

00579



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**MODELADO DINAMICO Y SIMULACION
PARA UN PROCESO DE LAVADO DE GASES**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN ING. QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A :
I. Q. EDUARDO RINCON AGUILAR



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MODELADO DINÁMICO Y SIMULACIÓN
PARA UN PROCESO DE LAVADO DE GASES

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Ing. Química (procesos)

Presenta

I.Q. Eduardo Rincón Aguilar

MÉXICO, D.F. 2000

JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Vocal:	Dr. Víctor Ruiz Carmona (IMTA).
Secretario:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez
Primer Suplente:	Dr. Jaime Moreno Pérez
Segundo Suplente:	M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto de ingeniería, Sección de Automatización
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema

Dra. Cristina Verde Rodarte

Sustentante

I.Q. Eduardo Rincón Aguilar

Когда люди были детьми

Они задавали точные вопросы о природе

Почему птицы летают ?

Почему небо голубое ?

Потом родители посылают их в школу,

Где учителя обучают их

И в конце концов

Они станут адвокатами или врачами

Но некоторые из них отказываются расти

И становятся физиками.

Tu hallazgo fomentará la desidia en el ánimo de los que estudian, por que no usarán de su memoria, sino que se confiarán por entero a la apariencia externa de los caracteres escritos y se olvidarán de si mismos.

Lo que tú has descubierto no es una ayuda para la memoria, sino para la memorización, y lo que das a tus discípulos no es la verdad, sino un reflejo de ella. Serán oyentes de muchas cosas y no habrán aprendido nada; parecerán omniscientes, y por lo común ignorarán todo, será la suya una compañía tediosa por que revestirán la apariencia de hombres sabios sin serlo realmente.

Amón Ra

Dedico este trabajo a mi Mamá

Deseo agradecer al Dr. Javier Audry Sánchez por su ayuda en la realización del presente trabajo.

Así mismo, al Instituto de Ingeniería y a la Dra. Cristina Verde Rodarte por las facilidades que me brindaron. A mi abuelita, tío Tomás, Nestor y a todos los que de alguna forma contribuyeron para la realización de este trabajo.

Si en mi conciencia los hombres fieles al honor y al deber
están vivos aun si han muerto.

Los hombres indignos y cobardes están muertos
aun si viven.

КОНСТАНТИН СИМОНОВ

ÍNDICE

1 Introducción.	I
2 Modelo de proceso.	
2.1 Introducción.	3
2.2 Balance de energía.	6
2.3 Coeficientes de transferencia de calor.	10
3 Reacciones químicas del proceso.	
3.1 Introducción.	13
3.2 Reacciones del proceso.	16
4 Simulación del proceso.	
4.1 Sistema de ecuaciones diferenciales.	23
4.2 Perfil de temperatura.	23
4.3 Perfil de velocidad.	27
4.4 Reacciones químicas.	28

1 INTRODUCCIÓN

Una de las grandes preocupaciones de la sociedad moderna, es la contaminación ambiental, este problema tiene su origen en la propia transformación de la naturaleza hecha por el mismo hombre, con el fin de cubrir sus necesidades de alimentación y energía entre otras.

En el presente trabajo se aborda el problema de reducir la contaminación del aire provocado por la quema de combustóleo en las centrales termoeléctricas; considerando que en este momento es imposible parar la operación de este tipo de plantas, por lo que se buscan soluciones alternativas como el uso de energía eólica o solar. En particular se estudia un proceso para retirar óxidos de azufre y nitrógeno de los gases de combustión, usando una torre de lavado de gases, haciendo hincapié en el control del sistema a fin de mejorar el aprovechamiento de los reactivos que toman parte en el proceso y la eficiente eliminación de los óxidos contaminantes.

Con tales objetivos se desarrollaron ecuaciones que describen el comportamiento de las reacciones químicas que ocurren en el proceso. Este conjunto de ecuaciones se describe el comportamiento de una planta tipo; el modelo propuesto incluye coeficientes de transferencia de calor con base en datos experimentales tomados de un sistema típico.

A partir de datos experimentales se calibraron los coeficientes del modelo. El modelo fue programado usando el paquete matemático MATLAB + SIMULINK, que permite simular y validar las reacciones químicas. Para realizar la tarea de control se propone un esquema de control tipo PID para regular la adición de reactivos al proceso.

Este trabajo esta organizado de la siguiente forma:

En el segundo capítulo, se presenta el balance de materia y energía, y se calculan también los coeficientes de transferencia de calor que se utilizarán para la simulación.

En el capítulo tres se ajustan las constantes de las ecuaciones del modelo por medio del paquete matemático MATLAB + SIMULINK, las cuales se validan con los datos experimentales. En el capítulo cuatro, se implementa la estrategia de control para llevar a cabo la adición de reactivos.

Finalmente, en el capítulo cinco se presentan y analizan los resultados y las conclusiones del presente trabajo.

2 MODELO DE PROCESO

INTRODUCCIÓN

En México, se genera energía eléctrica en centrales termoeléctricas por medio de turbinas que son accionadas por vapor de agua, este se genera gracias a la quema de combustóleo, que es una fracción pesada de la refinación del petróleo. Infortunadamente, el petróleo mexicano tiene un alto contenido de azufre, por lo que al ser quemado genera inevitablemente óxidos de azufre cuya concentración depende de la región de donde se suministra el combustóleo.

Las alternativas posibles para reducir la emisión de óxidos de azufre, son la eliminación del azufre del combustóleo antes de quemarlo o eliminar los óxidos de azufre de los gases emitidos por tratamiento de estos. Para la primera alternativa existen experiencias sobre todo europeas, donde la legislación está dirigida primordialmente a eliminar las causas de la contaminación antes que a remediar las consecuencias, por lo que la concentración de azufre máxima en los combustibles está restringida. Sin embargo, el proceso de eliminación de azufre (endulzado) es muy caro, debido a que las concentraciones de azufre que se tienen en el combustóleo mexicano son altas.

En vista de lo anterior se tiene la necesidad de tratar los gases que se producen en la combustión. El proceso de eliminación de estos óxidos de nitrógeno y azufre está basado en las reacciones químicas que se llevan a cabo al ponerse en contacto agua con óxidos de nitrógeno y azufre, dando como resultado la formación de ácidos sulfúrico, sulfuroso, nítrico

y nitroso, dependiendo del grado de oxidación al que se llega. Este fenómeno se corrobora en el fenómeno llamado lluvia ácida (Apéndice D).

Por otro lado, durante la combustión se generan óxidos de nitrógeno cuya formación depende de la eficiencia en la combustión y la temperatura que se alcance durante dicha combustión. La generación de estos óxidos de nitrógeno es inevitable, debido a que el nitrógeno que se encuentra en el aire da lugar a la formación de estos óxidos de nitrógeno.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

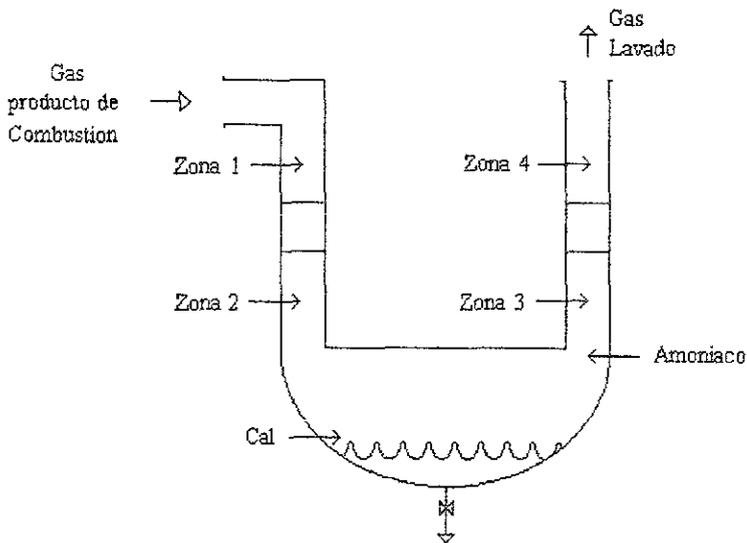


Fig 2 1

En el proceso que se considera en este trabajo, la eliminación de los óxidos de azufre y nitrógeno, se realiza poniendo en contacto los gases de combustión con agua para

formar los ácidos respectivos. El objeto es eliminar estos óxidos de la corriente gaseosa por medio de las mismas reacciones que dan lugar a la lluvia ácida, esto de manera controlada, posteriormente neutralizar completamente estos ácidos y reintegrar al medio ambiente las sales producto de la neutralización.

En las instalaciones que se consideran para este trabajo, se emplean espreas para rociar el agua que fluye en contracorriente o en flujo paralelo con respecto al flujo de gas, atrapando con ello los óxidos de azufre y nitrógeno en forma de los ácidos presentes en la corriente de gases. Posteriormente se condensa el vapor y se retiene el agua que es arrastrada por medio de agua de enfriamiento, con lo que también se baja la temperatura de la corriente de gas. Finalmente, toda el agua se decanta y neutraliza reintegrándose al proceso y secando las sales, estas pueden considerarse como material inofensivo. Actualmente, estas se depositan en zonas predeterminadas, pero se estudian alternativas económicamente viables para el aprovechamiento de estas , en materiales de construcción y para la habilitación de caminos previo a la capa de asfalto.

En la figura 2.1 se representa esquemáticamente el proceso de lavado de gases, la sección del ducto es cuadrada y se dividen por codos ilustrados por medio de cuadros así mismo se observan los puntos de adición de cal y amoniaco, en cada sección se encuentran espreas que riegan agua a la corriente de gases.

2.2 BALANCE DE ENERGÍA

Para el balance de energía se decidió considerar el equipo como un reactor tubular, esto se muestra en la figura 2.2.

Para este sistema se considera que la energía acumulada por un elemento de volumen es debida exclusivamente al flujo de calor transferido de la corriente de gas hacia el líquido, entonces el cambio en la energía del sistema denotado dU se debe al calor transferido dQ ,

$$dU = dQ \quad (2.2.1)$$

que es equivalente a la energía calorífica que sale del gas. Este calor transferido es igual al flujo masico del gas F por la capacidad calorífica del gas C_p y por la variación en temperaturas dT , por lo que para un diferencial de calor transferido se tiene la siguiente expresión.

$$dQ = F C_p dT \quad (2.2.2)$$

Para el caso de una mezcla, la capacidad calorífica C_p es función de la composición y el flujo de la mezcla F . Cuando el agua de enfriamiento alcanza la temperatura de ebullición, la transferencia de calor involucra un cambio de fase, y esta cantidad de calor es igual al calor latente de vaporización λ_{vap} , multiplicado por la masa de agua evaporada.

$$dQ = \lambda \, dm \quad (2.2.3)$$

Cuando existe cambio de fase, el calor transferido eleva o disminuye la energía cinética de las moléculas y con ello las moléculas escapan del líquido llevándose con ellas la energía adquirida como calor en forma de energía cinética hacia la fase gas.

Por otro lado, en el caso de la condensación, la energía cinética de las moléculas en

la fase gas es transmitida en forma de calor a un medio de menor temperatura en este caso agua de enfriamiento, las moléculas se acumulan en forma de gotas en la fase líquida; bajo estas condiciones el calor transferido es igual a la diferencial de masa condensada multiplicada por el calor latente de condensación λ_{con} .

En la expresión 2.2.2 no se ha considerado la energía calorífica que resulta de las reacciones químicas. Al considerar las reacciones químicas el cambio en la entalpia dH queda definido de acuerdo a 2.2.2 como.

$$dH = FCpdT + \Delta H_{reacc}(rdV) \tag{2.2.4}$$

Donde el ΔH_{reacc} es el calor de reacción y r es el vector composición por unidad de volumen multiplicado por un diferencial de volumen dV .

