



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
 DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
 INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

SECRETARÍA DE
 EDUCACIÓN PÚBLICA



Celaya, Gto., 2009-ABRIL-02

DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
 Oficio No. 110/2009

Asunto: Aprobación de Impresión Tesis de MAESTRIA

DR. ELEAZAR M. ESCAMILLA SILVA
 JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
 PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de MAESTRIA, titulado:

"MÓDULOS DE USUARIO PARA ASPEN CON MODELOS RIGUROSOS DE REACTORES DE LECHO EMPACADO EN FASE GASEOSA"

El (la) **C. PEDRO ENRIQUE GUTIÉRREZ SALADO**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"60 Años de Excelencia en Educación Tecnológica"

Fdo. Tiscareño

Dr. Fernando Tiscareño Lechuga
 Presidente

Dr. Arturo Jiménez Gutiérrez
 Dr. Arturo Jiménez Gutiérrez
 Secretario

Dr. Richard Vázquez Román
 Dr. Richard Vázquez Román
 Vocal

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
 DIRECCIÓN GENERAL DE
 INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
 DEPTO. DE ING. QUÍMICA
 TECNOLÓGICO DE CELAYA.



c.c.p. Sinodales
 Expediente



Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N A.P. 57 C.P. 38010 Celaya, Gto.
 Conmutador: 01 (461) 611 75 75 Fax: 611 79 79 e-mail: lince@itc.mx
www.itc.mx

MÓDULOS DE USUARIO PARA ASPEN CON MODELOS RIGUROSOS DE REACTORES DE LECHO EMPACADO EN FASE GASEOSA

Por:

Pedro Enrique Gutiérrez Salado

Resumen

Los módulos para reactores tubulares que incluyen los simuladores comerciales actualmente disponibles tienen algunas limitaciones y, para algunos casos particulares, pudieran sólo resultar adecuados para etapas de pre-diseño. Aunque un simulador más riguroso para estos reactores pudiera programarse de manera independiente, desarrollar módulos de usuario conlleva la gran ventaja de permitir analizar las interacciones del reactor con el resto de los equipos y así poder optimizar en base al funcionamiento de toda una planta.

Este trabajo incorpora dos tipos de módulos de usuario para reactores empacados en fase gaseosa y estado estacionario. Primero se presentan tres variantes de un modelo unidimensional con la particularidad de evaluar las velocidades de reacción mediante procedimientos algorítmicos. A diferencia de los modelos unidimensionales disponibles en ASPEN, que únicamente emplean expresiones explícitas para evaluar las velocidades de reacción, las velocidades catalíticas de los módulos desarrollados sí consideran resistencias tanto internas como externas a las transferencias de masa y calor. La diferencia entre estas variantes radica únicamente en la condición frontera en la pared para el balance de energía. En segundo lugar se construyó un módulo bidimensional para un reactor empacado cilíndrico con la limitante de emplear expresiones de velocidad explícitas. Aunque inicialmente se planeaba considerar diferentes condiciones de frontera, la versión final solamente permite considerar constante la temperatura en la pared interna del reactor.

Dirigida por:

Ph.D. Fernando Tiscareño Lecuaga

Dedicatorias

A mi madre.

Lupita Salado Carbajal

Con amor y fortaleza me has guiado en la vida.

A mi abuelo y amigo.

Don Enrique y Adolfo

A mis tíos y primos.

Sol, Cuca, Mechi, Chava, Enrique, Paco, Richie y Sam

A mis carnalillos de Celaya.

David, Edgar, Horacio e Iván

A mi amiga y carnales.

Prisila, Hugo y Rodolfo

A mi novia hermosa.

Melissa

A mis amigos del sureste.

Mayra, Enrique, Raúl, y René

Agradecimientos

A mis amigos y compañeros del postgrado, con los que compartí esta etapa de la vida, tanto en el deporte como en las fiestas y pláticas de todo tipo de temas. Petriz, Juan, Maicol, Pablo, Mike, Erika, Cristian, Julián, Velocireactors y demás compañeros.

A mi asesor Fernando Tiscareño, que fue parte medular de este trabajo al igual que en mi formación académica.

A mis sinodales, Arturo Jiménez y Richart Vázquez, por su aliento y seguimiento de mi trabajo de tesis así como guías en mi carrera académica.

A Miguel Ángel Vaca, siendo parte importante de las bases de este trabajo.

A los profesores del departamento de Ingeniería Química en la trayectoria de mis estudios.

A Claudia, por su gran apoyo y desempeño administrativo.

