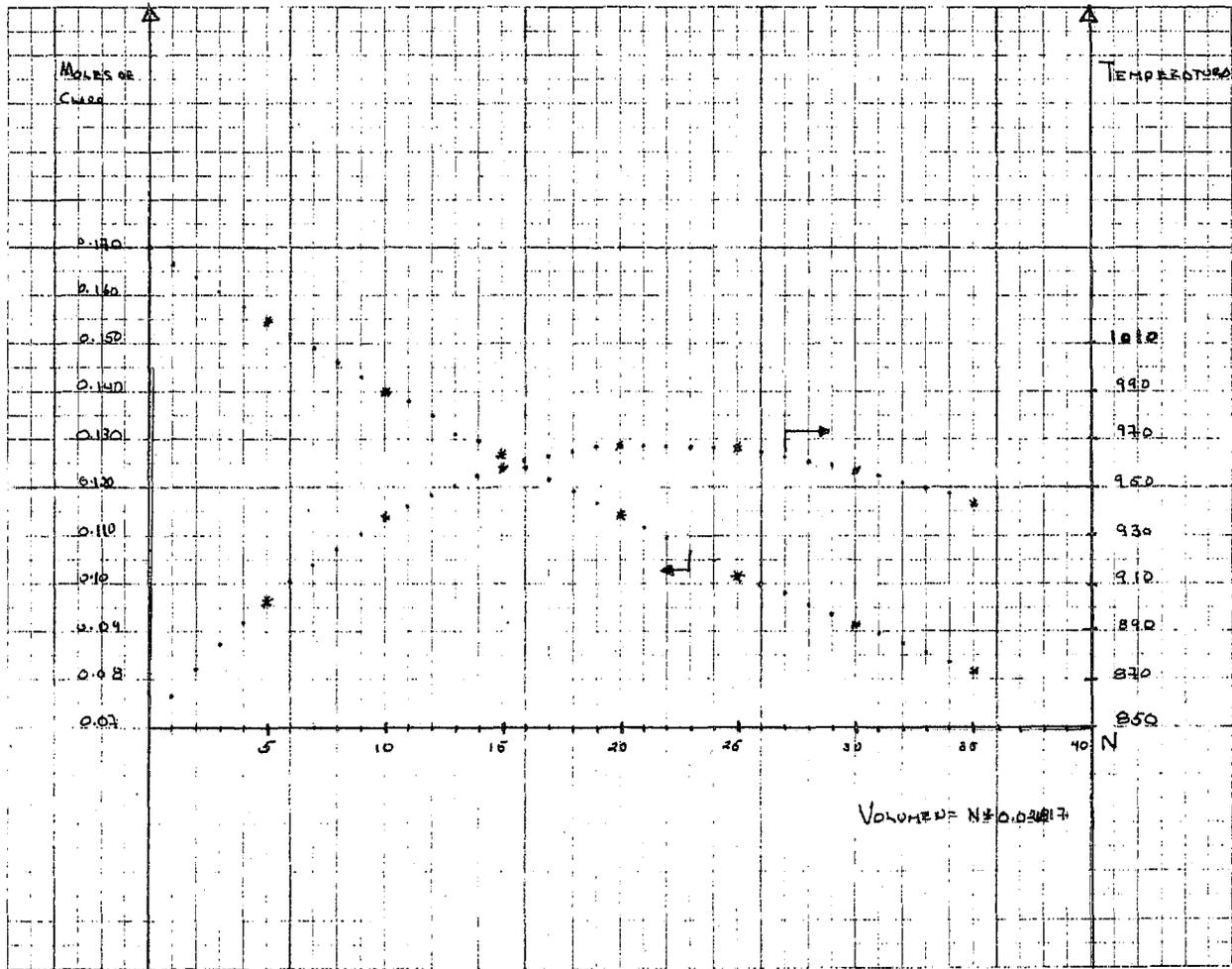


Como se puede observar en la gráfica 4.2, - el modelo de la matriz bidiagonal para la resolución de reactores se comporta como si se estuviera utilizando uno de los métodos tradicionales para la resolución de un reactor tubular ideal, esto solamente sucede cuando el número de etapas seleccionadas para cubrir el volumen de reactor es grande. Este tipo de comportamiento es lógico ya que es una cascada de reactores (Reactores en serie) de tanque agitado ideales, al aumentar el número de reactores su comportamiento se aproxima al de un reactor tubular ideal.

El modelo de la matriz bidiagonal no presenta problemas de convergencia ni de estabilidad del método matemático, pero el número de Runge-Kutta si los presenta sobre todo cuando el número de incrementos seleccionados es pequeño, ya que entonces el volumen del incremento será grande y conducirá a que el error involucrado por el tipo de resolución numérica sea mayor.

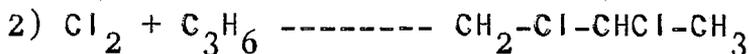
PROBLEMA NUMERO 3.

Se planea diseñar una planta piloto para la producción de cloruro de alilo. Los reactivos constan de 4 moles de propileno/mol de cloro y entran al reactor a 200 °C. La longitud del tubo se tiene que calcular y el diámetro es de 2 pulg. DI. Si la alimentación combinada es de 0.85 lb. mol-h., determinar la conversión a cloruro de alilo en función de la longitud del tubo. Se puede suponer que la presión es constante e igual a 29.4 psia.



Los reactivos se precalentarán a 200 °C - por separado y se mezclarán a la entrada del reactor. A esta temperatura, los problemas de explosión durante el mezclado son pocos. El reactor -- estará enchaquetado con etilenglicol a ebullición, para que la temperatura en el interior de la pared sea constante e igual a 200 °C. El coeficiente de transferencia de calor en el interior es de 5 Btu/h-pie²-° F.

Las reacciones que toman lugar en la formación de cloruro de alilo son:



Los calores de reacción se dan a continuación:

Reacción 1 $\Delta H = - 26700 \text{ Cal./gr. mol}$

Reacción 2 $\Delta H = - 44000 \text{ Cal./gr. mol}$

Las velocidades de reacción propuestas - (Ref. 15) para las dos reacciones son:

$$r_1 = 206000 \text{ Exp } (-27200/RT) p_{\text{C}_3\text{H}_6} p_{\text{Cl}_2}$$

$$r_2 = 11.7 \text{ Exp } (-6860/RT) p_{\text{C}_3\text{H}_6} p_{\text{Cl}_2}$$

en donde r_1 y r_2 están dados en lb. mol de Cl_2 con vertido por hora por pie cúbico, "p" en atmósferas, y "T" en grados Rankine.

Resultados.

Los resultados que se obtuvieron en la resolución de este problema, se presentan en la tabla 4.3, así como en la gráfica 4.3. Los resultados que se dan, son los que se obtiene por medio del método de la matriz bidiagonal.

TABLA 4.3

| Etapa | Moles de Cloro | Moles de Propileno | Temperatura |
|-------|----------------|--------------------|-------------|
| 1 | 0.166693 | 0.67993 | 863.41 |
| 2 | 0.16388 | 0.67388 | 874.50 |
| 3 | 0.16087 | 0.67087 | 884.73 |
| 4 | 0.15788 | 0.66788 | 894.17 |
| 5 | 0.15493 | 0.66493 | 902.89 |
| 6 | 0.15201 | 0.66201 | 910.93 |
| 7 | 0.14912 | 0.65912 | 918.32 |
| 8 | 0.14626 | 0.65626 | 925.12 |
| 9 | 0.14342 | 0.65343 | 931.35 |
| 10 | 0.14064 | 0.65064 | 937.03 |
| 11 | 0.13787 | 0.64787 | 942.20 |
| 12 | 0.13524 | 0.64514 | 946.86 |
| 13 | 0.13245 | 0.64245 | 951.03 |
| 14 | 0.12978 | 0.63979 | 954.74 |
| 15 | 0.12715 | 0.63715 | 957.99 |
| 16 | 0.12456 | 0.63456 | 960.80 |
| 17 | 0.12200 | 0.63200 | 963.17 |
| 18 | 0.11947 | 0.62947 | 965.13 |
| 19 | 0.11697 | 0.62697 | 966.67 |
| 20 | 0.11451 | 0.62451 | 967.82 |
| 21 | 0.11209 | 0.62200 | 968.59 |

Continuación de la tabla 4.3

| Etapa | Moles de Cloro | Moles de Propileno | Temperatura |
|-------|----------------|--------------------|-------------|
| 22 | 0.10970 | 0.61970 | 969.34 |
| 23 | 0.10734 | 0.61734 | 968.77 |
| 24 | 0.10502 | 0.61502 | 967.24 |
| 25 | 0.10273 | 0.61273 | 966.14 |
| 26 | 0.10047 | 0.61047 | 964.74 |
| 27 | 0.098249 | 0.60825 | 963.12 |
| 28 | 0.096062 | 0.60606 | 961.30 |
| 29 | 0.093909 | 0.60391 | 959.30 |
| 30 | 0.091789 | 0.60179 | 957.15 |
| 31 | 0.089703 | 0.59970 | 954.86 |
| 32 | 0.087651 | 0.59765 | 952.47 |
| 33 | 0.085632 | 0.59563 | 949.99 |
| 34 | 0.083646 | 0.59365 | 947.94 |
| 35 | 0.081696 | 0.59169 | 944.84 |
| 36 | 0.079775 | 0.58977 | 942.21 |

Observaciones.

El comportamiento seguido por este tipo de reactor tubular, es muy parecido al que se tendría si el reactor se resolviera por un método tradicional de resolución (Euler o Runge-Kutta). Como en la resolución del problema el valor de la etapa es muy pequeño, los resultados son prácticamente los mismos que si se utilizara un método en donde se empleen incrementos de volumen.

PROBLEMA NUMERO 4.