Reactor de flujo tubular

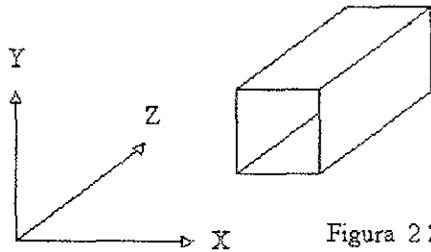


Figura 2 2

De acuerdo a 2.2.1 , la transferencia de calor es igual al cambio en la entalpia, por lo que de 2.2.4 y 2.2.3, y considerando que los mecanismos de transferencia de calor son en primer lugar hacia el agua de enfriamiento y en segundo lugar hacia las paredes y están asociados a los respectivos gradientes de temperatura y coeficientes de transferencia de calor:

$$dH = h_1 (T_s - T) dA + h_2 (T_a - T) A(z) \quad (2.2.5)$$

Como las concentraciones de los óxidos de azufre y nitrógeno son muy pequeñas en comparación con el flujo de gases el término asociado a la reacción química es despreciable y considerando que todo el calor es transferido a través de las paredes podemos escribir:

$$F C_p dT = h (T_a - T) dA \quad (2.2.6)$$

Donde dA representa el área de transferencia y es igual al perímetro de la sección multiplicado por un diferencial de longitud dz a lo largo del reactor y T_a la temperatura del agua de enfriamiento, por lo que la diferencia $T_a - T$ es el gradiente de temperatura gracias al cual ocurre una transferencia de calor, si la sección es cuadrada el perímetro es $4L$ y podemos escribir:

$$4Lh (T_a - T) dZ = F C_p dT \quad (2.2.7)$$

En la expresión anterior el área $4L dZ$ representa el área de transferencia de calor, por lo que de 2.2.7 el perfil de temperatura será:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{4L h (T_a - T)}{F C_p} \quad (2.2.8)$$

La adición de reactivos depende del tiempo, por lo que es conveniente expresar el perfil de temperatura como una función del tiempo, ya que se conoce el perfil de temperatura y considerando que el gas se comporta como un gas ideal podemos escribir para el flujo volumétrico:

$$At \frac{dZ}{dt} = \frac{F}{\rho} \quad (2.2.9)$$

Donde ρ es la densidad de la mezcla, F es el flujo masico y A_t es la sección transversal del reactor, en particular L^2 . Por otro lado, debido a que los puntos para la adición de reactivos están localizados en lugares predeterminados a lo largo del reactor y en la coordenada Z , se debe obtener una expresión para Z como función del tiempo. En vista de lo anterior, se relaciona el perfil de temperatura con la coordenada Z :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dZ}{dt} \frac{dT}{dZ} \quad (2.2.10)$$

dT/dZ es el perfil de temperatura a lo largo del reactor (2.2.8) y dZ/dt es la velocidad del gas. La expresión 2.2.10 se debe resolver simultáneamente con el sistema de ecuaciones que describen las reacciones químicas ya que éstas son dependientes de la temperatura y considerando la adición de reactivos en puntos Z específicos, estas reacciones se describen en la sección 3.2 y 4.4.

Se puede conocer la posición correspondiente a cada valor del tiempo si se considera el flujo masico de 2.2.9.

$$\frac{dZ}{dt} = F \frac{R T}{P A_t} \quad (2.2.11)$$

Considerando 2.2.11 y el perfil de temperatura (2.2.8) se puede escribir:

$$\frac{dT}{dt} = 4 L h (T_a - T) \frac{R T}{A_t P C_p} \quad (2.2.12)$$

2.3 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Para conocer la forma en que el calor se intercambia de la corriente gaseosa hacia el agua de enfriamiento, se requiere del coeficiente de transferencia de calor h , que se define con base en la expresión:

$$\Delta Q = h A \Delta T \quad (2.3.1)$$

Donde Q es el calor transferido a través del área A debido a una diferencia de temperatura ΔT entre el gas y el líquido. En el caso de la torre de lavado de gases, se tienen varias etapas de enfriamiento; sin embargo, todas ellas consisten en poner en contacto agua fría con los gases. Para cada etapa se dispone los valores de los gastos de agua de enfriamiento, con estos se calcula el calor transferido desde el gas para cada etapa usando:

$$\Delta Q = F C_p \Delta T \quad (2.3.2)$$

Esto quiere decir que el calor transferido a la corriente de agua se evalúa con base en la diferencia de temperaturas del agua desde que entra a las espreas hasta que sale de cada etapa; ya que las pérdidas por evaporación que sufre la corriente de agua son calculables. Si se despeja el producto $A \cdot h$ de 2.3.1 y se calcula el calor Q adquirido por el agua con 2.2.3, entonces podemos calcular el producto $A \cdot h$ con los incrementos en la temperatura del agua que se miden en la planta y el gasto de agua de enfriamiento:

$$hA = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.3.3)$$

Para conocer el área de transferencia se usó la correlación de Froessling :

$$Nu = 2 + Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (2.3.4)$$

Esta correlación expresa la relación entre el número de Reynolds Re , el de Prandtl, Pr y el número de Nussel:

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu} \quad (2.3.5)$$

Re es el número de Reynolds, que representa la parte cinética del movimiento, D es el diámetro del ducto, v es la velocidad, ρ es la densidad y μ es la viscosidad todos ellas son propiedades del gas y el número de Prandtl se define como:

$$Pr = \frac{Cp\mu}{K} \quad (2.3.6)$$

Donde Pr es el número de Prandtl, Cp es la capacidad calorífica del gas, μ es la viscosidad y K es la conductividad térmica. El número de Nussel Nu se define como:

$$Nu = \frac{hD}{K} \quad (2.3.7)$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de calor, D es el diámetro y K es la conductividad térmica.

Por otro lado, se tiene que el calor que se transfiere a las paredes es la diferencia entre el calor total transferido menos el calor adquirido por el agua que se obtuvo de 2.3.2. El calor que fluye a los alrededores representa una película líquida descendente que cubre las paredes del ducto y además que la transferencia en las paredes no es significativa, por lo

tanto se considera que el mecanismo responsable de la transferencia de calor es el espreado con el agua fría, por lo que 2.2.9 se escribe:

$$\frac{dT}{dt} = 4 L h (T_a - T) \frac{R T}{A_i P C_p} \quad (2.3.8)$$

Por lo que es posible emplear 2.3.5 junto con 2.3.6 y 2.3.7, para obtener el valor de h una vez que evaluamos Nu :

$$h = \frac{NuK}{D} \quad (2.3.9)$$

Este coeficiente h representa el intercambio de calor con la corriente del líquido y permite calcular con la expresión 2.3.2 el área de intercambio para cada etapa; esta área representa el contacto promedio entre las gotas de agua y el gas. En el apéndice C se presenta un listado del programa que calcula el parámetro h para el caso considerado en este trabajo.

3 REACCIONES QUÍMICAS

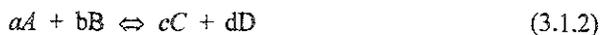
3.1 INTRODUCCIÓN

Las reacciones químicas se llevan a cabo a una velocidad determinada como función de la temperatura y la concentración, esto de acuerdo a un mecanismo por medio del cual una especie química se transforma en otra, la velocidad es la masa en moles de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo, el mecanismo de reacción es un modelo propuesto que explica la forma en que las diferentes etapas de reacción se llevan a cabo. El mecanismo de reacción indica las colisiones o interacciones que ocurren entre los elementos susceptibles de reaccionar o que afectan el comportamiento de la velocidad total observada, no sólo en términos moleculares, sino en términos de interacciones.

No es necesario conocer con precisión el mecanismo de reacción para el diseño de un reactor real, sólo es necesario tomar una ecuación de la dinámica de la reacción. En particular, cuando la reacción se verifica en el equilibrio a temperatura y presión constantes y la energía libre es constante, la relación entre el cambio en la energía libre normal ΔF° y la constante de equilibrio K puede definirse en términos de la temperatura T como.

$$\Delta F^\circ = - R T \ln K \quad (3.1.1)$$

Es decir, la variación en la energía libre normal ΔF° es la diferencia entre las energías libres de los productos y de los reactantes, considerando valores en estado normal. Por otro lado, para una reacción genérica la constante de equilibrio K definida en términos de las actividades de los reactantes y los productos en el equilibrio:



En términos generales, se sabe que la velocidad de desaparición de la especie A, es:

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = K C_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.1.3)$$

Donde α es el orden de reacción con respecto a la concentración de A (C_A) y β es el orden de reacción con respecto a la concentración de B (C_B). La constante de proporcionalidad k , llamada constante de velocidad de reacción, depende de la temperatura.

Para el cálculo de las constantes de equilibrio se debe tomar en cuenta la dependencia entre la constante de equilibrio K y la temperatura, para ello se deriva 3.1.1 para obtener la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R T^2} \quad (3.1.4)$$

Donde ΔH° es el cambio en la entalpía en estado normal, para reacciones reversibles. Es importante observar que K disminuye cuando se aumenta la temperatura, por lo que cuando la reacción es exotérmica será necesario eliminar el calor de reacción. En nuestro trabajo no se consideró el calor de reacción, debido a que las concentraciones en la corriente de gas son muy pequeñas y además, a lo largo del reactor se disminuye continuamente la temperatura de la corriente de gases. Así mismo, la expresión 3.1.3 puede ser escrita en términos de las constantes específicas de velocidad k^i , donde la i representa el sentido preferente de la reacción 3.1.2. Para tomar en cuenta el efecto de la temperatura se emplea la ecuación de Arrhenius:

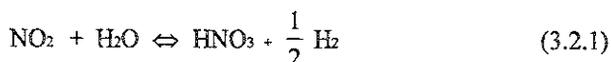
$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.1.5)$$

Donde A es el factor de frecuencia y E es la energía de activación. Combinando 3.1.7 y 3.1.3 se puede escribir:

3.2 REACCIONES DEL PROCESO

Las reacciones químicas que se presentan en el proceso de lavado de gases, son básicamente de dos tipos, la formación de ácidos al ponerse en contacto los óxidos con agua, y la posterior neutralización de los ácidos generados.

En este trabajo se consideran exclusivamente las reacciones que presenta el trióxido de azufre y el dióxido de nitrógeno. Para las reacciones que involucran al dióxido de nitrógeno, se sabe que al ingresar el dióxido de nitrógeno al reactor, entra en contacto con el agua espreada en contracorriente y por lo tanto se presenta un brusco intercambio de calor, hasta llegar a la temperatura de ebullición. Bajo estas condiciones, se forma el ácido nítrico y el ácido nitroso en el vapor de agua y sus velocidades de formación dependen del grado de oxidación alcanzado. En el caso del reactor tratado, se pudo constatar con los datos experimentales que la formación del ácido nítrico es la reacción predominante, por lo que se desprecia la formación del ácido nitroso. La formación de ácido nítrico a partir de dióxido de nitrógeno y agua se lleva a cabo como sigue:



El ácido nítrico presente en el vapor, viaja con la corriente del gas en forma de pequeñas gotas de agua, las cuales se condensan debido a la introducción de agua fría espreada.

En este trabajo, se propone el amoniaco como neutralizante, esto a pesar de que en la instalación física no se esta llevando a cabo. Con esta consideración se llevará a cabo la simulación. El neutralizante se agrega para desplazar el equilibrio hacia la formación del ácido,

esto último, debido a que el dióxido de nitrógeno continúa generando ácido por la presencia de humedad en la corriente de gas. Es importante observar que la adición del amoníaco se propone llevar a cabo en lugares predeterminados mediante una válvula, bajo estas condiciones de flujo el régimen de flujo es turbulento y, por lo tanto, el amoníaco se difunde rápidamente en la corriente de gas iniciándose inmediatamente la neutralización del ácido nítrico, la reacción que se presenta es:



Se hace notar que uno de los objetivos del presente trabajo es definir la forma adecuada de adicionar el neutralizante en función de la cantidad de ácido formado en el reactor.