Contenido

Resumen	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Contenido	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	x
Nomenclatura	xii
1 Introducción	1
2 Antecedentes	4
2.1 Simuladores comerciales.....	4
2.2 Programación de Módulos de Usuario.....	7
2.2.1 Modelos de Usuario en Aspen Plus	7
2.2.2 Generalidades de la escritura de Módulos de Usuario Aspen Plus	8

3 Metodología	10
3.1 Modelo Unidimensional.....	10
3.1.1 Ecuaciones que representan el modelo	11
3.2 Modelo Bidimensional.....	15
3.2.1 Solución del modelo bidimensional.....	15
3.3 Expresión de Velocidad Generalizada tipo LHHW	19
3.3.1 Constante de velocidad	19
3.3.2 Fuerza Motriz	20
3.3.3 Término de Adsorción	20
3.4 Cálculo de propiedades	20
3.5 Correlaciones de parámetros de transporte	22
3.5.1 Conductividad Radial Efectiva:.....	22
3.5.2 Difusividad Radial Efectiva:	24
3.5.3 Coeficiente de transferencia de calor en la pared	25
3.5.4 Coeficiente Global de Transferencia de Calor	25
4 Manual de Usuario	27
4.1 Inicio de la Simulación	27
4.2 Módulos de Usuario.....	29
4.3 Módulo Unidimensional	29
4.3.1 Base Común	30
4.3.2 Transferencia de calor en la chaqueta del Reactor	35
4.3.3 Panel de Control de Simulación	37
4.3.4 Archivos de Salida	38

4.4	Módulo Bidimensional.....	40
4.4.1	Parámetros.....	40
4.4.2	Panel de Control de Simulación.....	43
4.4.3	Archivos de Salida.....	44
4.5	Expresión de Velocidad Generalizada tipo LHHW.....	46
4.6	Manejo de los Módulos de Usuario.....	50
4.6.1	Módulos de Reactores Empacados.....	51
4.6.2	Problemas comunes.....	53
5	Resultados	54
5.1	Módulo 1D para la Epoxidación de Etileno.....	54
5.2	1D_IQITC Oxidación Parcial de Metanol.....	60
5.3	Módulo 2D para la Epoxidación de Etileno.....	65
6	Conclusiones y Recomendaciones	69
	Referencias	71

Lista de figuras

Figura 4.1: Definición de componentes involucrados en la simulación de toda la planta. ..	28
Figura 4.2: Modelos de Usuario Disponibles.	29
Figura 4.3: Introducción de Parámetros en los Módulos de Usuario.	30
Figura 4.4: Resultados abreviados en Panel de Control.	38
Figura 4.5: Panel de Control en la ejecución del Módulo Bidimensional.	44
Figura 4.6: Enlazando librerías al servidor.	53
Figura 5.1: Comparación entre los perfiles axiales de los flujos molares de los reactivos para la epoxidación del etileno.	58
Figura 5.2: Perfiles axiales de las temperaturas global, en la superficie externa y en el centro del catalizador para la epoxidación del etileno con el módulo 1D_IQITC.	58
Figura 5.3: Comparación de los perfiles axiales de temperatura global para la epoxidación del etileno del módulo 1D_IQITC contra ASPEN.	59
Figura 5.4: Comparación entre los perfiles axiales de los flujos molares de CH_3OH y CH_2O para la oxidación parcial del metanol.	63

Figura 5.5: Concentración de CH ₃ OH en el centro y superficie de la partícula y el global en el fluido con módulo 1D_IQITC.....	63
Figura 5.6: Perfiles axiales de las temperaturas global, en la superficie externa y en el centro del catalizador para la oxidación parcial de metanol con el módulo 1D_IQITC....	64
Figura 5.7: Velocidades catalíticas para el modelo 1D_IQITC y Aspen de la oxidación parcial del metanol.....	65
Figura 5.8: Perfil bidimensional de la concentración del oxígeno (mol/m ³) para la epoxidación del etileno del módulo 2D_IQITC.....	66
Figura 5.9: Perfil bidimensional de la temperatura (K) de la mezcla reaccionante para la epoxidación del etileno del módulo 2D_IQITC.....	67
Figura 5.10: Comparación de los perfiles axiales de la temperatura promedio estimada con el módulo 2D_IQITC contra el modelo RPlug de ASPEN.....	68

Lista de tablas

Tabla 2.1: Capacidades de Simuladores en Reactores Tubulares.....	6
Tabla 4.1: Parámetros comunes Módulos Unidimensionales.....	34
Tabla 4.2: Parámetros de transferencia de calor.....	36
Tabla 4.3: Archivos de salida OUT1.....	39
Tabla 4.4: Archivos de salida OUT2.....	39
Tabla 4.5: Parámetros Modelo Bidimensional.....	43
Tabla 4.6: Archivos de salida BIDI_Prom.txt.....	45
Tabla 4.7: Archivos de salida BIDI_compN.txt.....	45
Tabla 4.8: Nomenclatura asociada a los parámetros de la expresión cinética dada por la Ecuación 3.26.....	48
Tabla 4.9: Ejemplo de cinética consistente con módulo de usuario.....	49
Tabla 4.10: Unidades de Parámetros de Cinética del caso de estudio.....	50
Tabla 4.11: Ejemplo de estequiometria consistente con módulo de usuario.....	50

Tabla 4.12: Descripción de archivos desarrollados para los módulos.	52
Tabla 5.1: Parámetros asociados a una partícula de catalizador para la epoxidación de etileno con el módulo 1D_IQITC.	56
Tabla 5.2: Condiciones de operación y datos de diseño para epoxidación de etileno con el módulo 1D_IQITC.	56
Tabla 5.3: Parámetros asociados a una partícula de catalizador para la oxidación parcial de metanol con el módulo 1D_IQITC.	61
Tabla 5.4: Condiciones de operación y datos de diseño de oxidación parcial del metanol a formaldehído.	62

Nomenclatura

Letras griegas

ρ Densidad.