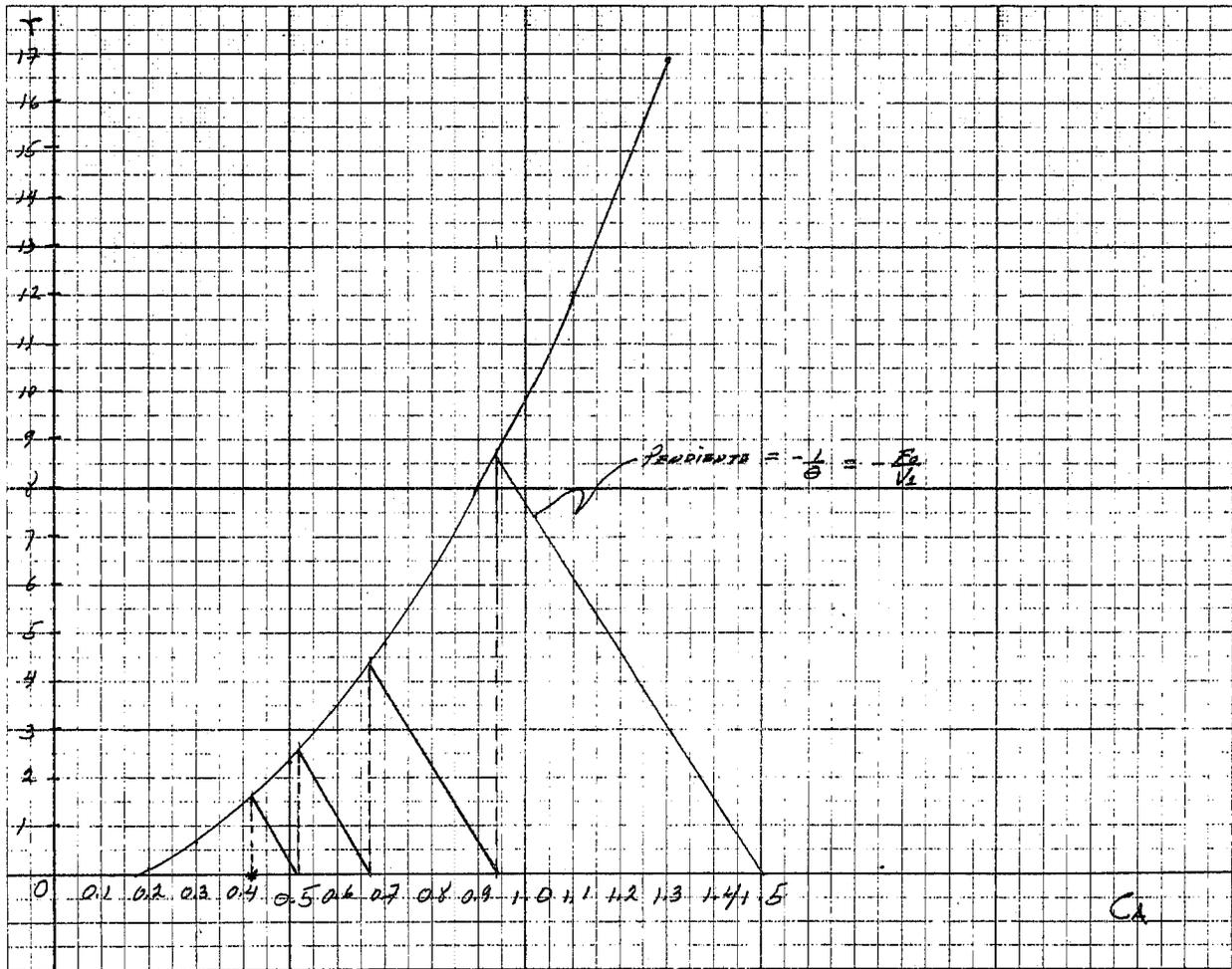
La reacción " $2A \rightleftharpoons C + D$ ", se lleva a cabo en una batería de reactores agitados en serie en la que el reactivo "A" se alimenta con una velocidad de flujo de 100 pies³/h. La concentración inicial de "A" es de 1.5 lb. mol/pie³ y las de "C" y "D" son iguales a cero. La constante de velocidad de la reacción es igual a 10 pies³/h-lb. mol, y la constante de equilibrio termodinámica de reacción es igual a: " $K_c = 16$ ". Calcular el número de reactores para obtener un 80% de conversión.

Comentario.

Este problema lo resuelve Walas (Ref. 16) por el método de graficar la velocidad de reacción contra la concentración de "A", obteniendo los siguientes resultados, tal y como se muestra en la gráfica 4.1:

| Etapa | Concentración de A |
|-------|-----------------------|
| 1 | 0.94 |
| 2 | 0.67 |
| 3 | 0.52 |
| 4 | 0.42 |

El problema también fue resuelto por medio del programa resultante. Los resultados que se obtuvieron son:



Ca

| Etapa | Concentración de A |
|-------|-----------------------|
| 1 | 0.94550 |
| 2 | 0.67402 |
| 3 | 0.52195 |
| 4 | 0.42902 |

Tiempo de "CPU" = 1.300 segs.

Volumen de cada etapa = 6.27 pies³

Observaciones.

Como se puede ver los resultados que se obtienen por un método gráfico (Refs. 16 y 26) y los obtenidos por el método propuesto son muy parecidos, aunque hay que hacer notar la precisión que da el método de la matriz bidiagonal, así como el ahorro en tiempo de resolución, lo cual representa una gran ventaja ya que el tratamiento matemático que se le da en el modelo desarrollado y el uso de una computadora abaten el tiempo de resolución. Si el problema se resuelve como lo hace Walas (Ref. 16), se necesita hacer una gráfica en la que se represente la velocidad de reacción contra la concentración de reactivo tal y como se muestra en la gráfica 4.4, lo cual implica que el tiempo de resolución se haga mayor y un poco más difícil.

PROBLEMA NLNERO 5.

La hidrogenación de etileno se va a llevar a cabo en un reactor tubular catalítico no isoter-

mo; el catalizador se desactiva conforme la reacción ocurre.

El producto que se va a obtener al realizar la hidrogenación va a ser etano. El catalizador que se emplea es una combinación de níquel-aluminio. La constante de velocidad de reacción viene dada por " $k = 4.6 \text{ Exp } (-5840/T)$ " a la presión atmosférica y un rango de temperatura de 50-120 °C. La desactivación del catalizador a temperaturas abajo de los 100 °C se puede describir por una ley de decaimiento de primer orden de la siguiente manera:

$$d \theta / dt = - 1.0E+11 p_{C_2H_4} \text{ Exp } (-12500/T) \theta$$

Para poder resolver este problema se siguió el modelo unidimensional para reactores catalíticos, introduciendo también el modelo de desactivación del catalizador que se menciona en el encabezado del problema. Al introducir un modelo de desactivación, el sistema de ecuaciones que se tiene que resolver aumenta, con lo que el modelo se complica un poco pero sin afectar el algoritmo del programa que se hizo, ya que éste es capaz de aceptar tal modificación.

Los resultados que se obtuvieron son:

Cuando se define al problema de la siguiente forma:

Número de etapas = 20

Alimentación = 0.55365 lb mol/h.

Temperatura de la alimentación = 323 °C.

Tiempo de desactivación = 10.

Volumen de cada etapa = 7.222 E-3

Número de iteraciones que se realizan en: Balance de materia = 13, Balance de Energía = 35.

TABLA 4.5

| Etapa | Moles de etileno | Temperatura |
|-------|------------------|-------------|
| 1 | 0.082685 | 331.31 |
| 2 | 0.079605 | 331.31 |
| 3 | 0.076575 | 332.51 |
| 4 | 0.073557 | 333.10 |
| 5 | 0.070582 | 333.44 |
| 6 | 0.067494 | 333.67 |
| 7 | 0.064437 | 333.87 |
| 8 | 0.061315 | 334.08 |
| 9 | 0.058248 | 334.30 |
| 10 | 0.055109 | 334.55 |
| 11 | 0.051934 | 334.82 |
| 12 | 0.048721 | 335.12 |
| 13 | 0.045468 | 335.45 |
| 14 | 0.042171 | 335.80 |
| 15 | 0.038882 | 336.17 |
| 16 | 0.035435 | 336.57 |
| 17 | 0.031989 | 337.00 |
| 18 | 0.028486 | 337.46 |
| 19 | 0.024923 | 337.95 |
| 20 | 0.021298 | 338.46 |

Si se cambian algunas de las condiciones - en las que opera el reactor, se obtiene:

Número de etapas = 30.

Alimentación = 0.5365 lb. mol/h.

Temperatura de la alimentación = 323 °C

Tiempo de desactivación del catalizador = 15.

Volumen de cada etapa = 0.00722 pies³

Número de iteraciones que se realizan: BM = 47, -
BE = 54.

| Etapa | Moles de Etileno | Temperatura |
|-------|------------------|-------------|
| 1 | 0.083461 | 329.52 |
| 2 | 0.081266 | 331.35 |
| 3 | 0.079112 | 331.89 |
| 4 | 0.076952 | 332.10 |
| 5 | 0.074772 | 332.23 |
| 6 | 0.072569 | 332.34 |
| 7 | 0.070341 | 332.44 |
| 8 | 0.068087 | 332.55 |
| 9 | 0.065807 | 332.66 |
| 10 | 0.063500 | 332.78 |
| 11 | 0.061164 | 332.90 |
| 12 | 0.058797 | 333.03 |
| 13 | 0.056399 | 333.16 |
| 14 | 0.053968 | 333.30 |
| 15 | 0.051502 | 333.50 |
| 16 | 0.048998 | 333.61 |
| 17 | 0.046456 | 333.76 |
| 18 | 0.043871 | 333.94 |
| 19 | 0.041244 | 334.12 |
| 20 | 0.038569 | 334.31 |
| 21 | 0.035846 | 334.52 |
| 22 | 0.033070 | 334.73 |

TABLA 4.6

| Etapa | Moles de Acetileno | Temperatura | Presión |
|-------|--------------------|-------------|---------|
| 1 | 265.86 | 432.60 | 1.4975 |
| 2 | 257.47 | 442.42 | 1.4950 |
| 3 | 248.55 | 452.25 | 1.4922 |
| 4 | 239.24 | 461.44 | 1.4894 |
| 5 | 229.75 | 470.50 | 1.4863 |
| 6 | 220.24 | 478.16 | 1.4831 |
| 7 | 210.87 | 484.41 | 1.4796 |
| 8 | 201.75 | 489.06 | 1.4750 |
| 9 | 192.94 | 492.05 | 1.4722 |
| 10 | 184.50 | 493.43 | 1.4682 |
| 11 | 176.44 | 493.31 | 1.4641 |
| 12 | 168.76 | 491.98 | 1.4598 |
| 13 | 161.46 | 489.31 | 1.4553 |
| 14 | 154.56 | 485.81 | 1.4507 |
| 15 | 148.04 | 481.56 | 1.4458 |
| 16 | 141.91 | 476.76 | 1.4404 |
| 17 | 136.17 | 471.37 | 1.4358 |
| 18 | 130.80 | 466.17 | 1.4305 |
| 19 | 125.79 | 460.69 | 1.4251 |
| 20 | 121.14 | 455.27 | 1.4195 |
| 21 | 116.80 | 450.01 | 1.4139 |
| 22 | 112.78 | 445.00 | 1.4081 |
| 23 | 109.04 | 440.29 | 1.4022 |
| 24 | 105.55 | 435.94 | 1.3961 |
| 25 | 102.30 | 431.95 | 1.3899 |
| 26 | 99.253 | 428.34 | 1.3837 |
| 27 | 96.399 | 425.09 | 1.3772 |
| 28 | 93.715 | 422.20 | 1.3707 |
| 29 | 91.183 | 419.63 | 1.3641 |
| 30 | 88.787 | 417.36 | 1.3573 |

Tiempo de desactivación del catalizador = 0.5

Número de iteraciones que se realizan en los balances de: BM = 28 BE = 18

El tiempo de "CPU" 9.601 segs.