El comportamiento dinámico del proceso de eliminación del dióxido de nitrógeno se representa por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales interrelacionadas entre sí, éstas son descritas en este capítulo y posteriormente se resuelven de forma simultánea con el resto de las ecuaciones dinámicas con ayuda de un paquete matemático.

Para escribir las ecuaciones diferenciales que describen la concentración de cada sustancia involucrada en el proceso de lavado de gases, se deben considerar las relaciones dadas en las ecuaciones 3.2.1 y 3.2.2.

En primer lugar, para la reacción que describe la desaparición del NO_2 , de acuerdo con 3.2.1 la formación de ácido nítrico depende únicamente de la concentración de dióxido de nitrógeno. Esto se debe a que el agua se encuentra en exceso en el reactor, por lo que la disminución de dióxido de nitrógeno sólo depende de ésta y de la temperatura, ésta funcionalidad se muestra en 3.2.2 y 3.1.6. Con base en este argumento se propone describir la desaparición del dióxido de nitrógeno como sigue:

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = -k_1 C_{HNO_3} \quad (3.2.3)$$

Por otro lado, el ácido nítrico formado de acuerdo con 3.2.1 reacciona con el amoníaco inyectado al reactor, por lo que la ecuación que describe la concentración del ácido nítrico, tiene dos términos, el primero, representa la formación del ácido, que es equivalente a la desaparición del dióxido de nitrógeno 3.2.1 y el segundo término la desaparición del ácido nítrico al reaccionar con el amoníaco, de acuerdo con 3.2.2. Esto último, debido a que en el segundo término se deben considerar las dos especies, el ácido y el amoníaco; por tanto la concentración de ácido nítrico esta gobernada por la ecuación:

$$\frac{dC_{HNO_3}}{dt} = k_1 C_{NO_2} - k_2 C_{HNO_3} C_{NH_3} \alpha(Z) \quad (3.2.4)$$

Adicionalmente, la reacción 3.2.5 muestra que la formación de la sal NH_4NO_3 , está limitada por las concentraciones de ácido nítrico y amoníaco, por lo que la concentración de la sal se puede escribir en términos de estas dos especies como se muestra a continuación:

$$\frac{dC_{NH_4NO_3}}{dt} = k_2 C_{NH_3} C_{HNO_3} \alpha(Z) \quad (3.2.5)$$

Donde $\alpha(Z)$ es una variable auxiliar, que se utiliza para implementar la adición de amoníaco la cual está en función de la coordenada longitudinal Z.

Finalmente, la concentración del amoníaco se considera descrita como paralela a la formación de la sal, esto, debido a que la concentración del amoníaco toma el papel de reactivo limitante en la reacción 3.2.5, por lo que la evolución en la concentración de amoníaco esta gobernada por:

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -k_2 C_{NH_3} C_{HNO_3} \alpha(Z) \quad (3.2.6)$$

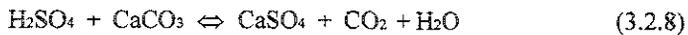
Las reacciones correspondientes al trióxido de azufre, se describen a continuación y son

similares a las del dióxido de nitrógeno, diferenciándose en que la reacción de neutralización se lleva a cabo en la fase líquida. Esto permite suponer que ésta no afecta al equilibrio de la fase gas y por tanto que la reacción de formación del ácido, se termina en el punto de adición del neutralizante.

1.- Al entrar en contacto el trióxido de nitrógeno con agua se forma el ácido sulfúrico de acuerdo a la reacción:



2.- El ácido formado es precipitado a la fase líquida por medio de espumas y ya en la fase líquida se neutraliza por medio de cal, la reacción se describe por medio de.



Como se observa, el resultado de ésta última reacción es la formación de carbonato ácido de calcio y de la sal de sulfato de calcio, que es insoluble y es retrada del sistema en forma de lodo, se hace notar que este lodo contiene además hollín compuesto principalmente de carbón sólido y es responsable de la coloración negra en el lodo.

Finalmente para obtener el conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la formación y neutralización del ácido sulfúrico a través del tiempo, se hacen las siguientes consideraciones.

La reacción 3.2.7, muestra la reacción que tiene lugar al poner en contacto trióxido de azufre con agua. Debido a que el agua se encuentra en exceso, es válido suponer que la concentración del trióxido de azufre en el tiempo sólo depende de la cantidad de trióxido presente en cualquier instante, por lo que se puede escribir:

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{dt} = - K_1 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\beta(Z) - 1) \quad (3.2.9)$$

Donde $\beta(Z)$ se utiliza para implementar la adición de cal, la concentración del ácido sulfúrico, depende de la cantidad de trióxido de azufre que ha reaccionado, hasta el momento en el que todo el ácido se condensa. A partir de este punto, se considera que debido a que la concentración de trióxido de azufre en la fase gas es muy pequeña no se produce más ácido en la fase gas y a partir de éste punto se verifica la reacción de neutralización del ácido sulfúrico. En vista de lo anterior la concentración de ácido sulfúrico es solo función de la concentración de trióxido de azufre, por lo que se puede expresar como:

$$\frac{dC_{H_2SO_4}}{dt} = K_1 C_{SO_3} (\beta(Z) - 1) - K_2 C_{H_2SO_4} C_{CaCO_3} \beta(Z) \quad (3.2.10)$$

La neutralización se verifica teniendo como reactivo limitante la concentración del ácido y la concentración de cal presente en todo instante. Entonces, la concentración de la sal de sulfato de calcio se describe por:

$$\frac{dC_{CaSO_4}}{dt} = K_2 C_{CaCO_3} C_{H_2SO_4} \beta(Z) \quad (3.2.11)$$

Donde la concentración de la cal disminuye de manera inversa en relación al aumento de sulfato de calcio generado, por lo que se describe su concentración como:

$$\frac{dC_{CaCO_3}}{dt} = - K_2 C_{CaCO_3} C_{H_2SO_4} \beta(Z) \quad (3.2.12)$$

En ambas reacciones la variable $\beta(Z)$ que depende de la distancia, permite definir en que instante comienza la segunda etapa de las reacciones.

Los datos experimentales muestran que el SO_2 es eliminado en la formación del ácido, entonces, es válido suponer que en 3.2.7 existe un mecanismo catalítico que favorece la reacción dada por:

4 SIMULACIÓN DEL PROCESO

INTRODUCCIÓN

Con base en los datos experimentales se propone calibrar las constantes del modelo desarrollado en los capítulos anteriores, por medio del paquete de simulación MATLAB con SIMULINK, en particular, las constantes a evaluar son : para el caso del intercambio de calor se determina el coeficiente de intercambio de calor h ; para las reacciones químicas se determinan las constes de velocidad de reacción k_i ($i= 1,2,3,4$), las constantes se ajustan, considerando valores iniciales (Apéndice B).

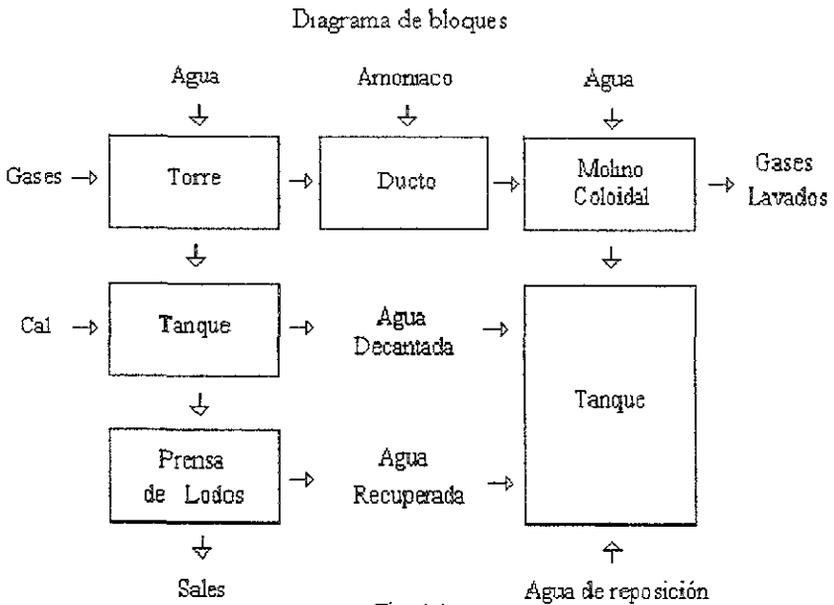


Fig 4 1

Debido a que se conocen los valores de salida de las variables de proceso,

(temperatura, composición), la diferencia entre los valores calculados con el modelo y los datos sirven como criterio para conocer el grado de desviación del modelo. Los valores de las constantes de velocidad para las reacciones deben predecir las eficiencias reportadas en el apéndice B, esto para los tiempos de residencia correspondientes a los flujos de gases que se manejan en la planta.

4.1 SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES

En las secciones 2.2, 2.3, 3.1 y 3.2 se presentaron las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento de las variables de proceso en función del tiempo, en este capítulo se estudian las condiciones bajo las cuales este sistema debe ser resuelto, esto para obtener una descripción adecuada del proceso de acuerdo a las suposiciones que se tomaron y a los datos experimentales disponibles, así mismo, se resuelve el sistema de ecuaciones que representan las reacciones químicas, esto sin considerar la acción de un controlador.

4.2 PERFIL DE TEMPERATURA

La ecuación que describe el comportamiento dinámico de la temperatura de acuerdo con 2.2.1 y 2.2.11 es.

$$\frac{dT}{dt} = 4 L h (T_a - T) \frac{R T}{A_i P C_p} \quad (4.2.1)$$

En la resolución de esta ecuación se toma en cuenta que el valor del coeficiente

de transferencia de calor h es constante para cada sección, ya que las condiciones físicas varían en cada una de ellas. Para tomar en cuenta esta condición, se propuso describir el comportamiento de los coeficientes de transferencia de calor mediante una variable auxiliar H dependiente de la coordenada Z , en particular H se incrementa en forma discreta por medio de tres bloques del simulador. Así, la salida de cada bloque es función de la coordenada longitudinal Z (2.2.10), y de las condiciones de enfriamiento.

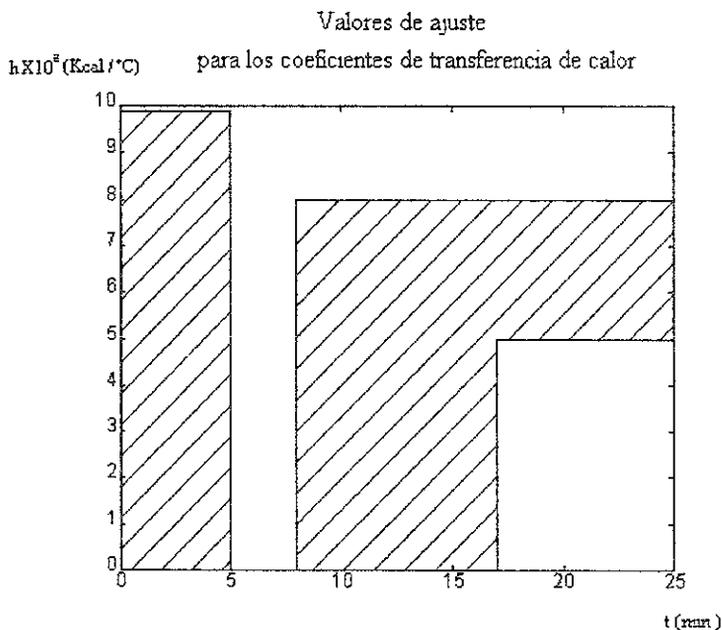


Fig. 4 2

Como el enfriamiento se ve afectado por la longitud de cada sección y por el tipo de contacto líquido-gas. Se debe considerar: la primera y cuarta zona tienen un tercio de la longitud total del equipo; y la segunda y tercera un sexto respectivamente.