ΔH Calor de reacción.

ε Porosidad.

μ Viscosidad.

Superíndices

B Lecho empacado.

c Enfriamiento/Calentamiento.

f fluido.

g Gas.

i	Componente.
in	entrada.
n	nodo.
P	Partícula.
r	Reacción.
rxn	Reacción.
s	Sólido.
T	Transversal.

Símbolos y variables

A	Área.
a_m	área efectiva y externa por peso de catalizador.
Bi	Número de Biot del tubo.
Bi_f	Número de Biot del fluido/pared.
Bi_s	Número de Biot del sólido/pared.
C_c	Capacidad calorífica del fluido de enfriamiento.
C_i	Concentración del componente i.
C_p	Capacidad calorífica del fluido reaccionante.

D	Diámetro interno de Reactor .
D_{ei}	Difusividad Efectiva de i .
d_p	Diámetro de Partícula.
d_{pv}	Diámetro equivalente volumen de esfera.
D_r	Difusividad Radial Efectiva.
d_t	diámetro de tubo.
D_1	Constante con funcionalidad de Arrhenius.
D_2	Constante con funcionalidad de Arrhenius.
F_i	Flujo de Componente i .
h_m	Coefficiente de transferencia de calor capa límite.
h_c	Coefficiente de transferencia de calor de fluido de enfriamiento.
k_e	Conductividad efectiva de partícula .
k_m	Coefficiente de transferencia de masa capa límite.
k_r	Conductividad Radial Efectiva.
k_{rs}	Conductividad radial asociada a la partícula.
K	Constante de Adsorción con funcionalidad Arrhenius.
Nu_{fs}	Número de Nusselt fluido/sólido.

Nu_{wf}	Número de Nusselt fluido/pared.
P	Presión.
Pe	Número de Peclet.
Pr	Número de Prant.
r	Radio diferencial.
R	Radio de partícula.
r_{pi}	Velocidad catalítica del componente i .
r_{pr}	Velocidad catalítica de r reacción.
r_r	Velocidad intrínseca de r reacción.
T	Temperatura.
U	Coefficiente global de Transferencia de calor.
u_s	Velocidad Superficial.
w	Peso de catalizador.
Y	Funcionalidad de d/dr .
z	Dirección axial.

Capítulo 1

Introducción

Los reactores de lecho empacado han sido una de las aplicaciones de Ingeniería Química más importantes. En 1831 se tuvo la primera aplicación comercial en la producción de trióxido de azufre en un soporte de platino, con la ventaja de que no se consumía el catalizador y sin tener que separarlo en etapas posteriores.

La configuración general de estos reactores consiste en distribuir partículas de catalizador en un recipiente regularmente cilíndrico, donde la longitud es un factor enfocado a la calidad de producto y el diámetro está asociado a la capacidad de producción. La mezcla reaccionante se introduce en uno de los extremos con el fin de ponerla en contacto con el catalizador donde se lleva a cabo la mayor parte de la reacción. Los reactivos son transportados hacia la superficie del catalizador y, consecutivamente, a través de los poros en donde se lleva a cabo el fenómeno de adsorción previo a la transformación química sobre los sitios activos del sólido. Posteriormente debe ocurrir la desorción de productos y su salida a la corriente principal del fluido. Este proceso es acompañado regularmente de consumo o liberación de calor, siendo un factor muy importante en el diseño del equipo cumplir con las necesidades de enfriamiento o calentamiento según sea el caso. La mezcla reactiva puede ser líquida o gaseosa siendo esta última la de mayor uso.

Algunos ejemplos de gran importancia en escala industrial son la síntesis del amoníaco, la oxidación parcial del etileno, reformación de gas natural y dehidrogenación de etilbenzeno.

Los modelos más comúnmente utilizados de reactores de lecho empacado consideran una o dos dimensiones para obtener los perfiles de concentración y temperatura. Estos pueden considerar tanto resistencias de masa y calor en la partícula como en la capa límite que rodea a la superficie externa del catalizador, aumentando la complejidad en la solución del modelo. El reactor puede operarse de manera isotérmica, adiabática o con transferencia de calor a lo largo del reactor, ya sea con flujo concurrente o a contracorriente.

Los simuladores comerciales hoy en día constituyen la herramienta de mayor uso para el análisis y diseño de los procesos químicos. Estos paquetes incluyen poderosos módulos para predecir propiedades de mezcla, parámetros de transporte y modelos para los equipos más empleados como columnas de destilación, cambiadores de calor, separadores flash, bombas, torres de adsorción y una variedad de equipos más especializados. En lo referente a reactores incluyen varios módulos que van desde reactores de conversión o equilibrio hasta reactores tubulares o de tanque agitado. Sin embargo, un común denominador de los reactores tubulares es que todos son modelos unidimensionales que requieren de expresiones explícitas para evaluar las velocidades de reacción.