Los resultados obtenidos en la segunda corrida son:

| Etapa | Moles de Acetileno | Temperatura | Presión |
|-------|--------------------|-------------|---------|
| 1 | 265.95 | 432.44 | 1.4976 |
| 2 | 257.71 | 442.01 | 1.4950 |
| 3 | 249.02 | 451.45 | 1.4923 |
| 4 | 240.03 | 460.42 | 1.4894 |
| 5 | 230.94 | 468.55 | 1.4864 |
| 6 | 221.91 | 475.50 | 1.4823 |
| 7 | 213.06 | 481.03 | 1.4798 |
| 8 | 204.48 | 485.05 | 1.4763 |
| 9 | 196.20 | 487.57 | 1.4726 |
| 10 | 188.25 | 488.67 | 1.4687 |
| 11 | 180.62 | 488.51 | 1.4647 |
| 12 | 173.31 | 487.25 | 1.4605 |
| 13 | 166.31 | 485.05 | 1.4562 |
| 14 | 159.63 | 482.07 | 1.4517 |
| 15 | 153.27 | 478.47 | 1.4471 |
| 16 | 147.23 | 474.37 | 1.4423 |
| 17 | 141.52 | 469.92 | 1.4374 |
| 18 | 136.13 | 465.24 | 1.4323 |
| 19 | 131.05 | 460.43 | 1.4271 |
| 20 | 126.30 | 455.60 | 1.4218 |
| 21 | 121.84 | 450.84 | 1.4163 |
| 22 | 117.67 | 446.23 | 1.4107 |
| 23 | 113.76 | 441.83 | 1.4050 |
| 24 | 110.11 | 437.69 | 1.3991 |
| 25 | 106.70 | 433.84 | 1.3931 |

| Etapa | Moles de Acetileno | Temperatura | Presión |
|-------|--------------------|-------------|---------|
| 26 | 103.49 | 430.30 | 1.3870 |
| 27 | 100.48 | 427.07 | 1.3808 |
| 28 | 97.967 | 421.51 | 1.3680 |
| 29 | 94.967 | 421.51 | 1.3680 |
| 30 | 92.435 | 419.15 | 1.3608 |

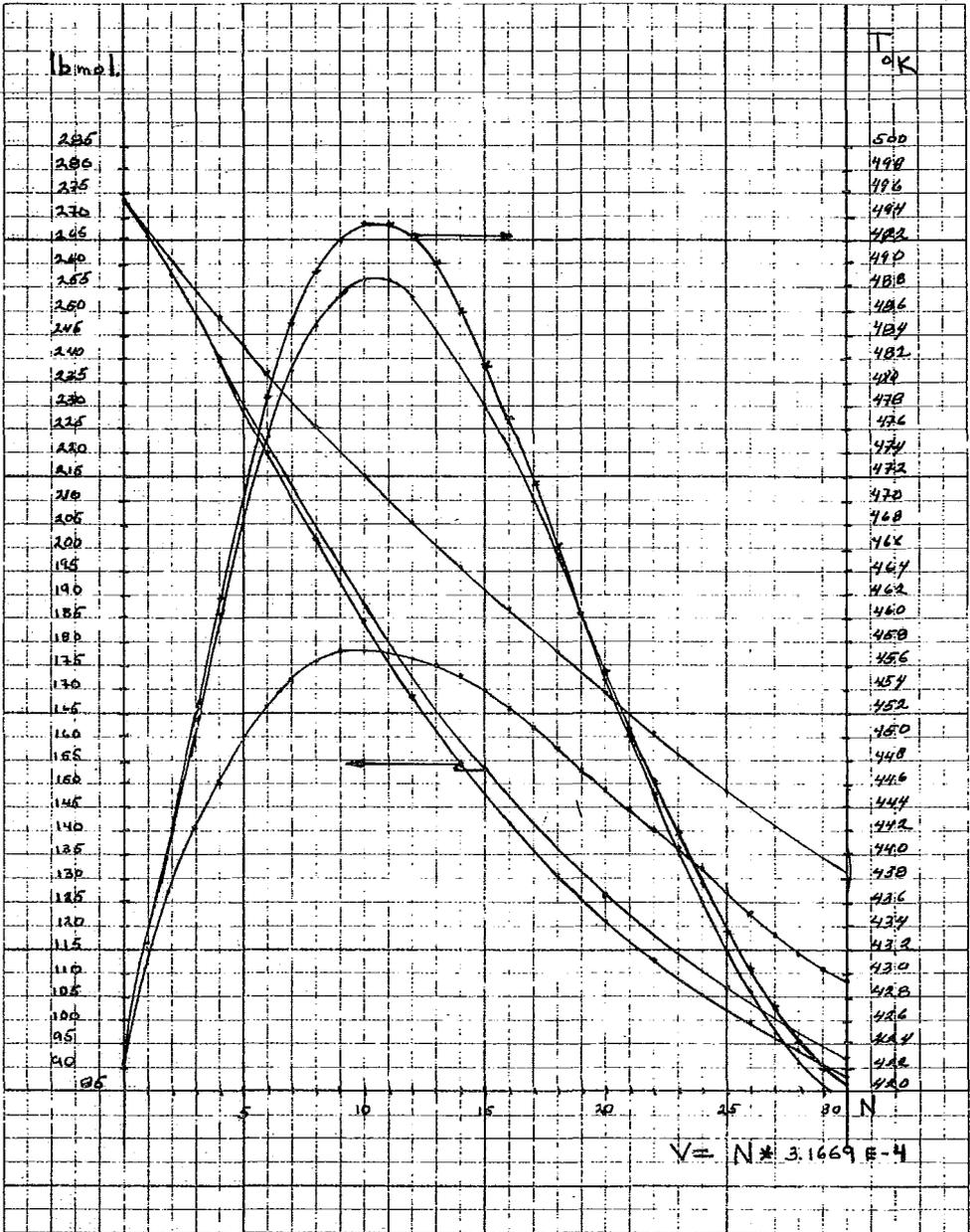
Los resultados obtenidos en la tercera corrida son:

Tiempo de desactivación del catalizador = 5.0

Número de iteraciones que se realizan en los balances de: BM = 40, BE = 66.

Tiempo de "CPU" = 19.404 segs.

| Etapas | Moles de Acetileno | Temperatura | Presión |
|--------|--------------------|-------------|---------|
| 1 | 267.38 | 430.11 | 1.4976 |
| 2 | 260.96 | 436.55 | 1.4951 |
| 3 | 254.71 | 442.13 | 1.4924 |
| 4 | 248.62 | 446.75 | 1.4898 |
| 5 | 242.73 | 450.43 | 1.4870 |
| 6 | 237.04 | 453.20 | 1.4841 |
| 7 | 231.54 | 455.18 | 1.4812 |
| 8 | 226.19 | 456.47 | 1.4781 |
| 9 | 220.99 | 457.20 | 1.4750 |
| 10 | 215.91 | 457.45 | 1.4718 |
| 11 | 210.92 | 457.33 | 1.4686 |
| 12 | 206.62 | 456.90 | 1.4653 |
| 13 | 201.19 | 456.22 | 1.4619 |
| 14 | 196.44 | 455.33 | 1.4584 |
| 15 | 191.75 | 454.27 | 1.4548 |



| Etapa | Moles de Acetileno | Temperatura | Presión |
|-------|--------------------|-------------|---------|
| 16 | 187.12 | 453.08 | 1.4512 |
| 17 | 182.57 | 451.77 | 1.4475 |
| 18 | 178.08 | 450.36 | 1.4437 |
| 19 | 173.66 | 448.87 | 1.4398 |
| 20 | 169.32 | 447.31 | 1.4358 |
| 21 | 165.07 | 445.69 | 1.4317 |
| 22 | 160.89 | 444.02 | 1.4275 |
| 23 | 156.81 | 442.32 | 1.4233 |
| 24 | 152.82 | 440.57 | 1.4189 |
| 25 | 148.93 | 438.81 | 1.4145 |
| 26 | 145.14 | 437.04 | 1.4099 |
| 27 | 141.45 | 435.26 | 1.4052 |
| 28 | 137.87 | 433.50 | 1.4005 |
| 29 | 134.40 | 431.75 | 1.3956 |
| 30 | 131.03 | 430.02 | 1.3902 |

Comentario.

De acuerdo al modelo de resolución que propone Ogunye (Ref. 37) para este problema, se observa que cuando aumenta el tiempo de desactivación del catalizador la conversión de reactivos a productos disminuye. La temperatura y la presión también son afectadas por el tiempo de desactivación observándose que cuando se empieza a operar el reactor (catalizador puro), las temperaturas son mayores y la caída de presión al contrario de la temperatura va a ser menor cuando se tienen tiempos mayores de desactivación.

PROBLEMA NUMERO 7.

Se tiene una serie de reactores tipo tanque agitado que se utiliza para llevar a cabo la reacción " A ----- B ". Si el número de reactores es 3 determinar el grado de conversión cuando se operan bajo las siguientes condiciones:

Flujo volumétrico = $2500 \text{ cm}^3/\text{seg.}$

Factor acéntrico = 2000 seg^{-1}

Capacidad calorífica de la mezcla = $0.000135 \text{ Kcal/g } ^\circ\text{C}$

Volumen de cada reactor = 800000 cm^3

Energía de activación = 10.1 Kcal/g mol

Densidad de la mezcla = 0.85 g/cm^3

Calor de reacción = 35 Kcal/g mol

Area de transferencia térmica = 900 cm^2

Coeficiente de transferencia térmica = $0.00004 \text{ Kcal/}^\circ\text{C cm}^2 \text{ seg.}$

Temperatura del medio enfriante = $29 \text{ }^\circ\text{C}$

Resultados.

Para resolver este problema se ha considerado que la temperatura del medio enfriante es constante, y que los tiempos de residencia son iguales para los tres reactores.

Los resultados que se obtuvieron por medio del modelo propuesto se comparan con los que obtuvo D. Mukesh (Ref. 35).

| | Reactor I | Reactor II | Reactor III |
|---|------------|-------------|--------------|
| Temperatura | 308 °K | 316 °K | 332 °K |
| Concentra-- ción dada - por D.M. | 0.000576 | 0.000542 | 0.000474 |
| Concentra-- ción por <u>m</u> delo. | 0.00057518 | 0.00053979 | 0.00047252 |
| Temperatura | 308 | 316 | 440 |
| Concentra-- ción dada - por D.M. | 0.000576 | 0.000542 | 0.0000756 |
| Concentra-- ción por <u>m</u> delo | 0.00057518 | 0.00053979 | 0.00007587 |
| Temperatura | 308 | 442 | 445.5 |
| Concentra-- ción dada - por D.M. | 0.000576 | 0.0000747 | 0.00000916 |
| Concentra-- ción por <u>m</u> delo. | 0.00057518 | 0.000077277 | 0.0000095965 |
| Temperatura | 444 | 446 | 435 |
| Concentra-- ción dada - por D.M. | 0.0000775 | 0.00000916 | 0.000000117 |

| | | | |
|--|-------------|--------------|---------------|
| Concentra-- ción por <u>m</u> _o delo. | 0.000077063 | 0.0000091632 | 0.00000011893 |
|--|-------------|--------------|---------------|

| | | | |
|-------------|-------|-----|-----|
| Temperatura | 307.5 | 318 | 335 |
|-------------|-------|-----|-----|

| | | | |
|--|----------|----------|----------|
| Concentra-- ción dada-- por D.M. | 0.000576 | 0.000537 | 0.000462 |
|--|----------|----------|----------|

| | | | |
|--|------------|------------|------------|
| Concentra-- ción por <u>m</u> _o delo. | 0.00057581 | 0.00053687 | 0.00046150 |
|--|------------|------------|------------|

| | | | |
|-------------|-----|-----|-----|
| Temperatura | 309 | 320 | 443 |
|-------------|-----|-----|-----|

| | | | |
|--|----------|-----------|----------|
| Concentra-- ción dada - por D.M. | 0.000566 | 0.0005333 | 0.000069 |
|--|----------|-----------|----------|

| | | | |
|--|------------|------------|-------------|
| Concentra-- ción por <u>m</u> _o delo. | 0.00056687 | 0.00053229 | 0.000069791 |
|--|------------|------------|-------------|

| | | | |
|-------------|-----|-----|-----|
| Temperatura | 314 | 446 | 445 |
|-------------|-----|-----|-----|

| | | | |
|--|----------|----------|------------|
| Concentra-- ción dada - por D.M. | 0.000566 | 0.000068 | 0.00000801 |
|--|----------|----------|------------|

| | | | |
|---|------------|-------------|--------------|
| Concentra-- ción por <u>m</u> _o delo | 0.00056648 | 0.000068503 | 0.0000080539 |
|---|------------|-------------|--------------|

| | | | |
|-------------|-----|-----|-----|
| Temperatura | 444 | 447 | 434 |
|-------------|-----|-----|-----|

Concentra--
 ción dada - 0.0000775 0.000009 0.00000117
 por D.M.