Por otro lado, el agua es espreada en contracorriente en la primera y tercera zonas y

en flujo paralelo en la segunda y cuarta zonas. El programa para el cálculo de los coeficientes se presenta en el apéndice C. En la figura 4.2 se muestra la gráfica que describe la evaluación del parámetro H_i en función del tiempo.

Como valores iniciales, los valores para el cálculo de las H_i , se tomaron los valores dados en el apéndice C y realizando múltiples corridas por cada etapa, hasta obtener un perfil de temperatura cercano al reportado. Para poder ejecutar (una vez ajustados) los coeficientes, se condicionan a la variable Z ; para esto, se utiliza un bloque condicional, tomando la señal del perfil de velocidad y fijando para cada etapa los valores de Z , de esta manera el coeficiente de transferencia de calor h va cambiando como función de Z , esto de forma discreta, las líneas punteadas dividen las diferentes zonas del reactor.

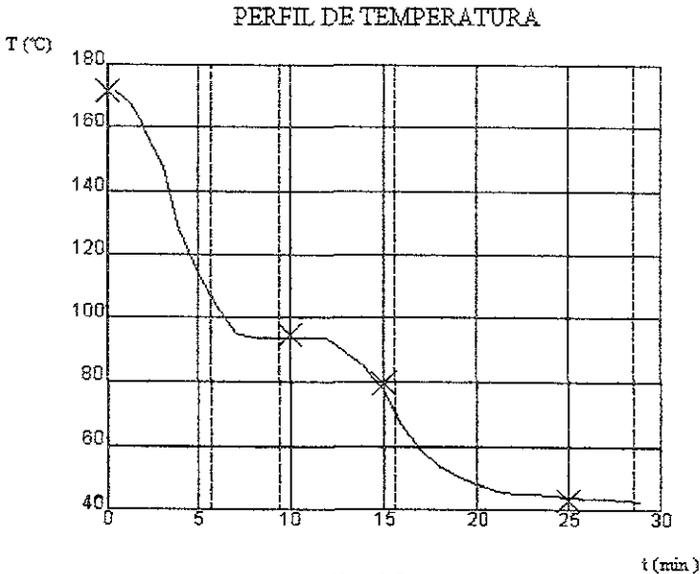


Fig. 4 3

Las cruces representan los valores de la temperatura promedio que se registran en el

equipo.

Por otro lado, existe una dependencia con el valor del gasto que ingresa al equipo y esto se considera alimentando perfiles para el gasto de entrada, esto por medio de un bloque de datos, como se muestra en la figura 4.7 de acuerdo a las consideraciones anteriores se resuelve 4.1.1, a continuación se muestra la gráfica del perfil de temperatura para un valor del gasto de 4700 Kg/hr.

En la figura se observa que el sistema se va enfriando al atravesar el equipo, hasta la temperatura de ebullición, donde se observa una zona de transición de fase, en ésta, el vapor que arrastra la corriente de gases es condensado y la temperatura permanece constante, el tiempo en el que esto ocurre se calculó con el perfil de temperatura experimental, esto para un gasto constante, se determinó el trayecto ΔZ para el cual la temperatura permanece

$$t_{\text{evaporacion}} = \frac{\Delta Z A_t}{Q_{\text{vol}}} \quad (4.2.2)$$

constante y con el gasto volumétrico se obtiene el tiempo como en 4.2.2.

Debido a que los gastos volumétricos que se consideran en este trabajo son similares, se consideró que el intervalo de tiempo para la transición de fase no varía apreciablemente con éstos, este intervalo de tiempo se implementó multiplicando una variable al perfil de temperatura, esta toma un valor de cero para este intervalo ΔZ y uno para cualquier otro valor. Posteriormente la temperatura continua bajando hasta salir del equipo, durante esta trayectoria se observa que el efecto de el cambio en los coeficientes de transferencia de calor.

Tabla 4.1

Sección	$\dot{h}_{\text{Ajustado}}$	$\dot{h}_{\text{Calculado}}$
Uno	3670	2975
Dos	0	0
Tres	2600	1873
Cuatro	2365	1423

Como se observa en la tabla 4.1 los coeficientes calculados fueron en todos los casos más pequeños que los ajustados, esto debido a que las eficiencias consideradas para el cálculo de los coeficientes se consideraron del 100%.

4.3 PERFIL DE VELOCIDAD

Por otro lado, la distancia que recorre el gas a través del equipo, es función de la temperatura como se observa en 2.2.10, esto se muestra en la figura 4.4 que representa la distancia recorrida por el gas en el tiempo.

En la figura 4.4 se observa la disminución de la velocidad al transcurrir el tiempo, es decir la pendiente de la curva, por otro lado el perfil de temperatura de la figura 4.3, se puede apreciar la contracción del volumen, y comparando 4.2 y 4.3, se aprecia el efecto de los coeficientes de transferencia de calor sobre la velocidad del gas sobre el tiempo de residencia.

Las líneas punteadas dividen las cuatro secciones del reactor.

POSICIÓN COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO

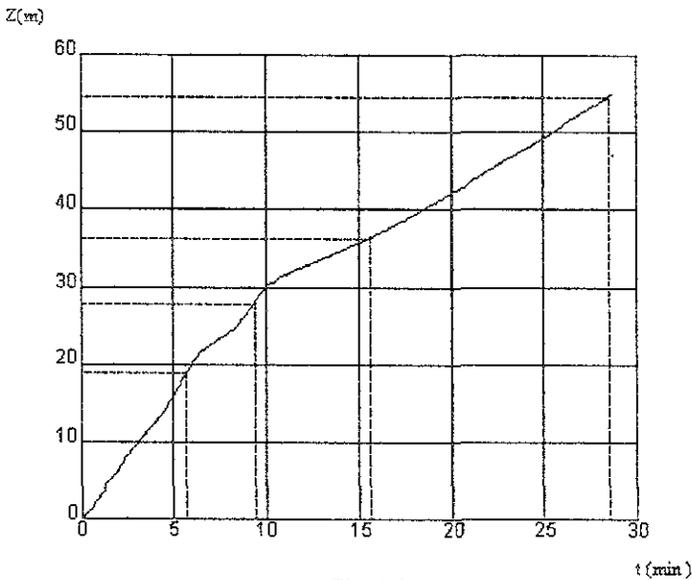


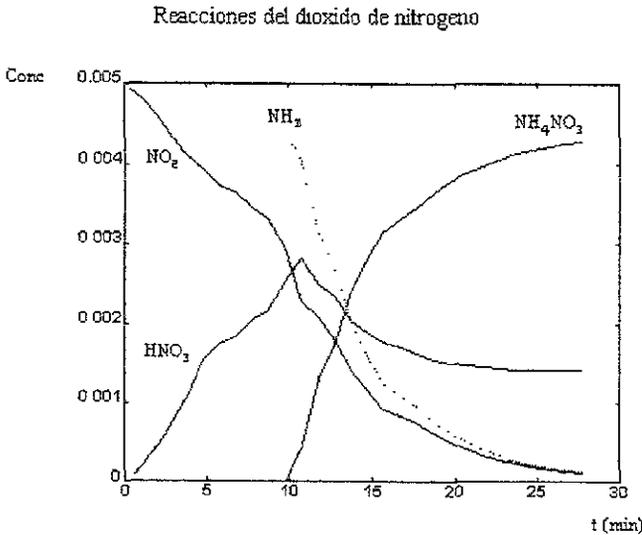
Fig. 4.4

4.4 REACCIONES QUÍMICAS

En el capítulo anterior, se obtuvo el conjunto de reacciones químicas que toman parte en el proceso de lavado de gases, a continuación se calibran las constantes de velocidad para las reacciones químicas (tabla 3.2), para el dióxido de nitrógeno se toma como base en la reacción (3.2.1) que se inicia al ingresar el dióxido de nitrógeno al equipo, y la neutralización posterior que ocurre para $Z=36$ m esto de acuerdo con (3.2.2). Para obtener las concentraciones de las especies involucradas, se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales para el dióxido de nitrógeno (3.2.3), ácido nítrico (3.2.1), nitrato de amonio (3.2.5) y amoníaco (3.2.6). En primer lugar, se considera la composición de la corriente de entrada, ya que de ésta se toman los valores iniciales para las reacciones. Con

respecto al tiempo, para la adición del neutralizante, éste se valora por medio de un bloque discreto, donde se toma el perfil de Z en el tiempo (2.2.10) y genera una salida de cero para valores menores a 36 m y uno para valores mayores, esta salida se representa en el texto como $\alpha(Z)$.

En la figura 4.4 se observa el comportamiento de los componentes involucrados en las reacciones para un gasto de entrada constante.



En la figura 4.4 se observan diferentes efectos: la dependencia entre la concentración del ácido y el consumo y la consecuente desaparición del NO_2 . La coincidencia con el valor de 11 m para el punto de inyección del amoníaco (36 m), se sabe que este parámetro es función del gasto de entrada. A partir del punto de inyección comienza la reacción de neutralización con el amoníaco (3.2.2), consumiendo el ácido nítrico presente para

formar la sal de $\text{NH}_4 \text{NO}_3$, teniendo como reactivo limitante el amoníaco presente al inicio de la reacción; por esta razón el equilibrio en (3.2.1) se ve desplazado a la formación del ácido.

Debido a la dependencia con la temperatura, y a los cambios discretos en los valores de los coeficientes de transferencia de calor, las curvas muestran ciertas discontinuidades en los puntos donde los coeficientes permutan de un valor a otro.

Para determinar la reacción de formación del ácido sulfúrico y su posterior neutralización con cal, se considera la implementación de la variable $\beta(Z)$, para definir el tiempo en el que la formación del ácido (3.2.7) termina. Esto se lleva a cabo multiplicando (3.2.9) y (3.2.10) por $(1 - \beta(Z))$, y (3.2.11) y (3.2.12) por $\beta(Z)$, de este modo cuando $\beta(Z)$ toma el valor de cero, el primer par de ecuaciones no se afecta mientras que las variaciones en el tiempo descritas por (3.2.11) y (3.2.12) se anulan, este esquema opera hasta llegar al punto de adición de cal ($Z=36$). A partir de este punto se supone que toda la reacción se lleva a cabo en la fase líquida, por lo que $\beta(Z)$ toma el valor de uno y se anula la primera reacción y se inicia la reacción de neutralización (3.2.7). La figura 4.5 muestra estas reacciones.

En la figura 4.6 se observa como las reacciones de formación del ácido y de neutralización se llevan a cabo con independencia. De este modo, la generación del ácido se detiene posterior al punto de condensación y a partir de este punto comienza a desaparecer únicamente como consecuencia de la neutralización por la cal, esta cal toma el papel de reactivo limitante, debido a que sólo se agrega una cantidad inicial y sin adicionar en ningún otro punto. Esta cantidad inicial se mantiene constante en la simulación presentada en este

capítulo.

De manera similar, en la figura 4.6 se observan discontinuidades o cambios en las gráficas, esto debido a la dependencia con la temperatura y a los cambios en los coeficientes de transferencia de calor.

Con base en este modelo se propone en la siguiente sección una ley de control que permite la adición de cal y amoníaco en función de las concentraciones de los ácidos nítrico y sulfúrico.