Existen sistemas de reacción que necesitan de modelos más rigurosos, como bidimensionales con procedimientos algorítmicos para evaluar velocidades con resistencias internas y externas. Si bien el usuario puede optar programar y desarrollar simuladores independientes, es claro que resulta más atractivo desarrollar módulos de usuario para que estos modelos rigurosos puedan incorporarse dentro de un diagrama de flujo que realice cálculos de toda la planta. Es decir, permitir de manera automática la entrada de datos de los equipos precedentes y la transferencia de los resultados a equipos posteriores. La incorporación de estos módulos es más atractiva cuando el diagrama de flujo tiene recirculaciones.

El objetivo de este trabajo es generar módulos de usuario que funcionen dentro del simulador Aspen Plus y con esto tomar ventaja de su base de datos de componentes y

propiedades. A diferencia de sus módulos, aquí los modelos de reactores consideran resistencias internas y externas de masa y calor al evaluar las velocidades de reacción para el modelo unidimensional. Además, se desarrolló un módulo bidimensional que permita tomar en cuenta los perfiles radiales de concentración y temperatura.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera. El Capítulo 2 hace reseña de los principales simuladores comerciales y de los modelos de reactores que incluyen. Los modelos de reactores a emplear en este trabajo, las generalidades de los módulos de usuario y la cinética generalizada empleada se describen en el Capítulo 3. Puesto que se planea hacer disponibles estos módulos en la red, el Manual de Usuario es componente importante para su difusión y se incluye dentro del Capítulo 4. El Capítulo 5 muestra los resultados para dos casos estudio. Finalmente, el Capítulo 6 resume las conclusiones y acota algunas recomendaciones para mejorar la aplicabilidad de nuestros módulos.

Capítulo 2

Antecedentes

La Sección 2.1 presenta una introducción a la simulación de procesos y se abordan algunos simuladores comerciales discutiendo particularmente sus ventajas y desventajas respecto a la simulación de reactores de lecho empacado. La Sección 2.2 describe requerimientos y convenciones para la generación de módulos de usuario dentro de Aspen Plus.

2.1 Simuladores comerciales

Los procesos industriales son aquellos en los que se usa un proceso continuo o por lotes para obtener productos intermedios o finales de consumo. El software de simulación de diagrama de flujo utiliza variables no-lineales modelando matemáticamente un proceso y, con esto, se crea una planta virtual en una PC. El diagrama de flujo con las propiedades adecuadas predice con precisión un sistema o unidad de proceso en Ingeniería Química.

La simulación es una poderosa herramienta para mejorar el diseño de ingeniería, reducir la inversión de capital, reducir costos u optimizar niveles de producción. La simulación en estado estacionario representa la operación continua sin perturbaciones mientras que la simulación dinámica permite medir el efecto del cambio de variables con el

tiempo. Esta última es útil para analizar estrategias de arranques, paros y cambios en el proceso. En este trabajo solamente se considera simulación en estado estacionario.

Los módulos de reactores de lecho empacado en los simuladores aún representan limitantes importantes. En general requieren expresiones explícitas para evaluar las velocidades de reacción sin considerar los efectos de masa y calor en la partícula y su alrededor; estos efectos para algunos casos pueden ocasionar importantes desviaciones en las predicciones de los resultados a la salida del reactor. Otra limitante es que sólo consideran modelos unidimensionales.

En general los simuladores como Aspen Plus, HYSYS y ChemCad emplean el modelo de flujo tapón homogéneo o, para reactores catalíticos, pseudo-homogéneo.

Características:

- Modelo 1D, flujo tapón
- Configuración opcional de varios tubos
- Intercambio de calor integrado

Limitantes:

- No cuentan con Modelos 2D
- No consideran Resistencias internas y externas intrapartícula

La parte cinética permite cierta flexibilidad con estructuras explícitas que el usuario puede manipular fácilmente, como lo son la ley de potencia y LHHW. En la Tabla 2.1 se muestran las capacidades entre distintos simuladores disponibles comerciales.

Tabla 2.1: Capacidades de Simuladores en Reactores Tubulares

Simulador	Modelo Reactor	Expresión Cinética	Caída de Presión	Transferencia de Calor
AspenPlus	Reactor Flujo Tapón, 1D	Ley de Potencia LHHW Subrutina de Usuario	Especificación Subrutina de Usuario	Isotérmico, Adiabático, Arreglo concurrente y contracorriente. Subrutina de Usuario
HYSYS	Reactor Flujo Tapón, 1D	Ley de Potencia LHHW	Especificación Ecuación de Ergun	Isotérmico, Adiabático, Arreglo concurrente y contracorriente. Subrutina de Usuario
ChemCad	Reactor Flujo Tapón, 1D	LHHW Subrutina de Usuario	Especificación	Isotérmico, Adiabático, Arreglo concurrente y contracorriente. Subrutina de Usuario

Las subrutinas de usuario son una opción similar a las de los módulos de usuario en cuanto a que tienen que ser programadas e incorporadas a los modelos de reactores existentes; sin embargo, son de uso limitado a un modelo de reactor en especial. Para el caso de los modelos unidimensionales las ecuaciones de diseño son relativamente sencillas y el esfuerzo radica en la evaluación de las velocidades puntuales de reacción con procedimientos algorítmicos. Aunado a esto, el planteamiento abarca un modelo bidimensional del cual se carece en los simuladores, por lo que se descartó la utilidad de estas subrutinas para los alcances de este trabajo.