Concentra--
 ción por mo 0.000077364 0.0000092535 0.0000011563
 delo.

Observaciones.

Los resultados que se obtienen por medio -
 del modelo de la matriz bidiagonal, tienen un gra-
 do de presición mayor pero en concordancia con los
 resultados dados por D. Mukesh, observándose un -
 error promedio de los valores comparados de -
 2.8025%, que indica el buen funcionamiento del mo-
 delo.

Con los resultados obtenidos de los proble-
 mas propuestos en esta sección se puede pasar al -
 capítulo siguiente en donde se mencionarán algunas
 de las conclusiones a las que se llegan al emplear
 el modelo de resolución por etapas para reactores-
 de flujo continuo.

CAPITULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1).- El método presenta una gran estabilidad matemática debido a su forma de aplicación.
- 2).- Por su forma de operación el método propuesto no presenta problemas de convergencia a la hora de aplicarlo a la resolución de reactores de flujo continuo.
- 3).- El programa realizado para la aplicación del método de la matriz bidiagonal, se adapta a cualquier tipo de problema que se plantee.
- 4).- Si la forma de manejar los tamaños de las etapas es el adecuado, los resultados que se obtienen poseen un grado de precisión mayor que los obtenidos por otros métodos.
- 5).- Cuando el número de etapas es grande, los resultados obtenidos por medio del método de la matriz bidiagonal son muy cercanos a los que se obtienen por medio de un método de resolución por integración como es el de Runge-Kutta. La ventaja que se obtiene al emplear el método propuesto, es que para poder iniciar los cálculos los valores que se toman no son los del principio o final del incremento o etapa, sino uno intermedio que se va recalculando conforme el proceso iterativo avanza, es decir, los valores de la temperatura, presión, concentración o flujos molares, son los valores medios en cada etapa, que se obtienen por la forma en que trabaja el método propuesto.

- 6).- Cuando se tienen reactores agitados conectados en serie, el tiempo de resolución por medio de la computadora es menor que el empleado por otros métodos.
- 7).- Cuando se tiene el caso de reactores agitados conectados en serie con diferentes volúmenes, el método propuesto lo maneja con gran facilidad.
- 8).- Por la forma en que está hecho el algoritmo del método que se propone, se puede adaptar fácilmente a problemas de mezclado, en los que exista reacción química, así como en los que no haya una conversión de reactivos, siempre y cuando el problema se facilite para adaptarlo al modelo propuesto.

APENDICE

- 1).- Programa y subrutinas para resolver problemas de reactores de flujo continuo.
- 2).- Presentación de resultados obtenidos al correr un problema de reactores de flujo continuo.

| | | |
|------|--|---------|
| 100 | \$RESET FRFF | 0000010 |
| 200 | FILE 3=FNTRA,UNIT=REMOTE | 0000020 |
| 300 | FILE 5=FNTRY,UNIT=DISK,RECORD=14,BLOCKING=30 | 0000030 |
| 400 | FILE 6=SALF,UNIT=REMOTE | 0000040 |
| 500 | FILE 4=SALI,UNIT=PRINTER | 0000050 |
| 600 | COMMON/BLOC1/CPA(10),CPB(10),CPC(10),DCPA(10),DCPB(10),DCPC(10) | 0000060 |
| 700 | COMMON/BLOC2/DHREAC(10,200),DHR(10,200),CPMTOT(200),DHR(10) | 0000070 |
| 800 | COMMON/BLOC3/RNA(5,200),RNT(200),FRACML(5,200),T(200) | 0000080 |
| 900 | COMMON/BLOC4/SUMVDD(200),SUDVDD(200) | 0000090 |
| 1000 | COMMON/BLOC5/VREAC(10,200),DVREAC(10,200),DVREAT(10,200),VREA1(2,2 | 0000100 |
| 1100 | C00),DVREA2(2,200),DVREA3(2,200) | 0000110 |
| 1200 | COMMON/BLOC6/FACT(10),EACT(10),EK(10,200),RKE(10,200),RKT(200) | 0000120 |
| 1300 | COMMON/BLOC7/DQAGPE(200),DQAGRE(200),UCOEFT,ATRANS | 0000130 |
| 1400 | DIMENSION DVRDVR(200),DVR(200),G(200),PNA0(10),TS(200) | 0000140 |
| 1500 | DIMENSION A(200,200),X(10,200),FI(200),C(200),DC(200) | 0000150 |
| 1600 | DIMENSION R(200,200),AA(60),FRAMLO(10),ASK1(1) | 0000160 |
| 1700 | DIMENSION ALG01(3),ALG02(3),NOMCON(300),FMT(5),FMT1(5),FMT2(5) | 0000170 |
| 1800 | DIMENSION TDVR(1,200),PIDVR(1,200) | 0000180 |
| 1900 | READ(5,/)NCO,NCOMP,NETAPS,NRFACS,L | 0000190 |
| 2000 | READ(5,/)TR,TO,CALBTH,RNT0,DVRI | 0000200 |
| 2100 | READ(5,/)(PNA0(I),I=1,NC0),(FRAMLO(K),K=1,NC0) | 0000210 |
| 2200 | READ(5,/)(FACT(I),I=1,NREACS) | 0000220 |
| 2300 | READ(5,/)(FACT(I),I=1,NREACS) | 0000230 |
| 2400 | READ(5,/)PI1,Q0,NRCYMP,TB1,TIMECC | 0000240 |
| 2500 | READ(5,/)(DHR(I),I=1,NREACS) | 0000250 |
| 2600 | READ(5,/)(DCPA(I),I=1,NREACS) | 0000260 |
| 2700 | READ(5,/)(DCPB(I),I=1,NREACS) | 0000270 |
| 2800 | READ(5,/)(DCPC(I),I=1,NREACS) | 0000280 |
| 2900 | READ(5,/)(CPA(I),I=1,NCOMP) | 0000290 |
| 3000 | READ(5,/)(CPB(I),I=1,NCOMP) | 0000300 |
| 3100 | READ(5,/)(CPC(I),I=1,NCOMP) | 0000310 |

| | | | |
|------|-----|--|---------|
| 3200 | | READ(5,334)(ALGO1(I),I=1,3) | 0000320 |
| 3300 | | READ(5,334)(ALGO2(I),I=1,3) | 0000330 |
| 3400 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=1,5) | 0000340 |
| 3500 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=6,10) | 0000350 |
| 3600 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=11,15) | 0000360 |
| 3700 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=16,20) | 0000370 |
| 3800 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=21,25) | 0000380 |
| 3900 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=26,30) | 0000390 |
| 4000 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=31,35) | 0000400 |
| 4100 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=36,40) | 0000410 |
| 4200 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=41,45) | 0000420 |
| 4300 | | READ(5,33)(NOMCOM(I),I=46,50) | 0000430 |
| 4400 | C | CON ESTE READ SE LEE EL FORMATO PARA LA SALIDA DE LOS RESULTADOS O | 0000440 |
| 4500 | C | TENIDOS CON LAS DIFERENTES MATRICES. EL FORMATO ES EL SIGUIENTE : | 0000450 |
| 4600 | C | (NCOMP(IPF12,4)); DONDE NCOMP ES SUSTITUIDO POR EL NUMERO CORRESPO | 0000460 |
| 4700 | C | NDIENTE: (1,2,3,...) | 0000470 |
| 4800 | | READ(5,33)(FMT(IK),IK=1,5) | 0000480 |
| 4900 | C | CON ESTE READ SE LEE EL FORMATO PARA EL LETRERO DE LOS ENCALEZADOS | 0000490 |
| 5000 | C | DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS (FOLIOS MOLARES) | 0000500 |
| 5100 | | READ(5,33)(FMT1(IK),IK=1,5) | 0000510 |
| 5200 | | READ(5,33)(FMT2(LH),LM=1,5) | 0000520 |
| 5300 | | READ(5,7)GAGRF1,TCOF,UCCOEF,ATRANS | 0000530 |
| 5400 | 334 | FORMAT(3A6) | 0000540 |
| 5500 | 33 | FORMAT(5A6) | 0000550 |
| 5600 | | WRITE(4,7) | 0000560 |
| 5700 | | WRITE(4,8) | 0000570 |
| 5800 | | WRITE(4,88)NETAPS,HREACS,HPCINP,NC0,NCOMP,RNT0,T0,PI1 | 0000580 |
| 5900 | | WRITE(4,10)(ALGO1(I),I=1,3) | 0000590 |
| 6000 | | WRITE(4,31)(ALGO2(I),I=1,3) | 0000600 |
| 6100 | | IF(TIMFDC.NE.0)WRITE(4,89)TIMEDC | 0000610 |
| 6200 | | IF(UCCOEF.NE.0)WRITE(4,90)UCCOEF | 0000620 |
| 6300 | | IF(ATRANS.NE.0)WRITE(4,91)ATRANS | 0000630 |

| | | | |
|------|------|--|----------|
| 6400 | | WRITE(4,44) | 00006400 |
| 6500 | | DO 9 KM=1, NCO | 00006500 |
| 6600 | | WRITE(4,99)KM,RNAO(KM),FRANLO(KM) | 00006600 |
| 6700 | 9 | CONTINUE | 00006700 |
| 6800 | | WRITE(4,43)(NOMCOM(JK),JK=1,(NOCMP*5)) | 00006800 |
| 6900 | | WRITE(4,77) | 00006900 |
| 7000 | 10 | FORMAT(3(7),10X,"EL REACTOR ES ",3A6) | 00007000 |
| 7100 | 31 | FORMAT(2(7),10X,"LA PRESION DENTRO DEL REACTOR ES ",3A6) | 00007100 |
| 7200 | 89 | FORMAT(2(7),10X,"EL TIEMPO ES ",1PE10.4) | 00007200 |
| 7300 | 90 | FORMAT(2(7),10X,"EL VALOR DEL COEF. DE TRANS. TER. ES ",1PE10.4) | 00007300 |
| 7400 | 91 | FORMAT(2(7),10X,"EL AREA DE TRANS. TER. ES ",1PE10.4) | 00007400 |
| 7500 | 1001 | FORMAT(2(7),1P5E12.4) | 00007500 |
| 7600 | 7 | FORMAT(5(7),X,130(" *"),/,X,"*",128X,"*",/,X,"*",128X,"*",/,X,"*",1 | 00007600 |
| 7700 | | 28X,"*",/,X,"*",44X,"UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO",45X, | 00007700 |
| 7800 | | C" *",/,X,"*",128X,"*",/,X,"*",128X,"*",/,X,"*",54X,"FACULTAD DE QUI | 00007800 |
| 7900 | | MICA",55X,"*",/,X,"*",128X,"*",/,X,"*",128X,"*",/,X,"*",128X,"*",/ | 00007900 |
| 8000 | | C,X,130(" *")) | 00008000 |
| 8100 | 8 | FORMAT(2(7),71(" *"),/,X,"*",068X,"*",/,X,"*",10X,"LUGAR DONDE SE | 00008100 |
| 8200 | | DESARROLLA EL TEMA :",22X,"*",/,X,"*",068X,"*",/,X,"*",10X,"BIBLIO | 00008200 |
| 8300 | | GRAFIA FACULTAD DE QUIMICA Y C.S.C. U.N.A.M.",68X,"*",/,X,"*",068X | 00008300 |
| 8400 | | C,"*",/,X,670(" *")) | 00008400 |
| 8500 | 88 | FORMAT(6(7),53(" *"),"DEFINICION DEL PROBLEMA",54(" *"),4(/),10X,"NU | 00008500 |
| 8600 | | MERO DE ETAPAS :",32(" *"),13,2(/),10X,"NUMERO DE REACCIONES :",28(| 00008600 |
| 8700 | | C," *"),13,2(/),10X,"NUMERO DE REACCIONES INDEPENDIENTES :",13(" *"),1 | 00008700 |
| 8800 | | 3,2(/),10X,"NUMERO DE COMPUESTOS INICIALES :",18(" *"),13,2(/),10X, | 00008800 |
| 8900 | | C"NUMERO TOTAL DE COMPUESTOS :",22(" *"),13,2(/),10X,"ALIMENTACION : | 00008900 |
| 9000 | | C",36(" *"),F12.4,4X,"GRAMOS MOL",2(/),10X,"TEMPERATURA A LA ENTRADA | 00009000 |
| 9100 | | C DEL REACTOR :",12(" *"),F12.4,4X,"GRADOS KELVIN",2(/),10X,"PRESION | 00009100 |
| 9200 | | C A LA ENTRADA DEL REACTOR :",16(" *"),F12.4,4X,"ATMOSFERAS") | 00009200 |
| 9300 | 99 | FORMAT(17X,12,11X,1PF12.4,4X,1PE12.4,2(/)) | 00009300 |
| 9400 | 77 | FORMAT(3(7),54(" *"),"RESULTADOS DEL REACTOR",54(" *")) | 00009400 |
| 9500 | 66 | FORMAT(5(7),10X,"NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZAN EN EL BALAN | 00009500 |