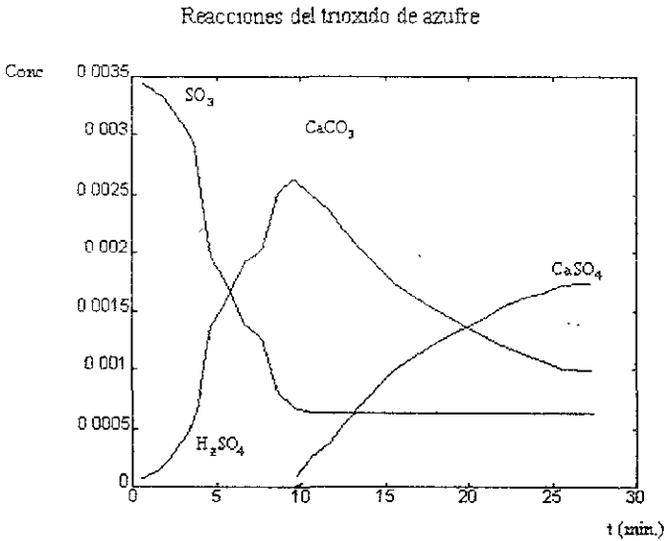


Fig 4 6

En la figura 4.7 se presenta el diagrama de bloques que se genera el MATLAB + SIMULINK, para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales, los bloques que se observan están rotulados de acuerdo con la función que desempeñan, y las líneas que los

unen representan las variables.

A continuación se presenta el conjunto de ecuaciones diferenciales que se resolvieron en el MATLAB y a continuación el diagrama de bloques equivalente como se presenta en pantalla.

En primer lugar, se presenta el conjunto de ecuaciones diferenciales que representa el comportamiento de las especies involucradas en la eliminación de dióxido de nitrógeno, las ecuaciones se presentan numeradas para su fácil referencia:

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = -k_1 C_{HNO_2} \quad (4.4.1)$$

$$\frac{dC_{HNO_2}}{dt} = k_1 C_{NO_2} - k_2 C_{HNO_2} C_{NH_3} \alpha(Z) \quad (4.4.2)$$

$$\frac{dC_{NH_4NO_3}}{dt} = k_2 C_{NH_3} C_{HNO_2} \alpha(Z) \quad (4.4.3)$$

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -k_2 C_{NH_3} C_{HNO_2} \alpha(Z) \quad (4.4.4)$$

Las ecuaciones que describen la eliminación del dióxido de azufre son:

$$\frac{dC_{SO_2}}{dt} = -K_1 C_{H_2SO_4} (\beta(Z) - 1) \quad (4.4.5)$$

$$\frac{dC_{H_2SO_4}}{dt} = K_1 C_{H_2SO_4} (\beta(Z) - 1) - K_2 C_{H_2SO_4} C_{CaCO_3} \beta(Z) \quad (4.4.6)$$

$$\frac{dC_{CaSO_4}}{dt} = K_2 C_{CaCO_3} C_{H_2SO_4} \beta(Z) \quad (4.4.7)$$

$$\frac{dC_{CaCO_3}}{dt} = -K_2 C_{CaCO_3} C_{H_2SO_4} \beta(Z) \quad (4.4.8)$$

Finalmente, se presentan las ecuaciones que describen el perfil de temperatura y la velocidad,

$$\frac{dT}{dt} = 4 L h (T_a - T) \frac{R T}{A P C_p} \quad (4.4.10)$$

En la figura 4.7 se observa la dependencia de la temperatura con los valores de h.

Como se observa la temperatura debe resolverse es una función del coeficiente de transferencia de calor h que depende de la geometría del equipo, se considera el valor del tiempo. En la figura 4.8 se muestra el módulo que se generó para calcular la temperatura.

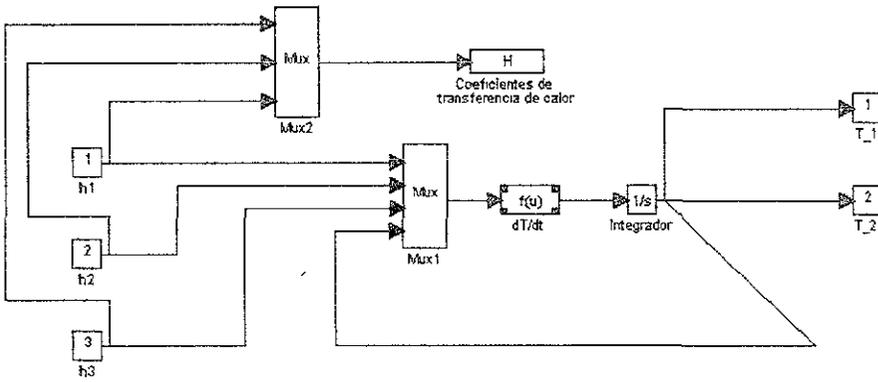


Fig 4.8

En la figura 4.9 se presenta el esquema completo de SIMULINK, aunque las etiquetas no son observables por la escala, las relaciones entre los módulos de reacción química y los bloques que representan la temperatura sí son observables.

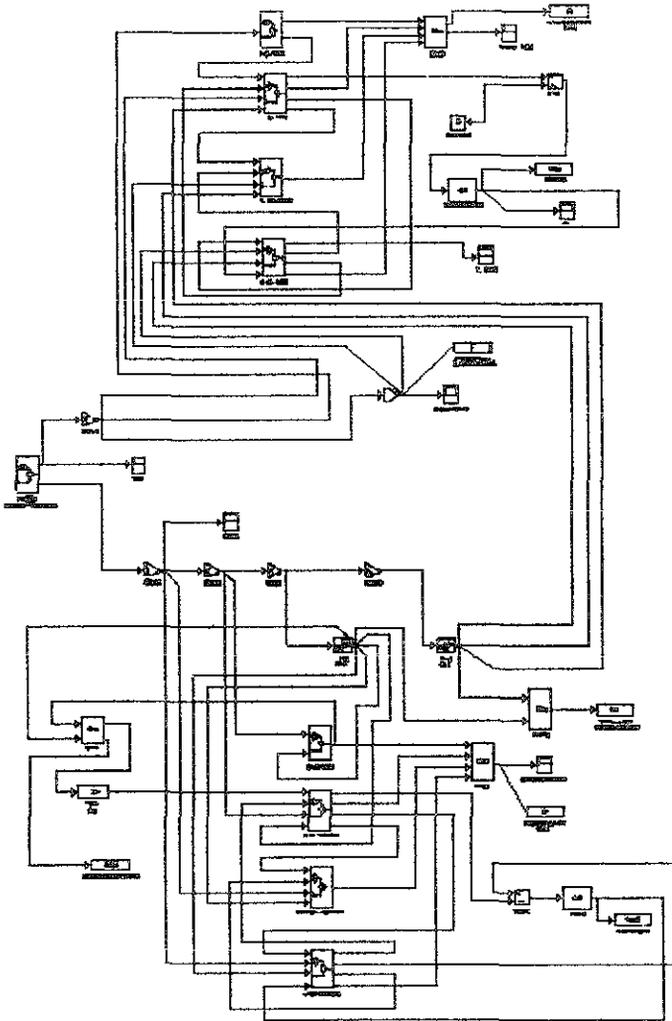


Fig. 4.9

5 ESTRATEGIAS DE CONTROL

5.1 CONTROL PARA LA ADICIÓN DE REACTIVOS

El proceso de lavado de gases requiere de una continua adición de reactivos y agua de reposición; el agua debe reponerse, debido a que ésta emigra la corriente de aire lavado en forma de humedad.

Con respecto a la adición de reactivos, en el proceso del que nos ocupamos, éstos son cal y amoníaco y se utilizan para neutralizar el agua y la corriente de gases respectivamente. La adición de cal se lleva a cabo, soplando la cal con aire al interior del equipo en un punto predefinido ($Z=27$), el amoníaco es inyectado a la corriente de gas por medio de una válvula de adición en el punto ($Z=36$).

El problema de control para la adición de reactivos es diferente para la cal y para el amoníaco. En el caso de la cal, ésta se agrega y al permanecer en la fase líquida, la medición del pH indica la cantidad de cal que se debe agregar, ya que el agua y las sales deben tener un pH neutro (Apéndice D) para poder disponer de las sustancias como material inofensivo. La medición del pH se realiza tomando una muestra de agua del reactor. Por otro lado los sólidos decantados son manipulados desde el fondo para secarse y llevarse a un confinamiento definitivo, por esta razón, el pH que debe tener este tanque es neutro. Físicamente la muestra de agua es tomada y llevada a unos tanques de muestreo donde se encuentran electrodos, que miden el pH.

Por otro lado, en el caso del amoníaco, éste es adicionado a la corriente de gases

para neutralizar el vapor ácido que acompaña los gases. Debido a que el amoníaco permanece con los gases, éste se debe adicionar tomando en cuenta el mínimo necesario - para neutralizar el ácido presente en la corriente del vapor, es decir, el control debe basarse en la cantidad de dióxido de nitrógeno en la corriente de gas. En particular, las eficiencias que se obtienen en el equipo al trabajar sin la adición de amoníaco hacen pensar que el responsable de la acidez en la última etapa de lavado es el dióxido de nitrógeno, y por tanto tomando en cuenta la eficiencia del equipo y el flujo de gases que ingresan al equipo, se puede conocer la cantidad de amoníaco que debe adicionarse a la corriente de gases para neutralizar los ácidos presentes en el vapor, y así promover la reacción de formación del ácido nítrico.

Diagrama de bloques de un sistema retroalimentado

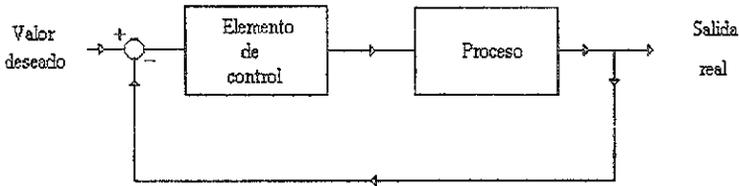


Fig 5.1

Para el control de las dos reacciones se propone emplear como variable para regular indirectamente la concentración del ácido. Así, el error entre el valor deseado y la concentración real determina la ecuación de control (cantidad de cal y amoníaco que debe adicionarse). Si éste se realiza de manera continua, se habla de tener un control

retroalimentado, la figura 5.4 muestra un diagrama de bloques para un sistema retroalimentado.

En el caso particular de que la acción de control sea proporcional al error, es decir:

$$u = K_p e \quad (5.1.1)$$

se habla de un controlador proporcional, otro tipo de controlador es el integral, que tiene la forma:

$$u(t) = \frac{K_p}{T_i} \int e dt \quad (5.1.2)$$

Donde T_i es el tiempo de restablecimiento, y $1/T_i$ se considera como velocidad de restablecimiento.

Esta retroalimentación tiene la ventaja de poseer una memoria y por tanto un error cero de regulación, sin embargo, si no está bien ajustado puede provocar inestabilidad.

Otro tipo de controlador es el derivativo, que tiene la forma:

$$u(t) = K_p T_D \frac{de}{dt} \quad (5.1.3)$$

Donde T_D se denomina tiempo diferencial, normalmente se utiliza para mejorar la estabilidad del sistema, tiene la desventaja de aumentar el ruido involucrado en el proceso y de no llevar al sistema a un valor de error cero.

El controlador PID resulta de la suma de las retroalimentaciones proporcional,

integral y diferencial, y tiene la forma:

$$U(s) = K_p \left[e + \frac{1}{T_I} \int e \, dt + T_D \frac{de}{dt} \right] \quad (5.1.4)$$

La combinación de estas acciones es utilizada para proveer una mejor reducción de error simultáneamente con una estabilidad y amortiguación aceptables, los controladores comerciales suelen incluir un PID por lo que sólo se ajustan las constantes K_p , T_D y T_I de la ecuación (5.1.4), para llegar a un comportamiento aceptable. Uno de los criterios más usados para ajustar las ganancias se presentan en la tabla 5.1 y se conoce como la sintonización de Ziegler-Nichols.