2.2 Programación de Módulos de Usuario

En la sección anterior se comentó que los módulos para los reactores empacados disponibles dentro de los simuladores son básicos, adecuados en general para análisis generales y pre-diseños; sin embargo, si el proceso requiere de modelos más rigurosos es necesario programarlos dentro de Módulos de Usuario.

Los simuladores comerciales como Aspen Plus, ChemCad y HYSYS permiten la interacción de sus paquetes con programas escritos en Fortran o en C. No es suficiente con tener un código lógicamente correcto sino que también es necesario aprender las convenciones y protocolos para que el módulo de usuario acceda los datos de la corriente de alimentación y a su vez pueda regresar los resultados de la corriente de salida al simulador. Para los alcances de este trabajo también se requiere interactuar con el paquete de propiedades haciendo enlaces con el simulador durante cada paso de integración de las ecuaciones de diseño.

2.2.1 Modelos de Usuario en Aspen Plus

Los módulos de usuario consisten en una o más subrutinas de Fortran escritas por el usuario para extender las capacidades del simulador. Dentro de los tipos de módulos o modelos de usuario que se permite incorporar están los siguientes:

- Unidades de operación;
- Propiedades físicas para cálculos globales de propiedades, locales o algoritmos en algunos de los parámetros existentes;
- Escalamiento y costos;
- Propiedades especiales de corrientes;
- Reportes de corrientes; e
- Interacción con los modelos de Aspen Plus.

De este último, alguno de los cálculos que pueden ser realizados son:

- Velocidades de reacción;
- Coeficientes de Transferencia de calor;
- Caídas de presión; y
- Coeficientes de distribución líquido-líquido.

Los modelos de usuario de Fortran a su vez pueden llamar:

- Rutinas de Aspen Plus para flash y cálculo de propiedades físicas; y
- Manejador de errores de Aspen Plus para reportar errores en el cálculo.

2.2.2 Generalidades de la escritura de Módulos de Usuario Aspen Plus

El sistema operativo manejado fue Windows XP, y las versiones probadas del simulador fueron Aspen Plus 2004 y 2006. Se requiere conocimientos básicos del simulador para su uso, como lo es la definición de una simulación y el diagrama de flujo.

Reglas y Convenciones

Nombres de Archivo: Cualquier nombre que inicie con al menos una letra, no tenga caracteres especiales y que tenga terminación de extensión “.f”.

Nombres de Subrutinas: Los nombres de las propiedades físicas y modelos de Aspen Plus son dictados por el simulador. Los nombres de los Modelos de Usuario de Fortran no deben contener más de 6 caracteres.

Doble Precisión: Todas las variables reales deben de ser declaradas como *double precision* (*REAL*8*). Incluir *implicit real*8 (A-H, O-Z)* en las subrutinas de usuario.

Aspen Plus Common Blocks: Los bloques comunes son definidos en los archivos de trabajo. Para referenciar cualquier variable de un bloque común se debe incluir la sintaxis de ‘C’. Por ejemplo, para incluir *common DMS_GLOBAL*:

Empezando en la primera columna: #include "dms_global.cmn"

Ninguna subrutina de usuario debe modificar el valor de alguna variable de un bloque común.

Dummy Dimensions: Si en la lista de argumentos de la subrutina muestra como dimensión (1), se debe de declarar dicha variable como un arreglo con una dimensión redundante de 1.

Extensiones de fortran: Se puede realizar extensiones que puedan ser soportadas por el compilador con la excepción de que no exceda seis caracteres. Sin embargo, el uso de extensiones de Fortran puede causar problemas cuando se quiere transportar a otras plataformas.

Unidades: Todas las variables en la lista de *argumentos* están en unidades del SI a menos que la descripción de la variable indique lo contrario.

Enlace Dinámico de Archivos

Aspen Plus carga y ejecuta los modelos de usuario Fortran durante la corrida. Esto permite no enlazar versiones especiales en el motor de la simulación. Durante dicho enlace se escriben mensajes en el archivo *runid.ld*. Este archivo contiene información de los objetos usados y es útil para diagnosticar problemas durante este paso.

Compilación de los Modelos de Usuario Fortran

Antes de realizar alguna corrida en Aspen Plus se debe utilizar el compilador *aspcomp* como sigue:

```
aspcomp *.f
```

Los detalles de las rutas y conveniencia en el manejo de estas herramientas se encuentran detalladas en el documento incluido en el soporte del simulador Aspen Plus (2004c).

Capítulo 3

Metodología

Este capítulo detalla aspectos asociados a los módulos programados. La Sección 3.1 resume las suposiciones adoptadas para desarrollar un modelo unidimensional. La Sección 3.2 concierne a aquellas empleadas en el modelo bidimensional. En la Sección 3.3 se describe una función generalizada para cinéticas intrínsecas para el módulo unidimensional y catalíticas para el bidimensional. Se optó por expresiones que incluyeran términos de adsorción del tipo Langmuir-Hinshelwood o Hougen-Watson (LHHW). En la Sección 3.4 se describe la incorporación de la evaluación de propiedades en los módulos. Finalmente, la Sección 3.5 presenta las correlaciones utilizadas para los parámetros de transporte.