| | | | |
|-------|----|---|----------|
| 9600 | | CCE DE MATERIA = ",I3,2(/),10X,"NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZ | 00009600 |
| 9700 | | CAN EN FL BALANCE DE ENERGIA =" ,I3,3(/)) | 00009700 |
| 9800 | 43 | FORMAT(2(/),10X,"NOMBRE Y NUMERO DE IDENTIFICACION DE LOS COMPUEST | 00009800 |
| 9900 | | COS",3(/), (10X,5A6,2(/))) | 00009900 |
| 10000 | 44 | FORMAT(2(/),10X,"COMPUESTO NUMERO MOLES INICIALES FRACCION MOLAR | 00010000 |
| 10100 | | C INICIAL",3(/)) | 00010100 |
| 10200 | 45 | FORMAT(3(/),53X,"FLUJOS MOLARES POR ETAPA") | 00010200 |
| 10300 | 65 | FORMAT(3(/),54X,"FRACCION MOL POR ETAPA") | 00010300 |
| 10400 | 35 | FORMAT(2(/),25X,1PE12.4,4X,1PE12.4,4X,1PE12.4,4X,1PE12.4) | 00010400 |
| 10500 | 78 | FORMAT(3(/),24X,"MOLES TOTALES",4X,"PRESION TOTAL",7X,"VOLUMEN",7X | 00010500 |
| 10600 | | C,"TEMPERATURA") | 00010600 |
| 10700 | | KONT=1;LPM=NETAPS+1;N=NETAPS | 00010700 |
| 10800 | | TOI=TO | 00010800 |
| 10900 | | WRITE(6,7)" DA EL VALOR DEL INCREMENTO PARA INICIALIZAR LA TEMP." | 00010900 |
| 11000 | | READ(3,7)FACEST | 00011000 |
| 11100 | | WRITE(6,7)" DI SI LA PRESION ES CONSTANTE O NO" | 00011100 |
| 11200 | | READ(3,54)ASKI(1) | 00011200 |
| 11300 | 54 | FORMAT(1A6) | 00011300 |
| 11400 | 11 | DO 1 K=1,NETAPS | 00011400 |
| 11500 | | T(K)=TOI+K*FACEST | 00011500 |
| 11600 | 1 | CONTINUE | 00011600 |
| 11700 | | DO 2 J=1,NETAPS | 00011700 |
| 11800 | | TS(J)=T(J) | 00011800 |
| 11900 | 2 | CONTINUE | 00011900 |
| 12000 | | DO 29 J=1,NETAPS | 00012000 |
| 12100 | | R(J)=QO | 00012100 |
| 12200 | | DVR(J)=DVR1 | 00012200 |
| 12300 | 29 | CONTINUE | 00012300 |
| 12400 | | IF(DVR1.EQ.0)READ(3,7)(DVR(KV),KV=1,NETAPS),(T(JQ),JQ=1,NETAPS) | 00012400 |
| 12500 | | DO 3 I=1,NRCINP | 00012500 |
| 12600 | | DO 4 J=1,NETAPS | 00012600 |
| 12700 | | X(I,J)=J/NETAPS | 00012700 |

| | | | |
|-------|-----|--|----------|
| 12800 | 4 | CONTINUE | 00012800 |
| 12900 | | CALL DFFUN3(A,RNAO,X,NETAPS,I) | 00012900 |
| 13000 | | CALL BIDIAG(A,C,NETAPS,LM) | 00013000 |
| 13100 | | DO 301 J=1,NETAPS | 00013100 |
| 13200 | | RNA(I,J)=C(J) | 00013200 |
| 13300 | 301 | CONTINUE | 00013300 |
| 13400 | 3 | CONTINUE | 00013400 |
| 13500 | | CALL KCINF(RNAO,NCOMP,NETAPS,NFEACS,PI,TIMEDC) | 00013500 |
| 13600 | | CALL BALMAT(NETAPS,RNAO,NCOMP,DVR,Q) | 00013600 |
| 13700 | 400 | CONTINUE | 00013700 |
| 13800 | | CALL PRESS(PI,PI1,DVR,NETAPS,NCOMP,ASK1) | 00013800 |
| 13900 | | DO 5 I=1,NRCINP | 00013900 |
| 14000 | | CALL KCINF(RNAO,NCOMP,NETAPS,NFEACS,PI,TIMEDC) | 00014000 |
| 14100 | | CALL DFFUN(B,NETAPS,LM,QO,RNAO,DVR,Q,I,RNTO,L) | 00014100 |
| 14200 | | CALL BIDIAG(B,DC,NETAPS,LM) | 00014200 |
| 14300 | | DO 55 J=1,NETAPS | 00014300 |
| 14400 | | RNA(I,J)=RNA(I,J)+DC(J) | 00014400 |
| 14500 | 55 | CONTINUE | 00014500 |
| 14600 | 5 | CONTINUE | 00014600 |
| 14700 | | CALL BALMAT(NETAPS,RNAO,NCOMP,DVR,Q) | 00014700 |
| 14800 | 16 | SUMA=0. | 00014800 |
| 14900 | | VMIN=1E15 | 00014900 |
| 15000 | | DO 18 J=1,NETAPS | 00015000 |
| 15100 | | SUMA=SUMA+ABS(DC(J)) | 00015100 |
| 15200 | | IF(VMIN.GT.C(J))VMIN=C(J) | 00015200 |
| 15300 | 18 | CONTINUE | 00015300 |
| 15400 | | KONT=KONT+1 | 00015400 |
| 15500 | | IF(ABS(SUMA-VMIN).GE.(1.-1E-6)*VMIN)GO TO 15 | 00015500 |
| 15600 | | GO TO 400 | 00015600 |
| 15700 | 15 | CONTINUE | 00015700 |
| 15800 | | IF(FACTST.EQ.0)GO TO 30 | 00015800 |
| 15900 | | CALL CALINT(TO,TB,PNAO,L,HCO,Q12,CALBTU,QO) | 00015900 |

| | | | |
|-------|-----|--|----------|
| 16000 | | CALL DEFUN2(TB,NETAPS,NCOMP,NREACS,G12,Q,QAGRE1,DVR,CALBTU,RNA0,PI | 00016000 |
| 16100 | | C,CONT1,TCOE,DECION,TIMEDC) | 00016100 |
| 16200 | | CONT2=CONT2+CONT1 | 00016200 |
| 16300 | | FRROR=0. | 00016300 |
| 16400 | | DO 20 K=1,NETAPS | 00016400 |
| 16500 | 20 | FRROR=FRROR+(TS(K)-T(K))**2 | 00016500 |
| 16600 | | DO 21 K=1,NETAPS | 00016600 |
| 16700 | 21 | TS(K)=T(K) | 00016700 |
| 16800 | | IF(ERROR.LE.1E-6)GO TO 30 | 00016800 |
| 16900 | | DO 22 I=1,NETAPS | 00016900 |
| 17000 | | DO 22 K=1,LM | 00017000 |
| 17100 | | B(I,K)=0 | 00017100 |
| 17200 | | DC(K)=0. | 00017200 |
| 17300 | 22 | CONTINUE | 00017300 |
| 17400 | | GO TO 400 | 00017400 |
| 17500 | 30 | CONTINUE | 00017500 |
| 17600 | | WRITE(4,66)KONT,CONT2 | 00017600 |
| 17700 | | WRITE(4,45) | 00017700 |
| 17800 | | WRITE(4,FMT1) | 00017800 |
| 17900 | | WRITE(4,FMT)((RNA(I,J),I=1,NCOMP),J=1,NETAPS) | 00017900 |
| 18000 | | WRITE(6,FMT)((RNA(I,J),I=1,NCOMP),J=1,NETAPS) | 00018000 |
| 18100 | | WRITE(4,65) | 00018100 |
| 18200 | | WRITE(4,FMT2) | 00018200 |
| 18300 | | WRITE(4,FMT)((FRACM(I,J),I=1,NCOMP),J=1,NETAPS) | 00018300 |
| 18400 | | WRITE(4,78) | 00018400 |
| 18500 | | DVRDVR(I)=DVR(1) | 00018500 |
| 18600 | | DO 444 JDVR=2,NETAPS | 00018600 |
| 18700 | | DVRDVR(JDVR)=DVRDVR(JDVR-1)+DVR(JDVR) | 00018700 |
| 18800 | 444 | CONTINUE | 00018800 |
| 18900 | | DO 25 LK=1,NETAPS | 00018900 |
| 19000 | | PIDVR(I,LK)=PI(LK) | 00019000 |
| 19100 | | TDVR(1,LK)=T(LK) | 00019100 |

| | | | |
|-------|----|--|----------|
| 19200 | | WRITE(4,35)RNT(LK),PI(LK),DVRDVF(LK),T(LK) | 00019200 |
| 19300 | 25 | CONTINUE | 00019300 |
| 19800 | | CALL EXIT | 00019800 |
| 19900 | | END | 00019900 |