A continuación, se muestra la gráfica de respuesta con los parámetros R y L.

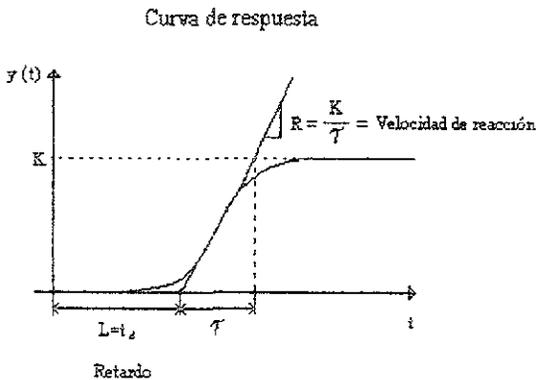


Fig. 5.2

Para llevar a cabo la sintonización de Ziegler-Nichols para un regulador PID, se requiere en primer lugar de la respuesta al escalón. La mayoría de los sistemas tienen en general curvas como la ilustrada en la figura 5.2, ésta se denomina curva de reacción del proceso, ésta representa a un sistema de primer orden más un retraso de transporte. Con base en la recta tangente en el punto de inflexión de la curva de reacción Fig 5.4, se puede medir aproximadamente la constante $R=K/\tau$, y la intersección de la tangente con el eje de tiempo identifica el retraso de tiempo $L= t_d$

Tabla 5.1

Sintonización de Ziegler-Nichols para el regulador, $D_c(s) = K_p(1+1/(T_I s)+T_D s)$, para una razón de decaimiento 0.25.

Tipo de controlador	Ganancia óptima		
P	$K_p = 1 / (R L)$		
PI	$K_p = 0.9 / (R L)$,	$T_I = L / 0.3$	
PID	$K_p = 1.2 / (R L)$,	$T_I = 2 L$,	$T_D = 0.5 L$

El ajuste del controlador de acuerdo con los criterios de Ziegler-Nichols, proporcionan una buena aunque conservadora respuesta en lazo cerrado. El ajuste final del controlador se realiza manualmente.

5.2 ADICIÓN DE AMONIACO

El amoniaco se almacena en forma de líquido en un tanque presurizado de donde es tomado y por diferencia de presiones ingresa al equipo, la dosificación de éste se lleva a cabo mediante una válvula, en función de la concentración de ácido presente en el tiempo. En este trabajo se estima que la concentración del ácido se conoce, esto con base en el modelo desarrollado en la sección 3.2.

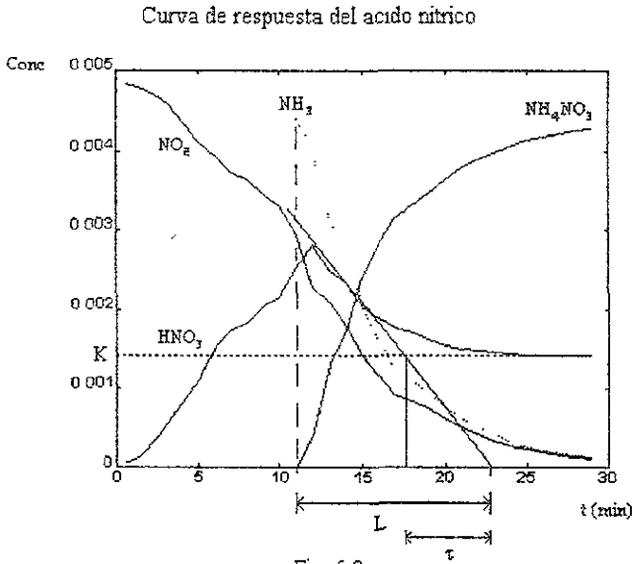


Fig 5 3

En la etapa de condensación el vapor pasa a la fase líquida, por lo tanto el ácido presente en esta corriente pasa a la fase líquida. Ya que el neutralizante propuesto es amoniaco y éste es un peligroso contaminante, se propone que todo el amoniaco que se agregue sea consumido por el ácido, por lo que el PID debe en primer lugar asegurar que

esta condición se verifique, y en un segundo término se busca que el ácido en la corriente de vapor sea eliminado. Se define el error como la concentración de amoníaco menos la concentración del ácido nítrico, esto asegura que la cantidad de amoníaco sea suficiente en el tiempo para que el ácido sea neutralizado de manera eficiente, y además se logre que a la salida del equipo no exista amoníaco remanente.

En la figura 5.3 se adiciona una cantidad fija de amoníaco al sistema para determinar su respuesta al escalón.

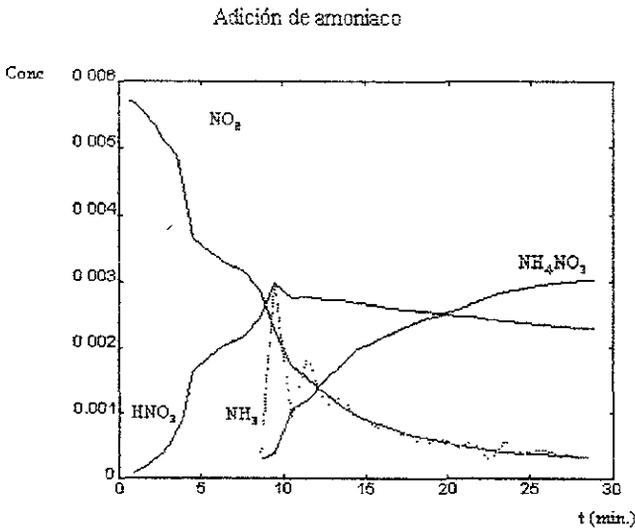


Fig 5 4

En la figura 5.3 se observa como a partir del punto de adición de amoníaco, el ácido comienza a desaparecer con rapidez; de acuerdo a el criterio de Ziegler-Nichols se marca la pendiente en el punto de inflexión de la curva de concentración del ácido, se toma el valor al que tiende la concentración del ácido, en la figura 5.3 se marcan el tiempo de retardo y el

valor K al que tiende la concentración del ácido. Con la pendiente de la curva de respuesta y el retardo L se calculan K_p , T_i , T_d , estos valores son la primera aproximación para las constantes del PID, estos valores se ajustaron y se presentan en la tabla 5.2. En la figura 5.4 se observa el efecto del PID ajustado.

En la figura 5.4 se observa que la concentración del amoniac aumenta rápidamente a partir del punto de adición, y posteriormente comienza a decrecer al igual que la concentración del ácido; y en el punto de salida el amoniac se encuentra en concentraciones marginales. Como en la salida del equipo se cuenta con un molino coloidal donde se lavan los gases, este lavado asegura que el amoniac ha reaccionado en su totalidad.

Como el objetivo principal del controlador es que todo el amoniac reaccione y en segundo término la neutralización del ácido, por lo que se puede decir que el objetivo fue alcanzado.

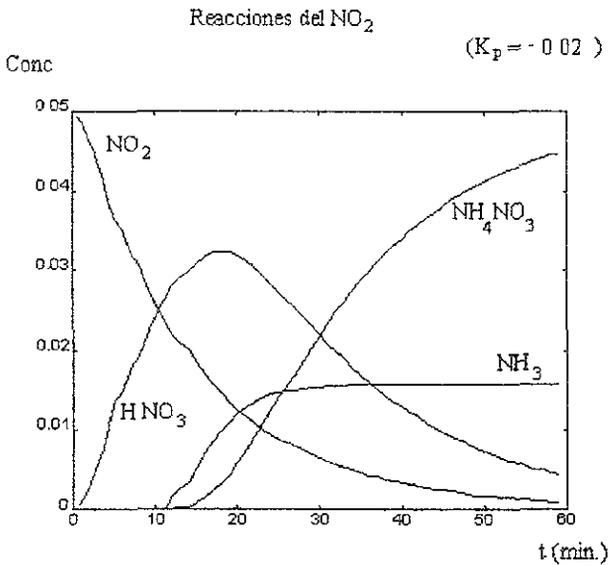


Fig 5 5

Adicionalmente, se mostró en el simulador una reducción del ácido del 50%, sin comprometer el que el amoníaco reaccione en su totalidad, el ácido no disminuye paralelamente al amoníaco debido a que el dióxido de nitrógeno remanente en la corriente de gases continúa reaccionando, y por esta razón la concentración del ácido disminuye con lentitud.

Al incrementar el valor de K_p en el controlador, se observa que la cantidad de amoníaco adicionada en el sistema se vuelve excesiva y que a la salida del equipo el amoníaco que no excede con mucho el valor deseable. Por otro lado, cuando se incrementa el valor para K_i el sistema genera una desviación negativa para el valor de la concentración de amoníaco, que aunque retorna a valores positivos este comportamiento es físicamente imposible.

5.3 ADICIÓN DE CAL

La cantidad de cal agregada depende de la velocidad con la que ésta es soplada al interior del equipo, la cantidad de cal agregada es directamente proporcional a la velocidad con la que gira el gusano con la que se alimenta la cal. Entonces, se propone variar la velocidad del motor para regular la cantidad de cal que se introduce al reactor.

En este caso, se propone como señal de error la concentración de ácido presente menos la concentración de la base, la tarea del controlador consiste en garantizar que el ácido sea neutralizado con una cantidad de cal suficiente.

La figura 5.5 muestra la respuesta al escalón del ácido sulfúrico cuando se agrega una cantidad fija de cal.

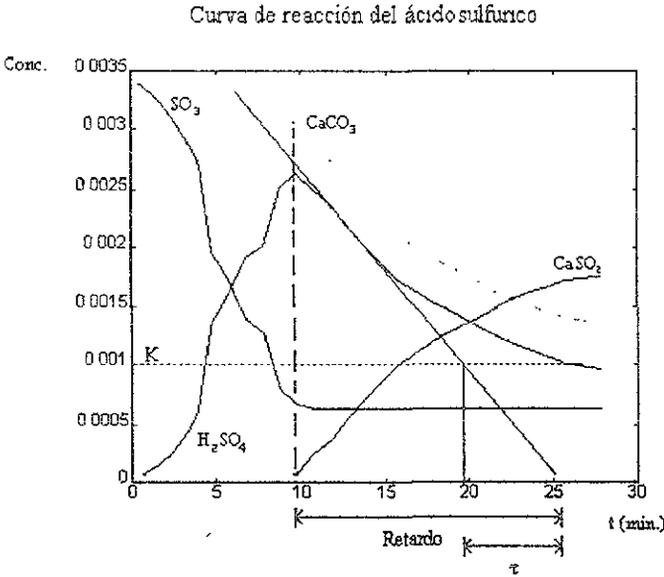


Fig 5.6

Con base en la figura 5.5 se calcula el retardo y la pendiente de la recta tangente en el punto de inflexión de la curva de respuesta, tal como lo indica la regla de Zigler- Nichols, esto permite obtener K_p , T_i , T_D de la misma manera como se realizó en el caso del amoníaco los resultados se presentan en la tabla 5.2. La figura 5.6 muestra el efecto del control. En particular, se observa que la concentración de la cal se incrementa rápidamente tratando de igualar la concentración del ácido y posteriormente ambos disminuyen. Se recuerda que la reacción se lleva a cabo en la fase líquida y en un tanque agitado, por lo que la neutralización se continua en el tanque después de que los gases han salido del equipo, en este trabajo se considera que el tiempo de permanencia de los gases es el disponible para la

neutralización.