3.1 Modelo Unidimensional

Este modelo considera perfiles axiales de concentración y temperatura en fase gaseosa. Es el modelo de uso más extendido para representar reactores de lecho fijo a gran escala. En general es apropiado para operación adiabática o cuando la relación diámetro-longitud de reactor es relativamente pequeña.

Suposiciones:

- Perfil plano de velocidad en la dirección radial, es decir, flujo tapón; sin embargo, axialmente la velocidad superficial sí puede variar dependiendo de los cambios en la temperatura, presión y flujo molar total;
- Perfil axial de temperatura (en el caso de transferencia de calor se puede considerar una capa límite, pero en la dirección radial la temperatura es constante justo fuera de esta capa límite); y
- Estado estacionario.

3.1.1 Ecuaciones que representan el modelo

Ecuaciones globales de Masa y Energía

Para el balance de materia tenemos cuando menos una ecuación diferencial por cada *reacción independiente*.

$$\frac{dF_i}{dw} = r_{P_i} \quad (3.1)$$

con las correspondientes condiciones iniciales:

$$[F_i]_{w=0} = F_{i0} \quad (3.2)$$

Se optó por resolver una ecuación diferencial por cada componente que participa en la o las expresiones cinéticas, de lo contrario por cada reacción se debe seleccionar un componente independiente y el resto se obtienen mediante las relaciones lineales que surgen de la estequiometría.

Para el balance de energía del lado de la cama de reacción se tiene:

$$\frac{dT}{dw} = \frac{\frac{4}{D} \rho_B^{-1} U (T_C - T) - \sum_{r=1}^{n_{rxn}} \Delta H_r r_{P_r}}{F_T \bar{C}_P} \quad (3.3)$$

con la condición inicial:

$$[T]_{w=0} = T_{in} \quad (3.4)$$

En caso de intercambio de calor, se agrega una ecuación diferencial por cada cámara de reacción:

$$\frac{dT_C}{dw} = \begin{cases} -\frac{\frac{4}{D}\rho_B^{-1}U(T_C - T)}{F_C C_{PC}} & \text{operación concurrente} \quad \text{C.F. } [T_C]_{w=0} = T_{Cin} \\ +\frac{\frac{4}{D}\rho_B^{-1}U(T_C - T)}{F_C C_{PC}} & \text{operación contracorriente} \quad \text{C.F. } [T_C]_{w=W} = T_{Cin} \end{cases} \quad (3.5)$$

La operación contracorriente presenta un problema de condiciones de frontera que será tratado con método de disparo. El enfriamiento o calentamiento se hace por la sección anular mientras que la cámara interna es la de reacción. La geometría del lado de la coraza en realidad no se especifica con detalle, lo importante es el área de transferencia y la velocidad sobre ésta de corte.

La caída de presión está dada por la Ecuación Ergun (Froment y Bischoff, 1979):

$$\frac{dP}{dw} = -\frac{1}{A_T \rho_B} \frac{u_s^2 \rho}{d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B^3} \right) \left[150 \frac{1 - \varepsilon_B}{\left(\frac{d_p u_s \rho}{\mu} \right)} + 1.75 \right] \quad (3.6)$$

Además, existe la opción de dar una caída de presión total del lecho. Esta caída es literal y la especifica el usuario.

Evaluación de las velocidades puntuales de reacción

La evaluación de las velocidades de reacción se realiza mediante procedimientos algorítmicos. Esta es la principal diferencia con los módulos actualmente disponibles dentro de los simuladores. En el módulo desarrollado, la evaluación de las velocidades de

reacción considera tanto las resistencias internas y externas de la transferencia de masa como las correspondientes a la transferencia de calor. Las expresiones de velocidad intrínsecas serán referidas cuando los fenómenos de transporte asociados a la partícula no sean considerados o puedan ser despreciables.

En el balance de masa intrapartícula considerando una forma esférica del catalizador tenemos:

$$\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_i}{dr} + \frac{\rho_p}{De_i} r_i = 0 \quad (3.7)$$

Para el balance de energía:

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{\rho_p}{ke} \sum_{r=1}^{n_{mn}} \Delta H_r r_r = 0 \quad (3.8)$$

Para resolver este sistema de ecuaciones diferenciales se dividen las ecuaciones diferenciales de segundo orden en primer orden. Para el caso de la indeterminación del balance diferencial de masa y energía en el centro de la partícula se trata con la regla de L'Hôpital.

$$\frac{dC_i}{dr} = Y_i \quad (3.9)$$

$$\frac{dY_i}{dr} = \begin{cases} -\frac{1}{3} \frac{\rho_p}{De_i} r_i & r = 0 \\ -\frac{2}{r} Y_i - \frac{1}{3} \frac{\rho_p}{De_i} r_i & r > 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

$$\frac{dT}{dr} = Y_T \quad (3.11)$$

$$\frac{dY_T}{dr} = \begin{cases} \frac{\rho_p}{ke} \sum_{r=1}^{n_{rm}} \Delta H_r r_r & r = 0 \\ -\frac{2}{r} Y_T + \frac{\rho_p}{ke} \sum_{r=1}^{n_{rm}} \Delta H_r r_r & r > 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