| | | | |
|-------|---|--|----------|
| 20000 | | SUBROUTINE CALREC (DVR, NETAPS, NOCMP, NREACS) | 00020000 |
| 20100 | C | ***** | 00020100 |
| 20200 | C | ***** | 00020200 |
| 20300 | C | | 00020300 |
| 20400 | C | ***** | 00020400 |
| 20500 | C | ***** | 00020500 |
| 20600 | | COMMON/BL0C2/DHREAC(10,200),DDHF(10,200),CPMTOT(200),DHR(10) | 00020600 |
| 20700 | | COMMON/BL0C4/SUVDD(200),SUDVDD(200) | 00020700 |
| 20800 | | COMMON/BL0C5/VREAC(10,200),DVREAC(10,200),DVREAT(10,200),VREA1(2,2 | 00020800 |
| 20900 | | 000),DVPEA2(2,200),DVPEA3(2,200) | 00020900 |
| 21000 | | DIMENSION SUVDD(10,200),SIDVDD(10,200),SU2VDD(10,200),S2DVDD(10,2 | 00021000 |
| 21100 | | 000),DVR(200) | 00021100 |
| 21200 | | DO 1 I=1,NREACS | 00021200 |
| 21300 | | DO 2 J=1,NETAPS | 00021300 |
| 21400 | | SUVDD(I,J)=0. | 00021400 |
| 21500 | | SIDVDD(I,J)=0. | 00021500 |
| 21600 | 2 | CONTINUE | 00021600 |
| 21700 | 1 | CONTINUE | 00021700 |
| 21800 | | DO 3 I=1,NREACS | 00021800 |
| 21900 | | DO 4 J=1,NETAPS | 00021900 |
| 22000 | | SU2VDD(I,J)=DVR(J)*VREAC(I,J)*DHREAC(I,J) | 00022000 |
| 22100 | | S2DVDD(I,J)=DVR(J)*(VREAC(I,J)*DHR(I,J)+DVREAT(I,J)*DHREAC(I,J)) | 00022100 |
| 22200 | | SUMVDD(J)=SUVDD(I,J)+SU2VDD(I,J) | 00022200 |
| 22300 | | SUDVDD(J)=SIDVDD(I,J)+S2DVDD(I,J) | 00022300 |
| 22400 | | SUVDD(I+1,J)=SUMVDD(J) | 00022400 |
| 22500 | | SIDVDD(I+1,J)=SUDVDD(J) | 00022500 |
| 22600 | 4 | CONTINUE | 00022600 |
| 22700 | 3 | CONTINUE | 00022700 |
| 22800 | | RETURN | 00022800 |
| 22900 | | END | 00022900 |

| | | | |
|-------|---|---|----------|
| 29400 | | MATENG(J,J)=(-SUDVDN(J))-CPMTOT(J)*RNT(J)+DQAGRE(J) | 00029400 |
| 29500 | 1 | CONTINUE | 00029500 |
| 29600 | | DO 2 J=2,N | 00029600 |
| 29700 | | MATENG(J,J-1)=CPMTOT(J-1)*RNT(J-1) | 00029700 |
| 29800 | 2 | CONTINUE | 00029800 |
| 29900 | | CALL BIDTAG(MATENG,DT,NETAPS,LM) | 00029900 |
| 30000 | | DO 3 J=1,N | 00030000 |
| 30100 | | T(J)=T(J)+DT(J) | 00030100 |
| 30200 | 3 | CONTINUE | 00030200 |
| 30300 | | SUMAI=0. | 00030300 |
| 30400 | | DO 4 J=1,N | 00030400 |
| 30500 | | SUMAI=SUMAI+(TSI(J)-T(J))*2 | 00030500 |
| 30600 | 4 | CONTINUE | 00030600 |
| 30700 | | CONTI=CONTI+1 | 00030700 |
| 30800 | | IF(SUMAI.LT.1E-3) RETURN | 00030800 |
| 30900 | | GO TO 5 | 00030900 |
| 31000 | | RETURN | 00031000 |
| 31100 | | END | 00031100 |
| 31200 | | SUBROUTINE CALINI(TO,TB,RNAO,L,ACO,G12,CALBTU,G0) | 00031200 |


```

35800      SUBROUTINE KCINET(RNA0, NCOMP, NETAPS, NREACS, PI, TIMEDC)      0003580
35900      C      *****      0003590
36000      C      *****      0003600
36100      C      *****      0003610
36200      C      *****      0003620
36300      C      *****      0003630
36400      COMMON/BLOC3/RNA(5,200),PNT(200),FRACML(5,200),T(200)      0003640
36500      COMMON/BLOC5/VREAC(10,200),DVREAC(10,200),DVREAT(10,200),VRLA1(2,2      0003650
36600      C00),DVREAP(2,200),DVREAS(2,200)      0003660
36700      COMMON/BLOC6/FACT(10),EACT(10),PK(10,200),RKE(10,200),RKT(200)      0003670
36800      DIMENSION PI(200),PNA0(10),RK1(1,200),PKE1(1,200),TDT(200)      0003680
36900      DIMENSION RKT1(200),VREACC(1,200),VREACT(1,200)      0003690
37000      CALL FOUT1(NETAPS,NREACS,T)      0003700
37100      DO 1 J=1,NETAPS      0003710
37200      RK1(1,J)=RK(1,J)      0003720
37300      RKE1(1,J)=RKE(1,J)      0003730
37400      RKT1(J)=RKT(J)      0003740
37500      TDT(J)=T(J)+(T(J)*IF-3)      0003750
37600      1      CONTINUE      0003760
37700      C      CALL EQUI1(NETAPS,NREACS,TDT)      0003770
37800      DO 2 J=1,NETAPS      0003780
38400      2      CONTINUE      0003840
38500      RETURN      0003850
38600      END      0003860

```



```

43000 C *****
43100 C *****
43200 C LAS SIGUIENTES SUBROUTINAS PERMANECEN CONSTANTES
43300 C *****
43400 C *****
43500 SURROUTINE BIDIAG(A,X,N,LM)
43600 DIMENSION A(200,200),X(200)
43700 A(1,LM)=A(1,LM)/A(1,1)
43800 DO 1 J=2,N
43900 A(J,J-1)=A(J,J-1)/A(J,J)
44000 A(J,LM)=A(J,LM)/A(J,J)
44100 1 CONTINUE
44200 DO 2 J=2,N
44300 A(J,LM)=A(J,LM)-A(J,J-1)*A(J-1,LM)
44400 2 CONTINUE
44500 DO 3 J=1,N
44600 X(J)=A(J,LM)
44700 3 CONTINUE
44800 RETURN
44900 END

```

WORKFILE: ULYNFB (05/11/79)

6:02 PM FRIDAY, M

| | | | |
|-------|---|---|---------|
| 45000 | | SUBROUTINE DEFUN3(A,RNA0,X,N,I) | 0004500 |
| 45100 | | DIMENSION A(200,200),X(10,200),RNA0(10) | 0004510 |
| 45200 | | A(1,N+1)=(1.-X(I,1))*RNA0(I) | 0004520 |
| 45300 | | DO 1 J=1,N | 0004530 |
| 45400 | | A(J,J)=1. | 0004540 |
| 45500 | 1 | CONTINUE | 0004550 |
| 45600 | | DO 2 J=2,N | 0004560 |
| 45700 | | A(J,J-1)=-X(I,J) | 0004570 |
| 45800 | 2 | CONTINUE | 0004580 |
| 45900 | | RETURN | 0004590 |
| 46000 | | END | 0004600 |

WORKFILE: ULYNEB (05/11/79)

6:02 PM FRIDAY, M.

| | | | |
|-------|---|--|---------|
| 46100 | | SUBROUTINE CALAGE(NETAPS,T,TCOE,QAGRE1) | 0004610 |
| 46200 | | COMMON /FLOCT/QAGRE(200),DQAGRF(200),UCOEFT,ATRANS | 0004620 |
| 46300 | | DIMENSION T(200) | 0004630 |
| 46400 | | IF(TCOE.NE.0)GO TO 2 | 0004640 |
| 46500 | | DO 1 JK=1,NETAPS | 0004650 |
| 46600 | | QAGRE(JK)=QAGRE1 | 0004660 |
| 46700 | | DQAGRF(JK)=0. | 0004670 |
| 46800 | 1 | CONTINUE | 0004680 |
| 46900 | | IF(QAGRE(1).EQ.QAGRF(NETAPS))RETURN | 0004690 |
| 47000 | 2 | DO 3 JK=1,NETAPS | 0004700 |
| 47100 | | QAGRE(JK)=UCOEFT*ATRANS*(TCOE-T(JK)) | 0004710 |
| 47200 | | DQAGRF(JK)=-UCOEFT*ATRANS | 0004720 |
| 47300 | 3 | CONTINUE | 0004730 |
| 47400 | | RETURN | 0004740 |
| 47500 | | END | 0004750 |

WORKFILE: ULYNEB (05/11/79)

6:02 PM FRIDAY, M.

| | | | |
|-------|---|--|----------|
| 46100 | | SUBROUTINE CALAGE(NETAPS,T,TCOE,QAGRE1) | 00046100 |
| 46200 | | COMMON /PLOC7/QAGRE(200),DQAGRF(200),UCOEFT,ATRANS | 00046200 |
| 46300 | | DIMENSION T(200) | 00046300 |
| 46400 | | IF(TCOE.NE.0)GO TO 2 | 00046400 |
| 46500 | | DO 1 JK=1,NETAPS | 00046500 |
| 46600 | | QAGRE(JK)=QAGRE1 | 00046600 |
| 46700 | | DQAGRF(JK)=0. | 00046700 |
| 46800 | 1 | CONTINUE | 00046800 |
| 46900 | | IF(QAGRE(1).EQ.QAGRF(NETAPS))RETURN | 00046900 |
| 47000 | 2 | DO 3 JK=1,NETAPS | 00047000 |
| 47100 | | QAGRE(JK)=UCOEFT*ATRANS*(TCOE-T(JK)) | 00047100 |
| 47200 | | DQAGRF(JK)=-UCOEFT*ATRANS | 00047200 |
| 47300 | 3 | CONTINUE | 00047300 |
| 47400 | | RETURN | 00047400 |
| 47500 | | END | 00047500 |

WORKFILE: ULYNEB (05/11/79)

6:06 PM FRIDAY, MA

```
47600      SUBROUTINE PRESS(PI,PI1,DVR,NETAPS,NCOMP,ASK1)          00047600
47700      COMMON /BLQCC3/RNA(5,200),RNT(200),FRACML(5,200),T(200)  00047700
47800      DIMENSION ASK1(1),PI(200),DVR(200),RLN(200),DPI1(200)  00047800
47900      IF(ASK1(1).EQ.2HSI) GO TO 2          00047900
48000      DO 1 J=1,NETAPS          00048000
48200      PI0=PI1          00048200
48300      IF(J.GT.1)PI0=PI(J-1)          00048300
48400      C      PI(J)=PI(TEMPERATURA,VISCOSIDAD,DENSIDAD,ETC.)  00048400
48600      1      CONTINUE          00048600
48700      RETURN          00048700
48800      2      DO 3 J=1,NETAPS          00048800
48900      PI(J)=PI1          00048900
49000      3      CONTINUE          00049000
49100      RETURN          00049100
49200      END          00049200
```


EL TIEMPO ES = 2.5000E-01

EL VALOR DE UCOEFT ES = 5.7600E+03

COMPUESTO NUMERO MOLES INICIALES FRACCION MOLAR INICIAL

1 2.7362E+02 5.0000E-01

2 2.7362E+02 5.0000E-01

NOMBRE Y NUMERO DE IDENTIFICACION DE LOS COMPUESTOS

ACETILENO (1)

CLORURO DE HIDROGENO (2)

CLORURO DE VINILO (3)

*****RESULTADOS DEL REACTOR*****

NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZAN EN EL BALANCE DE MATERIA = 25

NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZAN EN EL BALANCE DE ENERGIA = 21

FLUJOS MOLARES POR ETAPA

| MAC) | MAC) | MAC) |
|------------|------------|------------|
| 2.6586E+02 | 2.6586E+02 | 7.7572E+00 |
| 4.4817E+02 | 4.4817E+02 | 1.6151E+01 |
| 1.3924E+02 | 1.3924E+02 | 3.2440E+01 |
| 2.9751E+02 | 2.9751E+02 | 4.3830E+01 |