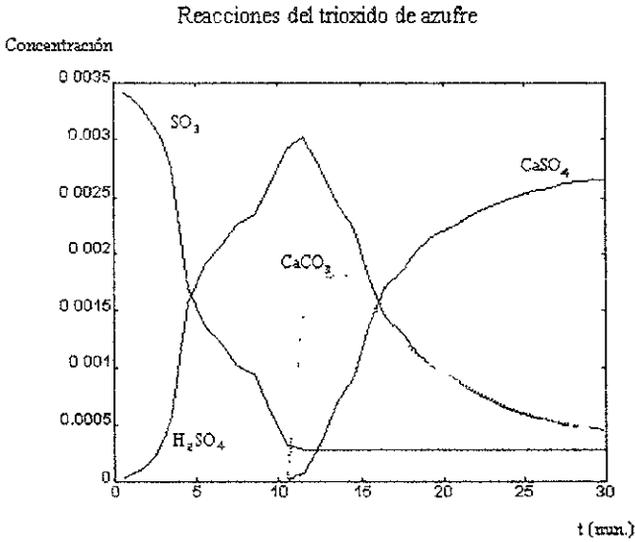


Fig. 5.7

También se observa que la cantidad de trióxido de azufre residual no disminuye. Esto se debe a que éste se encuentra en la fase gas.

En la figura 5.8 se observa como un valor excesivo para K_p genera una inestabilidad en la cantidad adicionada para compensar, sin embargo, las reacciones continúan dirigiéndose hacia una condición deseable. Para valores superiores el sistema se vuelve inestable.

Tabla 5.2

Sintonización de Ziegler-Nichols

	P	I	D
Amoniaco	-0.18	0	-12
Cal	1.5	0.001	0.3

En la figura 5.8 se observa como un valor excesivo para K_p genera una inestabilidad en la cantidad adicionada para compensar, sin embargo, las reacciones continúan dirigiéndose hacia una condición deseable. Para valores superiores el sistema se vuelve inestable.

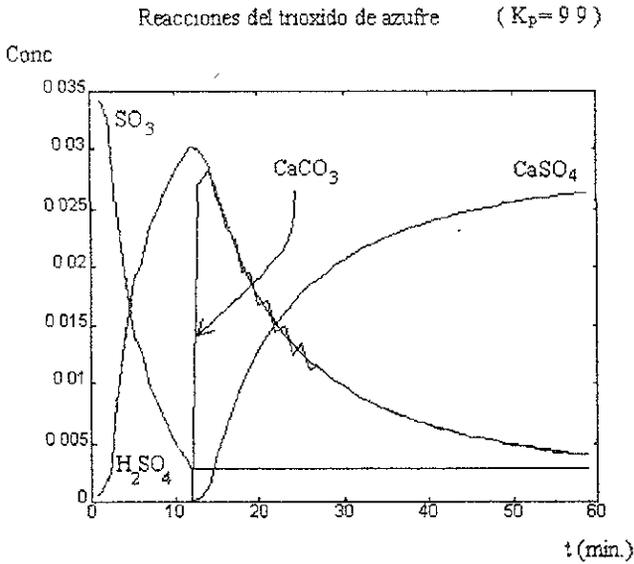


Fig 5 8

5.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

De acuerdo con los objetivos del presente trabajo, se modeló un proceso de lavado de gases por medio de ecuaciones dinámicas, éstas se implementaron en el paquete matemático MATLAB + SIMULINK, con este modelo se describió el comportamiento de los datos experimentales ajustando las constantes de éste, esto se verifica al comparar las gráficas obtenidas con los valores reportados en el apéndice B, por otro lado, aunque los valores dinámicos de operación no están disponibles, en el capítulo 2 se hacen las consideraciones que nos permiten concluir que el comportamiento dinámico es también adecuadamente descrito, con respecto a las leyes de control propuestas, para la adición de la cal y el amoníaco, es importante advertir la forma en la que se define el error, para la neutralización del ácido nítrico se considera como la concentración del ácido menos la concentración deseada, el valor deseado se define como cero, para buscar reducir al máximo la concentración del ácido, la acción de control será adicionar amoníaco, lo cual se representa como una variación en la concentración de éste.

Para la neutralización del ácido sulfúrico se define el error como la concentración de la cal menos la concentración del ácido, con ello, se busca que ambas especies tiendan a cero. Posteriormente y de acuerdo con el criterio de Sigler- Nichols para el ajuste de controlador tipo PID, se simuló la adición de cantidades constantes de cal y amoníaco para neutralizar el ácido nítrico y sulfúrico respectivamente.

Con esta información se obtuvieron las constantes de PID para la adición de reactivos, finalmente, se realizó un ajuste manual para los PIDs. El comportamiento que se

6 CONCLUSIONES

El objetivo del presente trabajo consistió en obtener un modelo matemático que describiera dinámicamente el comportamiento de un proceso de lavado de gases, el cual deberá permitir probar el diseño de leyes de control básicas para regular las reacciones químicas vía la adición de reactivos. Para obtener el modelo en forma de ecuaciones diferenciales se desarrolló el balance de materia y energía. La validación del modelo se llevó a cabo simulando el proceso con el paquete matemático MATLAB + SIMULINK. La validación del modelo con datos experimentales se muestra en el apéndice B. En términos generales, el modelo describe satisfactoriamente el comportamiento del proceso real, esto considerando las aproximaciones señaladas durante el desarrollo del modelo.

Por otro lado, para regular el proceso se consideró la adición de reactivos. En el caso del amoníaco la prioridad es que todo el amoníaco utilizado para neutralizar el ácido nítrico reaccione en su totalidad antes de salir del equipo, esto se verificó como se muestra en la figura 5.4; y adicionalmente se encontró que el 50% del ácido es neutralizado sin comprometer el objetivo del control.

Para el caso de la cal, la neutralización se logró como se muestra en el capítulo 5, igualando la concentración de ésta con la del ácido sulfúrico presente en el líquido.

La diferencia básica entre ambos esquemas es la forma en la que se define el error de regulación. En el caso del amoníaco, el error es definido como la concentración del amoníaco menos un valor deseado cercano a cero, mientras que para la cal se toma el valor del ácido sulfúrico menos el de la cal; esto garantiza que las concentraciones de la cal y el

Bibliografía

- (1) Anthony L. Hines, Robert N. Maddox
Transferencia de Masa
Prentice Hall (1987)
- (2) Antonio Valiente Balderas
Problemas de transferencia de calor
LIMUSA
- (3) Distefano, Stubberud y William's
Retroalimentacion y sistemas de control
Ed. Mc Graw Hill (1992)
- (4) Darrell D. Ebbing
Química General
Mc. Graw Hill
- (5) Gene F. Franklin, J. David Powell, Abbas Emami-Naeini
Control de sistemas dinámicos con retroalimentacion
Ed. Addison-Wesley Iberoamericana (1991)
- (6) Gilbert M. Masters
Introducción to enviromental engineering and sience.
Printice Hall (1991)
- (7) J.M. Smith
Ingeniería de la cinética química
CECSA (1986)
- (8) Nichols P. Cheremisinoff, Madeleyn Graffis
Hnadbook of Hazardow materials and compliance
Ed. Dekker
- (9) Katsuhito Ogata
Ingeniería de control moderna
Prince Hall Hispanoamérica, S.A. (1980)
- (10) Measurement Handbook & Encyclopedia
Omega complete pH & conductivity
Omega encyclopedia, Vol 28 (1995)

- (11) Ordinances cities Chicago and Cincinnati
Cap. Smok control
- (12) Robert H. Perry and Cecil H. Chilton
Manual del ingeniero químico
Mc. Graw Hill
- (13) R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot
Fenómenos de transporte
Ed. Reverte
- (14) Seymour Calvert, Air pollution technology (APT), Inc.
How to choose a particular scrubber
Chemical, Engineering, August 29, 1977
- (15) The Handbook of environmental chemistry
Edit. Huntziger
- (16) William L. Luyben
Process Modeling, simulation and control for chemical engineers
Mc. Graw Hill (1990)

APÉNDICES

A) COMPOSICIÓN DEL GAS

Gasto (Kg/h) =	97,610		(Kg/min) =	1626.83333
Componente	% en peso	Masa de i	Peso Molecular	# de moles
Dióxido de azufre	0.5	488.05	64	7.62578125
Trióxido de azufre	2.1	2049.81	80	25.622625
Monóxido de carbono	1.7	1659.37	28	59.2632143
Dióxido de carbono	17.66	17237.926	44	391.771045
Oxígeno	5.67	5534.487	30	184.4829
Dióxido de nitrógeno	0.46	449.006	46	9.761
Agua	6.59	6432.499	18	357.361056
Aire	65.25	63690.525	14.6	4362.36473
Cenizas	0.07	68.327	12	5.69391667
	100	97610	336.6	5403.94626
PM de la mezcla =	18.06272587	(Kg/mol)		

CONCENTRACIONES REGISTRADAS EN

LA CENTRAL TERMOELÉCTRICA DE CELAYA GUANAJUATO

NOx			SOx		
	(ppm)			(ppm)	
Entrada	Salida	Eficiencia %	Entrada	Salida	Eficiencia %
310	300	3.22580645	1944	23	98.8168724
328	322	1.82926829	1949	53	97.2806567
363	325	10.4683196	2035	41	97.985258
329	319	3.03951368	2135	59	97.236534
370	336	9.18918919	2004	405	79.7904192
333	327	1.8018018	2083	57	97.2635622
366	363	0.81967213	1991	69	96.5344048
349	342	2.00573066	1989	389	80.4424334
334	323	3.29341317	1962	252	87.1559633
346	335	3.17919075	1876	127	93.2302772
371	299	19.4070081	1864	99	94.6888412
345	330	4.34782609	1793	73	95.9286113
357	355	0.56022409	1790	36	97.9888268
354	348	1.69491525	1762	37	97.9001135

Los datos de la termoeléctrica de Celaya Guanajuato son de operación y no consideran la adición de amoníaco, por lo que las eficiencias reportadas no fueron tomadas como base para la eliminación del NO₂

REACCIONES QUIMICAS

NO ₂	+	H ₂ O	↔	HNO ₃				
8		-58		-41				
NH ₃	+	HNO ₃	↔	NH ₄ NO ₃				
-11		-41		-87				
SO ₂	+	H ₂ O	↔	H ₂ SO ₄				
-71		-58		-194				
H ₂ SO ₄	+	CaCO ₃	↔	CaSO ₄	+	H ₂ CO ₃	+	CO ₂
-194		-288		-483		-28		-95
Reacción	ΔH (kCal)		ΔH/RT	K de Reacción	T (°C) =	40		
NOx	8		0.013390975	1.01348104				
HNO ₃	-35		-0.05616762	0.94538066				
SO ₂	-65		-0.10507776	0.90025451				
H ₂ SO ₃	-123		-0.19824301	0.82017052				
Reacción	CA _c		CA	Tiempo =	1.56			
NOx	0.06		0.012345778					
HNO ₃	0.05		0.218508735					
SO ₂	0.012		0.002946181					
H ₂ SO ₃	0.054		0.194114863					
Total	0.176		0.427913556					

B EFICIENCIAS Y NORMATIVIDAD

La norma ambiental establece niveles de emisión permisibles de bióxido de azufre por el predio o sitio y niveles máximos de emisiones regionales para las zonas críticas y la zona metropolitana de la ciudad de México (ZMCM).

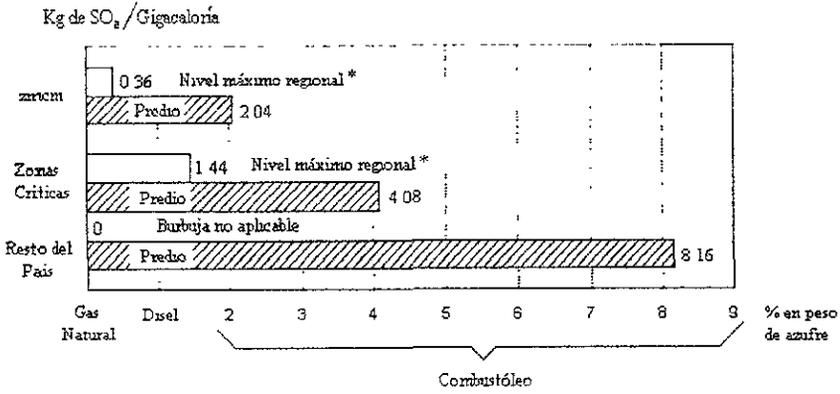
Los límites del predio considerados en el Distrito Federal y las zonas críticas requerirán de suministro del suministro del combustóleo de medio (2% en peso) y bajo (1% en peso) contenido de azufre. Además, para cumplir los niveles regionales se requerirá la utilización de gas natural en algunos centros industriales o una combinación de diferentes combustibles a elección del consumidor.