Las ecuaciones diferenciales anteriores con condiciones en dos fronteras deben resolverse simultáneamente con las ecuaciones algebraicas que representan las resistencias externas del catalizador:

$$r_{p_i} = (k_m a_m)_i (C_{is} - C_{ig}) \quad (3.13)$$

$$h_m \cdot a_m (T_s - T_g) = -\sum_{r=1}^{n_{rm}} \Delta H_r r_{p_r} \quad (3.14)$$

Para obtener la velocidad catalítica integramos la velocidad intrínseca:

$$\frac{dr_{p_r}}{dr} = \frac{3r^2}{R^3} r_r(C, T) \quad (3.15)$$

La integración de las velocidades de reacción requiere del valor de las concentraciones y temperaturas en el centro de la partícula y al mismo tiempo tomar en cuenta la capa límite entre la superficie del catalizador y el fluido. La estrategia de solución involucra con ello un método de disparo para conocer las condiciones iniciales del sistema de ecuaciones diferenciales de la partícula que a su vez tenga convergencia en la superficie con las ecuaciones algebraicas de las resistencias de masa y calor externas (Tiscareño, 2008).

3.2 Modelo Bidimensional

Existen varias formas de plantear un modelo bidimensional por lo que se tienen que tomar decisiones respecto a las consideraciones al realizarlo. Para el caso del módulo planteando las expresiones de velocidad son catalíticas globales y explícita. Se realiza un balance diferencial de masa en donde se desprecia la dispersión axial y se supone flujo tapón. Con lo anterior se hace dominante al término convectivo. Es importante tener claro que aquí flujo tapón se refiere únicamente a la velocidad superficial.

$$D_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u_s C_i) + \rho_B r_{pi} = 0 \quad (3.16)$$

En este caso consideramos que la velocidad es la misma en dirección radial en cada punto axial pero con perfiles de masa, en donde podemos considerar que si la relación de diámetro de partícula y diámetro de tubo es mucho menor que uno las velocidades en las paredes no tendrán efectos notorios en el perfil de velocidad radial. Los cambios en la concentración en dirección radial se da mediante D_r , que es el factor de dispersión radial independiente de la posición.

Para el balance de energía suponiendo lo similar tenemos:

$$k_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) - (u_s \rho) C_p \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_B \sum_{r=1}^{n_{reac}} r_{pr} \Delta H_r = 0 \quad (3.17)$$

En donde el perfil de temperatura en dirección radial se da por el factor de conductividad radial k_r .

3.2.1 Solución del modelo bidimensional

Para este caso se usa el método de líneas para la resolución del sistema de ecuaciones parciales, en donde se discretiza en dirección radial por medio de nodos (Tiscareño, 2008). Con esto aumenta considerablemente el número de ecuaciones diferenciales ordinarias. No es la intención de este trabajo realizar una optimización del tiempo de cómputo en la

solución del modelo o de la estabilidad del mismo, contrario a lo que es tomar en consideración los efectos de las variaciones de concentraciones y temperaturas en las propiedades físicas y las ecuaciones de estado.

Para la discretización se toman nodos equidistantes donde $n=0$ corresponde al centro del tubo y $n=R$ corresponde a la pared interna del tubo. Para la primera derivada en el centro por simetría tenemos:

$$\left[\frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{n=0,z} = 0, \quad \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{n=0,z} = 0$$

Para los nodos $1 \leq n \leq N-1$ y utilizando derivadas hacia adelante:

$$\left[\frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{n=n,z} \simeq \left[\frac{C_{i(n+1)} - C_{in}}{\Delta r} \right]_z$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{n=n,z} \simeq \left[\frac{T_{(n+1)} - T_n}{\Delta r} \right]_z$$

Para el nodo N, pared del tubo, al considerar impermeable para la transferencia de masa:

$$\left[\frac{\partial C_i}{\partial r} \right]_{n=N,z} = 0$$

Para el balance de energía dependerá de la operación:

$$\left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{n=N,z} = \begin{cases} \text{No se requiere} & \text{si } T_N \text{ es constante} \\ 0 & \text{operación adiabática} \\ \frac{h_c(T_c - T_N)}{k_r} & \text{si existe transferencia de calor} \end{cases}$$

Para la estimar las segundas derivadas se considera aproximaciones centrales:

Para $n=0$, se utiliza por la indeterminación la regla de L'Hôpital quedando:

$$\left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right]_{n=0,z} \approx \frac{2C_{i1} - 2C_{i0}}{(\Delta r)^2}$$

$$\left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right]_{n=0,z} \approx \frac{2T_1 - 2T_0}{(\Delta r)^2}$$

Para los nodos $1 \leq n \leq N - 1$

$$\left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right]_{n=n,z} \approx \frac{C_{i(n+1)} - 2C_{in} + C_{i(n-1)}}{(\Delta r)^2}$$

$$\left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right]_{n=n,z} \approx \frac{T_{(n+1)} - 2T_n + T_{(n-1)}}{(\Delta r)^2}$$