2.6052E-01 2.6052E-01 4.7895E-01
 2.4499E-01 2.4499E-01 5.0010E-01
 2.4499E-01 2.4499E-01 5.1001E-01

| MOLES TOTALES | PRESION TOTAL | VOLUMEN | TEMPERATURA |
|---------------|---------------|------------|-------------|
| 5.3948E+02 | 1.4975E+00 | 3.1669E-04 | 4.3260E+02 |
| 5.3109E+02 | 1.4950E+00 | 3.1669E-04 | 4.4242E+02 |
| 5.2217E+02 | 1.4922E+00 | 3.1669E-04 | 4.5225E+02 |
| 5.1286E+02 | 1.4894E+00 | 3.1669E-04 | 4.6174E+02 |
| 5.0337E+02 | 1.4863E+00 | 3.1669E-04 | 4.7050E+02 |
| 4.9386E+02 | 1.4831E+00 | 3.1669E-04 | 4.7816E+02 |
| 4.8449E+02 | 1.4796E+00 | 3.1669E-04 | 4.8441E+02 |
| 4.7537E+02 | 1.4760E+00 | 3.1669E-04 | 4.8906E+02 |
| 4.6656E+02 | 1.4722E+00 | 3.1669E-04 | 4.9205E+02 |
| 4.5812E+02 | 1.4683E+00 | 3.1669E-04 | 4.9343E+02 |
| 4.5006E+02 | 1.4641E+00 | 3.1669E-04 | 4.9331E+02 |
| 4.4238E+02 | 1.4598E+00 | 3.1669E-04 | 4.9188E+02 |
| 4.3508E+02 | 1.4553E+00 | 3.1669E-04 | 4.8931E+02 |
| 4.2818E+02 | 1.4507E+00 | 3.1669E-04 | 4.8581E+02 |
| 4.2166E+02 | 1.4458E+00 | 3.1669E-04 | 4.8156E+02 |
| 4.1553E+02 | 1.4409E+00 | 3.1669E-04 | 4.7676E+02 |
| 4.0979E+02 | 1.4358E+00 | 3.1669E-04 | 4.7157E+02 |

| | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 4.0442E+02 | 1.4305E+00 | 3.1669E-04 | 4.6617E+02 |
| 3.9971E+02 | 1.4251E+00 | 3.1669E-04 | 4.6069E+02 |
| 3.9476E+02 | 1.4195E+00 | 3.1669E-04 | 4.5527E+02 |
| 3.9072E+02 | 1.4139E+00 | 3.1669E-04 | 4.5001E+02 |
| 3.8640E+02 | 1.4081E+00 | 3.1669E-04 | 4.4500E+02 |
| 3.8266E+02 | 1.4022E+00 | 3.1669E-04 | 4.4029E+02 |
| 3.7917E+02 | 1.3961E+00 | 3.1669E-04 | 4.3594E+02 |
| 3.7592E+02 | 1.3899E+00 | 3.1669E-04 | 4.3195E+02 |
| 3.7287E+02 | 1.3837E+00 | 3.1669E-04 | 4.2834E+02 |
| 3.7002E+02 | 1.3772E+00 | 3.1669E-04 | 4.2509E+02 |
| 3.6733E+02 | 1.3707E+00 | 3.1669E-04 | 4.2220E+02 |
| 3.6480E+02 | 1.3641E+00 | 3.1669E-04 | 4.1963E+02 |
| 3.6241E+02 | 1.3573E+00 | 3.1669E-04 | 4.1736E+02 |

EL TIEMPO ES = 5.0000E+01

EL VALOR DE UCOEFF ES = 5.7600E+03

COMPUESTO NUMERO MOLES INICIALES FRACCION MOLAR INICIAL

| | | |
|---|------------|------------|
| 1 | 2.7362E+02 | 5.0000E-01 |
| 2 | 2.7362E+02 | 5.0000E-01 |

NOMBRE Y NUMERO DE IDENTIFICACION DE LOS COMPUESTOS

ACETILENO (1)

CLORURO DE HIDROGENO (2)

CLORURO DE VINILO (3)

*****RESULTADOS DEL REACTOR*****

NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZAN EN EL BALANCE DE MATERIA = 28

NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZAN EN EL BALANCE DE ENERGIA = 18

FLUJOS MOLARES POR ETAPA

| NA() | NA() | NA() |
|------------|------------|------------|
| 2.5595E+02 | 2.6595E+02 | 7.6650E+00 |
| 1.5771E+02 | 1.5771E+02 | 1.5907E+01 |
| 1.4902E+02 | 1.4902E+02 | 2.4603E+01 |
| 1.4083E+02 | 1.4083E+02 | 3.3589E+01 |
| 1.3094E+02 | 1.3094E+02 | 4.2677E+01 |

| | | |
|------------|------------|------------|
| 2.6859E-01 | 2.6859E-01 | 4.6282E-01 |
| 2.6770E-01 | 2.6770E-01 | 4.7399E-01 |
| 2.6703E-01 | 2.6703E-01 | 4.8470E-01 |
| 2.5252E-01 | 2.5252E-01 | 4.9497E-01 |

| MOLES TOTALES | PRESION TCTAL | VOLUMEN | TEMPERATURA |
|---------------|---------------|------------|-------------|
| 5.3957E+02 | 1.4976E+00 | 3.1669E-04 | 4.3244E+02 |
| 5.3133E+02 | 1.4950E+00 | 3.1669E-04 | 4.4201E+02 |
| 5.2264E+02 | 1.4923E+00 | 3.1669E-04 | 4.5145E+02 |
| 5.1345E+02 | 1.4894E+00 | 3.1669E-04 | 4.6042E+02 |
| 5.0456E+02 | 1.4864E+00 | 3.1669E-04 | 4.6855E+02 |
| 4.9553E+02 | 1.4832E+00 | 3.1669E-04 | 4.7550E+02 |
| 4.8668E+02 | 1.4798E+00 | 3.1669E-04 | 4.8103E+02 |
| 4.7810E+02 | 1.4763E+00 | 3.1669E-04 | 4.8505E+02 |
| 4.6982E+02 | 1.4726E+00 | 3.1669E-04 | 4.8757E+02 |
| 4.6187E+02 | 1.4687E+00 | 3.1669E-04 | 4.8867E+02 |
| 4.5424E+02 | 1.4647E+00 | 3.1669E-04 | 4.8851E+02 |
| 4.4693E+02 | 1.4605E+00 | 3.1669E-04 | 4.8725E+02 |
| 4.3993E+02 | 1.4562E+00 | 3.1669E-04 | 4.8505E+02 |
| 4.3325E+02 | 1.4517E+00 | 3.1669E-04 | 4.8207E+02 |
| 4.2689E+02 | 1.4471E+00 | 3.1669E-04 | 4.7847E+02 |
| 4.2085E+02 | 1.4423E+00 | 3.1669E-04 | 4.7437E+02 |
| 4.1514E+02 | 1.4374E+00 | 3.1669E-04 | 4.6992E+02 |

| | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 4.0975E+02 | 1.4323E+00 | 3.1669E-04 | 4.6524E+02 |
| 4.0467E+02 | 1.4271E+00 | 3.1669E-04 | 4.6043E+02 |
| 3.9992E+02 | 1.4218E+00 | 3.1669E-04 | 4.5560E+02 |
| 3.9546E+02 | 1.4163E+00 | 3.1669E-04 | 4.5084E+02 |
| 3.9129E+02 | 1.4107E+00 | 3.1669E-04 | 4.4623E+02 |
| 3.8738E+02 | 1.4050E+00 | 3.1669E-04 | 4.4183E+02 |
| 3.8373E+02 | 1.3991E+00 | 3.1669E-04 | 4.3769E+02 |
| 3.8032E+02 | 1.3931E+00 | 3.1669E-04 | 4.3384E+02 |
| 3.7711E+02 | 1.3870E+00 | 3.1669E-04 | 4.3030E+02 |
| 3.7410E+02 | 1.3808E+00 | 3.1669E-04 | 4.2707E+02 |
| 3.7126E+02 | 1.3745E+00 | 3.1669E-04 | 4.2414E+02 |
| 3.6859E+02 | 1.3680E+00 | 3.1669E-04 | 4.2151E+02 |
| 3.6605E+02 | 1.3614E+00 | 3.1669E-04 | 4.1915E+02 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
 FACULTAD DE QUIMICA

LUGAR DONDE SE DESARROLLA EL TEMA :
 BIBLIOTECA FACULTAD DE QUIMICA Y C.S.C. U.N.A.M.

DEFINICION DEL PROBLEMA

| | | |
|--|----------|---------------|
| NUMERO DE ETAPAS : | 30 | |
| NUMERO DE REACCIONES : | 1 | |
| NUMERO DE REACCIONES INDEPENDIENTES : | 1 | |
| NUMERO DE COMPUESTOS INICIALES : | 2 | |
| NUMERO TOTAL DE COMPUESTOS : | 3 | |
| ALIMENTACION : | 527.4400 | GRAMOS MOL |
| TEMPERATURA A LA ENTRADA DEL REACTOR : | 423.0000 | GRADOS KELVIN |
| PRESION A LA ENTRADA DEL REACTOR : | 1.5000 | ATMOSFERAS |

EL REACTOR ES NO ADIABATICO

LA PRESION DENTRO DEL REACTOR ES VARIABLE

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

LUGAR DONDE SE DESARROLLA EL TEMA :
BIBLIOTECA FACULTAD DE QUÍMICA Y C.S.C. U.N.A.M.

DEFINICION DEL PROBLEMA

| | | |
|--|----------|---------------|
| NUMERO DE ETAPAS : | 30 | |
| NUMERO DE REACCIONES : | 1 | |
| NUMERO DE REACCIONES INDEPENDIENTES : | 1 | |
| NUMERO DE COMPUESTOS INICIALES : | 2 | |
| NUMERO TOTAL DE COMPUESTOS : | 3 | |
| ALIMENTACION : | 527.4400 | GRAMOS MCL |
| TEMPERATURA A LA ENTRADA DEL REACTOR : | 423.0000 | GRADOS KELVIN |
| PRESION A LA ENTRADA DEL REACTOR : | 1.5000 | ATMOSFERAS |

EL REACTOR ES NO ADIABATICO

LA PRESION DENTRO DEL REACTOR ES VARIABLE

EL TIEMPO ES = 5.0000E+00

EL VALOR DE UCDEFT ES = 5.7600E+03

COMPUESTO NUMERO MOLES INICIALES FRACCION MOLAR INICIAL

| | | |
|---|------------|------------|
| 1 | 2.7362E+02 | 5.0000E-01 |
| 2 | 2.7362E+02 | 5.0000E-01 |

NOMBRE Y NUMERO DE IDENTIFICACION DE LOS COMPUESTOS

ACETILENO (1)

CLORURO DE HIDROGENO (2)

CLORURO DE VINILO (3)

*****RESULTADOS DEL REACTOR*****

NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZAN EN EL BALANCE DE MATERIA = 40