Para la aplicación de la norma ambiental, los combustibles que se distribuyan en México deberán contar con la calidad ecológica establecida para contar con los límites máximos permisibles de emisiones. Con el propósito de facilitar el monitoreo del cumplimiento de la obra, se deberá certificar el contenido de azufre en las facturas del embarque.

La normativa ambiental fue resultado de analizar la costo-efectividad de los escenarios alternativos de regulación ambiental estos resultados, llevaron a la publicación de la Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994 a fines de 1994, para regular la emisiones de los combustibles industriales utilizados en equipos de combustión de fuentes fijas, hacia el final de la década. Principalmente en lo que se refiere a la emisión de: óxidos de nitrógeno, bióxido de azufre y partículas.

En la gráfica se muestran los niveles de emisión permisibles para equipos de combustión de fuentes fijas.

**LIMITES DE EMISIONES DE BIOXIDO DE AZUFRE
PARA EQUIPOS DE COMBUSTION FIJOS**



* Sólo aplicable para equipos de combustión mayores a 43 Gigajoules / hora

Fuente: Norma oficial Mexicana NOM085ECOL199

En la siguiente tabla se muestra la eficiencia porcentual en la eliminación de SO₃ (ppm), esto representa la eliminación de azufre, aun que se debe tomar como base la concentración de azufre en el combustóleo y posteriormente considerar la eficiencia de la tabla.

Flujo Kg/hr	Entrada	Salida	Eficiencia %
7680	1944	23	98.8168724
5890	1949	53	97.2806567
7720	2035	41	97.985258
6860	2135	59	97.236534
6330	2004	405	79.7904192
4610	2083	57	97.2635622
5750	2193	62	97.1728226
2640	1989	389	80.4424334

C LISTADO DEL PROGRAMA

REM Cálculo de los coeficientes de transferencia de calor

REM Para una torre de lavado de gases

REM ***** Datos *****

DIM Velocidad(20), TR(20), Mgas(20), DSO2(20)

CLS

REM Gas

Mgas = 999 876 · REM gasto masico (Kg/hr)

Cpgas = .28 · REM Capacidad calorifica (Kcal/Kg C)

k = 0208; REM Coeficiente de trans de calor (Kcal/ hm C)

Ro = 1.2496 · REM Densidad (Kg/metro cubico)

Mu = .000018 · REM Viscosidad (Kg/m s)

AT = 8 * 8 * (3048 ^ 2) REM Sección transversal (m 3)

L = 24 * 2 + 18 * 2 REM Longitud (m)

REM Agua

Magua(1) = 234 123 · REM Kg/hr

Magua(2) = 234 123: REM "

Magua(3) = 234 123 REM "

Magua(4) = 234 123 REM "

Magua(5) = 234 123 REM "

Cpagua = 1 REM Kcal/hm C

LamdaVap = 2345: REM Kcal/Kg

REM Temperaturas tomadas del proceso para el agua y el gas son

TEG(1) = 171. TSG(1) = 98

TEA(1) = 27. TSA(1) = 95

TEG(2) = 98. TSG(2) = 80

TEA(2) = 27. TSG(2) = 75

TEG(3) = 75. TSG(3) = 68

TEA(3) = 25. TSA(3) = 65

TEG(4) = 68. TSG(4) = 50

TEA(4) = 25. TSA(4) = 46

TEG(5) = 75. TSG(5) = 68

TEA(5) = 25. TSA(5) = 65

FOR X = 1 TO 5

PRINT " Etapa "; X

REM El calor transferido de la corriente gaseosa a el agua espreada es:

Qgas(X) = Mgas * Cpgas * (TSG(X) - TEG(X)) + Magua * Xf * Lvap

REM el calor cedido por el agua es:

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$Q_{\text{agua}}(X) = M_{\text{agua}}(X) * C_{\text{pagua}} * (T_{\text{SA}}(X) - T_{\text{EA}}(X))$$

REM Donde AguaEvap es el agua evaporada por la corriente gaseosa

REM El calor transferido de la corriente gaseosa a los alrededores es:

$$Q_{\text{Alrededores}}(X) = Q_{\text{gas}}(X) - Q_{\text{agua}}(X)$$

NEXT X

REM ***** Cálculo de los coeficientes de transferencia *****

REM La expresión para el calor transferido al través de las paredes es.

$$Q_{\text{Alrededores}}(X) = h A (T_s - T)$$

REM Por lo que de la expresión anterior

$$h_{\text{Aparedes}}(X) = (T - T) / Q_{\text{Alrededores}}(X)$$

$$h_{\text{Aagua}}(X) = (T - T) / Q_{\text{agua}}(X)$$

$$Re = Seccion * V * Ro / Nu$$

$$Pr = a$$

REM *****

REM Cálculo de las constantes de velocidad de reacción para

REM la formación de ácido sulfúrico y nítrico

REM así como su neutralización en base a datos experimentales

REM *****

REM Flujo de gases medido en Kg /hr

$$M_{\text{gas}}(1) = 76800 / 24$$

$$M_{\text{gas}}(2) = 58900 / 24$$

$$M_{\text{gas}}(3) = 77200 / 24$$

$$M_{\text{gas}}(4) = 68600 / 24$$

$$M_{\text{gas}}(5) = 63300 / 24$$

$$M_{\text{gas}(6)} = 46100 / 24$$

$$M_{\text{gas}(7)} = 57500 / 24$$

$$M_{\text{gas}(8)} = 26400 / 24$$

$$M_{\text{gas}(9)} = 55500 / 24$$

$$M_{\text{gas}(10)} = 34800 / 24$$

$$M_{\text{gas}(11)} = 50700 / 24$$

Cantidad de cal consumida para llevar la solución a pH neutro

REM

$$M_{\text{cal}(1)} = 6404$$

$$M_{\text{cal}(2)} = 6330$$

$$M_{\text{cal}(3)} = 6184$$

$$M_{\text{cal}(4)} = 7251$$

$$M_{\text{cal}(5)} = 6884 \text{ 12}$$

$$M_{\text{cal}(6)} = 5723 \text{ 12}$$

REM la cantidad de dióxido de azufre retenido por el equipo

REM SO₂ a la salida menos el de la entrada en g/metro cubico

$$DSO_2(1) = 1944 - 23$$

$$DSO_2(2) = 1949 - 53$$

$$DSO_2(3) = 2035 - 41$$

$$DSO_2(4) = 2135 - 59$$

$$DSO_2(5) = 2004 - 405$$

$$DSO_2(6) = 2083 - 57$$

$$DSO_2(7) = 2193 - 62$$

$$DSO_2(8) = 1989 - 389$$

Variables Math Lab (Work space)

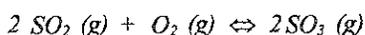
Name	Elements	Bytes	Density	Complex
A	30 by 4	120	960	Full No
At	1 by 1	1	8	Full No
B	30 by 4	120	960	Full No
Con	30 by 1	30	240	Full No
Con2	30 by 1	30	240	Full No
Cp	1 by 1	1	8	Full No
E1	1 by 1	1	8	Full No
Gm	1 by 1	1	8	Full No
H	30 by 3	90	720	Full No
L	1 by 1	1	8	Full No
En	30 by 2	60	480	Full No
P	1 by 1	1	8	Full No
Producto	123 by 1	1	984	Full No
R	1 by 1	1	8	Full No
RT	1 by 1	1	Full	No
SO3	30 by 2	60	Full	No
T	30 by 1	30	Full	No
Z	30 by 1	30	Full	No
aK	1 by 1	1	Full	No
ans	1 by 1	1	Full	No
coef	124 by 3	372	2976	Full No
dist	124 by 1	124	992	Full No
eA	1 by 1	1	8	Full No
eA2	1 by 1	1	8	Full No
h	1 by 1	1	8	Full No
k1	1 by 1	1	8	Full No
k2	1 by 1	1	8	Full No
k3	1 by 1	1	8	Full No
k4	1 by 1	1	8	Full No
l1	1 by 1	1	8	Full No
l2	1 by 1	1	8	Full No
m1	1 by 1	1	8	Full No
n	1 by 1	1	8	Full No
p2	1 by 1	1	8	Full No
pro2	123 by 1	123	984	Full No
proA	123 by 1	123	984	Full No
reac	33 by 4	132	1056	Full No
reac2	33 by 4	132	1056	Full No

Grand total is 1721 elements using 13768 bytes

D LLUVIA ACIDA

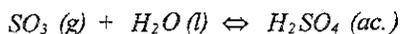
La lluvia ácida tiene un pH inferior al de la lluvia natural (pH=5.6). La lluvia natural disuelve el bióxido de carbono de la atmósfera para dar una solución ligeramente ácida. El pH de la lluvia ácida en el oriente de Norteamérica y en Europa occidental, es aproximadamente de 4, y algunas veces inferior. Esta acidez es principalmente el resultado de la disolución en el agua de lluvia de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno provenientes de las actividades humanas. En la región noreste de Estados Unidos, los componentes de ácidos fuertes en la lluvia ácida son alrededor de 62% ácido sulfúrico, 32% de ácido nítrico y 6% de ácido clorhídrico.

El ácido sulfúrico en la lluvia ácida ha sido asociado a la combustión de combustibles fósiles y a la combustión de minerales sulfurados en la producción de metales. En presencia de partículas de polvo y otras sustancias en el aire contaminado, el bióxido de azufre se



oxida a trióxido de azufre, el cual reacciona con agua para formar ácido sulfúrico.

La constante de equilibrio para D.1 es $K_c = 1.7 \times 10^2$, lo cual indica que para todos



los fines prácticos la reacción D.1 se efectúa casi completamente a la formación de productos. Sin embargo, cuando el azufre se quema en aire o en oxígeno, forma

predominantemente SO_2 y muy poco SO_3 . La oxidación de SO_2 a SO_3 , sencillamente es demasiado lenta para dar una cantidad significativa de producto. Sin embargo, la velocidad de la reacción es apreciable en presencia de un catalizador de platino o de pentóxido de divanadio. La oxidación de SO_2 en presencia de un catalizador es la etapa principal en el proceso de contacto para la producción industrial de ácido sulfúrico, el trióxido de azufre reacciona con agua para formar ácido sulfúrico (En el proceso industrial, el SO_3 se disuelve en H_2SO_4 concentrado , el cual después se diluye.)

La catálisis es útil para la reacción anterior, sin embargo si la reacción tiene una constante de equilibrio excesivamente pequeña, un catalizador es de poca ayuda. Un catalizador no produciría un rendimiento significativo; pues el catalizador solo acelera la reacción hasta alcanzar el equilibrio. La constante de equilibrio se eleva al aumentar la temperatura.

Casi todo el ácido sulfúrico se disocia en los iones H^+ , HSO_4^- y SO_4^{2-} . La primera ionización del H_2SO_4 es completa y la segunda ionización es parcial ($K_{a2} = 1.1 \times 10^{-2}$).

La lluvia ácida es perjudicial para las plantas y los peces (al cambiar el pH del agua de los lagos), y para los materiales estructurales y monumentos también.

EN ALS DE LANGE KRONIEK

OP ZIJN EIDE LOOPT

IST NIETS VOLTOOID