NUMERO DE ITERACIONES QUE SE REALIZAN EN EL BALANCE DE ENERGIA = 06

FLUJOS MOLARES POR ETAPA

| NAC) | NAC) | NAC) |
|------------|------------|------------|
| 2.6738E+02 | 2.6730E+02 | 5.3157E+00 |
| 6.9999E+02 | 6.9999E+02 | 1.8255E+01 |
| 4.8671E+02 | 4.8671E+02 | 1.8255E+01 |
| 4.2735E+02 | 4.2735E+02 | 5.0887E+01 |

| | | |
|------------|------------|------------|
| 3.4079E-01 | 3.4079E-01 | 3.1842E-01 |
| 3.3506E-01 | 3.3506E-01 | 3.2889E-01 |
| 3.2939E-01 | 3.2939E-01 | 3.4122E-01 |
| 3.2381E-01 | 3.2381E-01 | 3.5238E-01 |

| MOLES TOTALES | PRESION TCTAL | VOLUMEN | TEMPERATURA |
|---------------|---------------|------------|-------------|
| 5.4092E+02 | 1.4970E+00 | 3.1669E-04 | 4.3011E+02 |
| 5.3458E+02 | 1.4951E+00 | 3.1669E-04 | 4.3055E+02 |
| 5.2833E+02 | 1.4924E+00 | 3.1669E-04 | 4.4213E+02 |
| 5.2224E+02 | 1.4898E+00 | 3.1669E-04 | 4.4075E+02 |
| 5.1635E+02 | 1.4870E+00 | 3.1669E-04 | 4.5043E+02 |
| 5.1066E+02 | 1.4841E+00 | 3.1669E-04 | 4.5320E+02 |
| 5.0516E+02 | 1.4812E+00 | 3.1669E-04 | 4.5518E+02 |
| 4.9981E+02 | 1.4781E+00 | 3.1669E-04 | 4.5047E+02 |
| 4.9461E+02 | 1.4750E+00 | 3.1669E-04 | 4.5720E+02 |
| 4.8953E+02 | 1.4718E+00 | 3.1669E-04 | 4.5745E+02 |
| 4.8454E+02 | 1.4686E+00 | 3.1669E-04 | 4.5733E+02 |
| 4.7964E+02 | 1.4653E+00 | 3.1669E-04 | 4.5090E+02 |
| 4.7481E+02 | 1.4619E+00 | 3.1669E-04 | 4.5022E+02 |
| 4.7006E+02 | 1.4584E+00 | 3.1669E-04 | 4.5533E+02 |
| 4.6537E+02 | 1.4548E+00 | 3.1669E-04 | 4.5427E+02 |
| 4.6074E+02 | 1.4512E+00 | 3.1669E-04 | 4.5308E+02 |
| 4.5619E+02 | 1.4475E+00 | 3.1669E-04 | 4.5177E+02 |

| | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 4.5170E+02 | 1.4437E+00 | 3.1669E-04 | 4.5036E+02 |
| 4.4728E+02 | 1.4398E+00 | 3.1669E-04 | 4.4887E+02 |
| 4.4294E+02 | 1.4358E+00 | 3.1669E-04 | 4.4731E+02 |
| 4.3869E+02 | 1.4317E+00 | 3.1669E-04 | 4.4569E+02 |
| 4.3451E+02 | 1.4275E+00 | 3.1669E-04 | 4.4402E+02 |
| 4.3043E+02 | 1.4233E+00 | 3.1669E-04 | 4.4232E+02 |
| 4.2644E+02 | 1.4189E+00 | 3.1669E-04 | 4.4057E+02 |
| 4.2255E+02 | 1.4145E+00 | 3.1669E-04 | 4.3881E+02 |
| 4.1876E+02 | 1.4099E+00 | 3.1669E-04 | 4.3704E+02 |
| 4.1507E+02 | 1.4052E+00 | 3.1669E-04 | 4.3526E+02 |
| 4.1149E+02 | 1.4005E+00 | 3.1669E-04 | 4.3350E+02 |
| 4.0802E+02 | 1.3956E+00 | 3.1669E-04 | 4.3175E+02 |
| 4.0465E+02 | 1.3906E+00 | 3.1669E-04 | 4.3002E+02 |

| | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| 4.3037E+02 | 1.4384E+00 | 3.1669E-04 | 4.5922E+02 |
| 4.2540E+02 | 1.4339E+00 | 3.1669E-04 | 4.5644E+02 |
| 4.2061E+02 | 1.4293E+00 | 3.1669E-04 | 4.5356E+02 |
| 4.1600E+02 | 1.4246E+00 | 3.1669E-04 | 4.5061E+02 |
| 4.1157E+02 | 1.4197E+00 | 3.1669E-04 | 4.4762E+02 |
| 4.0733E+02 | 1.4147E+00 | 3.1669E-04 | 4.4463E+02 |
| 4.0327E+02 | 1.4096E+00 | 3.1669E-04 | 4.4167E+02 |
| 3.9939E+02 | 1.4044E+00 | 3.1669E-04 | 4.3876E+02 |
| 3.9569E+02 | 1.3991E+00 | 3.1669E-04 | 4.3593E+02 |
| 3.9216E+02 | 1.3936E+00 | 3.1669E-04 | 4.3321E+02 |
| 3.8880E+02 | 1.3880E+00 | 3.1669E-04 | 4.3060E+02 |
| 3.8559E+02 | 1.3823E+00 | 3.1669E-04 | 4.2813E+02 |
| 3.8254E+02 | 1.3764E+00 | 3.1669E-04 | 4.2580E+02 |

BIBLIOGRAFIALibros.

- 1).- Aris Rutherford.
Elementary Chemical Reactor Analysis.
Prentice Hall Englewood Cliffs N.J., 1969.
- 2).- Ayres Frank.
Matrices.
McGraw Hill, México 1969.
- 3).- Burroughs Corporation.
Fortran Reference Manual.
Burroughs Co., U.S., 1974.
- 4).- Carnahan Brice.
Applied Numerical Methods.
John Wiley and Sons Inc., N.Y., 1969.
- 5).- Franks R.G.E.
Modeling and Simulation in Chemical Engineering.
John Wiley and Sons Inc., N.Y., 1969.
- 6).- Hougen O.A.
Chemical Process Principles (Part Three)
John Wiley and Sons Inc., N.Y. 1962.
- 7).- Hougen O.A.
Principios de los Procesos Químicos.
Editorial Reverté S.A., España, 1974.
- 8).- Lapidus L.
Digital Computation for Chemical Engineering.
McGraw Hill, N.Y., 1962.

- 9).- Levenspiel Octave.
Chemical Reaction Engineering.
John Wiley and Sons, Inc. N.Y., 1962.
- 10).- Luyben W.L.
Process Modeling, Simulation, and Control -
for Chemical Engineering.
McGraw Hill, Tokyo, 1973.
- 11).- McCracken Daniel.
Programación Fortran.
Ed. Limusa, México, 1966.
- 12).- Morton M. Denn.
Optimization By Variational Methods.
McGraw Hill, N.Y., 1970.
- 13).- Perry R.H. and Chilton C.H.
Chemical Engineering Handbook.
McGraw Hill 4th. Ed., N.Y., 1963.
- 14).- Reid. R., Prausnitz J.
The Properties of Gases and Liquids.
McGraw Hill 3rd. Ed., N.Y.
- 15).- Smith J.M.
Chemical Engineering Kinetics.
McGraw Hill 2nd. Ed., N.Y., 1970.
- 16).- Walas S.M.
Reaction Kinetics for Chemical Engineering.
McGraw Hill, N.Y., 1959.

TESIS.

- 17).- Macias Hernández Raul.
Comparación de Modelos para la Simulación de un Reactor Catalítico, No-Isotérmico No-Adiabático de Lehigh Empacado.
México, 1977.
- 18).- Moreno Padilla Caritino.
Implementación de Políticas Óptimas para un Reactor Intermitente.
México, 1973.

ARTICULOS.

- 19).- Barona Narses.
Design Reactors this Way for Liquid-Phase Process.
Hydrocarbon Processing, Nos. 3 y 12, 1973.
- 20).- Billingsley D.S.
Use of Computers in Reactor Design.
Ind. Eng. Chem., Vol. 56, 1961.
- 21).- Brisk M.L.
On-Line Optimal Control of Catalytic Reactors.
Trans. Ins. Chem. Engrs., Vol. 56, 1978.
- 22).- Chou A.
Simple Control Policies for Reactors with Catalyst Decay.
Trans. Ins. Chem. Engrs., Vol. 47, 1967.

- 23).- Crowe C.M.
Optimization of Reactors with Catalyst Decay
The Canadian Journal of Chemical Engineer, -
Vol. 48, No. 10, 1970.
- 24).- Crowe C.M.
Optimization of Reactors with Catalyst Decay.
The Canadian Journal of Chemical Engineer, -
Vol. 49, No. 6, 1971.
- 25).- Deans H.A.
A Computational Model for Predicting and Co-
rrelating the Behavior of Fixed-Bed Reactors.
A.I.Ch.E. Journal, Vol. 6, No. 4, 1960.
- 26).- Eldridge John W.
Continuous Stirred-Tank Reactor Systems.
Chem. Engr. Progress, No. 6, 1950.
- 27).- Emmerson Lynn R.
Vinyl Chloride from Dilute Acetylene Gases.
Ind. Eng. Chem., Vol. 46, No. 4, 1954.
- 28).- Froment G.E.
Fixed Bed Catalytic Reactors.
Ind. Eng. Chem., Vol. 59, No. 2, 1967.
- 29).- Gallum S.E.
Solve More Distillation Problems.
Hydrocarbon Processing, No. 1, 1976.
- 30).- Hlavacek Vladimir.
Aspects in Design of Packed Catalytic Reactors.
Ind. Eng. Chem., Vol. 62, No. 2, 1970.

- 31).- Hess F.E.
Solve More Distillation Problems.
Hydrocarbon Processing, No. 5, 1977.
- 32).- Hess F.E.
Solve More Distillation Problems.
Hydrocarbon Processing, No. 6, 1977.
- 33).- Holland C.D.
Solve More Distillation Problems.
Hydrocarbon Processing, No. 1, 1975.
- 34).- Mason Donald R.
Continuous Stirred Tank Reactor Systems.
Ind. Eng. Chem., No. 5, 1951.
- 35).- Mukesh D.
Stability and Dynamics of Cascade Reactors -
with Control Only on the First Reactor.
Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 2, 1977.
- 36).- Naphtali Leonard M.
Multicomponent Separation Calculations by -
Linearization.
A.I.Ch.E. Journal, Vol. 17, No. 1, 1971.
- 37).- Ogunye Ayodele F.
Optimization of Vinyl Chloride Monomer Reactor.
Ind. Eng. Chem., Vol. 9, No. 4, 1970.
- 38).- Phung Quach T.Q.
Catalytic Oxidation of Benzen Maleic Acid in
a Continuous Stirred Tank Reactor.
The Canadian Journal of Chem. Engrs., Vol. -
56, 1978.

- 39).- Shas M.J.
Computer Control of Ethylene Production.
Ind. Eng. Chem., Vol. 59, No. 5, 1967.
- 40).- Tomich John F.
A New Simulation Method for Equilibrium Stage Process.
A.I.Ch.E. Journal, Vol. 16, No. 2, 1970.
- 41).- Wang S.C.
Tridiagonal Matrix for Distillation.
Hydrocarbon Processing, Vol. 45, No. 8, 1966.
- 42).- Westbrook G.T.
Chemical Reactor Design.
Ind. Eng. Chem., Vol. 53, No. 3, 1961.
- 43).- Yablonskii G.S.
Modeling the Hydrochlorination of Acetylene-
in a Fixed Catalyst Bed.
Int. Chem. Eng., Vol. 8, No. 1, 1968.
- 44).- Yoshikazu Ishii.
A General Algorithm for Multistage Multicomponent Separation Calculations.
The Canadian Journal of Chem. Engr., Vol. 51,
No. 10, 1973.