Para la pared interna del tubo, $n=N$:

$$\left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} \right]_{n=N,z} \approx \frac{-2C_{iN} + 2C_{i(N-1)}}{(\Delta r)^2}$$

$$\left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right]_{n=N,z} = \begin{cases} \text{No se requiere si } T_N \text{ es constante} \\ \frac{2T_{(N-1)} - 2T_N}{(\Delta r)^2} & \text{operación adiabática} \\ \text{No se requiere si existe transferencia de calor} \end{cases}$$

El Balance de Masa para gases discretizado queda así:

$$\frac{d(u_s C_{i0})}{dz} = D_r \frac{4C_{i1} - 4C_{i0}}{(\Delta r)^2} + \rho_B r_{Pi} \quad (3.18)$$

$$\frac{d(u_s C_{in})}{dz} = D_r \left(\frac{C_{i(n+1)} - C_{in}}{n \times (\Delta r)^2} + \frac{C_{i(n+1)} - 2C_{in} + C_{i(n-1)}}{(\Delta r)^2} \right) + \rho_B r_{Pi} \quad (3.19)$$

$$\frac{d(u_S C_{iN})}{dz} = D_r \frac{-2C_{iN} + 2C_{i(N-1)}}{(\Delta r)^2} + \rho_B r_{Pi} \quad (3.20)$$

En la parte de energía:

$$\frac{dT_0}{dz} = \frac{1}{\sum u_S C_{i0} C_{Pi}} \left[k_r \frac{4T_1 - 4T_0}{(\Delta r)^2} - \rho_B \sum_{r=1}^{n_{\text{ext}}} r_{Pr} \Delta H_r \right] \quad (3.21)$$

$$\frac{dT_n}{dz} = \frac{1}{\sum u_S C_{in} C_{Pi}} \left[k_r \left(\frac{T_{(n+1)} - T_n}{n \times (\Delta r)^2} + \frac{T_{(n+1)} - 2T_n + T_{(n-1)}}{(\Delta r)^2} \right) - \rho_B \sum_{r=1}^{n_{\text{ext}}} r_{Pr} \Delta H_r \right] \quad (3.22)$$

$$\frac{dT_n}{dz} = \frac{1}{\sum u_S C_{in} C_{Pi}} \left[k_r \left(\frac{T_{(n+1)} - T_n}{n \times (\Delta r)^2} + \frac{T_{(n+1)} - 2T_n + T_{(n-1)}}{(\Delta r)^2} \right) - \rho_B \sum_{r=1}^{n_{\text{ext}}} r_{Pr} \Delta H_r \right] \quad (3.23)$$

$$\frac{dT_N}{dr} = \begin{cases} 0 & \text{si } T_N \text{ es constante} \\ \frac{1}{\sum u_S C_{iN} C_{Pi}} \left[k_r \frac{2T_{(N-1)} - 2T_N}{(\Delta r)^2} - \rho_B \sum_{r=1}^{n_{\text{ext}}} r_{Pr} \Delta H_r \right] & \text{operación adiabática} \\ \frac{T_{N-1} + \frac{h_C \Delta r}{k_r} T_C}{1 + \frac{h_C \Delta r}{k_r}} & \text{si existe transferencia de calor} \end{cases} \quad (3.24)$$

3.3 Expresión de Velocidad Generalizada tipo LHHW

Para las cinéticas intrínsecas se adoptó un modelo generalizado de las cinéticas LHHW. Esta funcionalidad tiene suficiente flexibilidad para poder adoptarse y representar la mayoría de las expresiones cinéticas.

Las expresiones cinéticas pudieran no ser consistentes con la termodinámica desde un punto de vista práctico, ya que éstas se derivan de ajustes de parámetros. Si se derivan de un desarrollo teórico partiendo de un mecanismo de reacción, las expresiones de velocidad deben resultar consistentes con la termodinámica. Una expresión se comprueba si es consistente al igualarla a cero y lograr obtener una relación proporcional a la ley de acción de masas. Si la operación del reactor se aproxima al equilibrio químico es crítico que la expresión de velocidad sea consistente con la termodinámica.

Conceptualmente, una expresión cinética de LHHW tiene los siguientes términos:

$$r = \frac{(\text{Constante de Velocidad})(\text{Fuerza Motriz Neta})}{(\text{Término de adsorción})^n} \quad (3.25)$$

Con la finalidad de tener suficiente flexibilidad para poder representar otras cinéticas se adoptó la siguiente funcionalidad general:

$$r_r(P, T) = \frac{(k_r) \left(D_{1r} \prod_i^{n_{mck}} P_i^{v_{D_{1r}}} - D_{2r} \prod_i^{n_{mck}} P_i^{v_{D_{2r}}} \right)}{\left[\sum_i^{n_{a_r}} K_{r_{msi}} \left(\prod_i^{n_{mck}} P_i^{v_{s_{msi}}} \right) \right]^{n_r}} \quad (3.26)$$

donde k_r, D_{1r}, D_{2r} y $K_{r_{msi}}$ tienen funcionalidades tipo Arrhenius. Las consideraciones implicadas se explican a continuación.

3.3.1 Constante de velocidad

Las constantes de velocidad se evalúan con la expresión de Arrhenius, sus parámetros son el factor de frecuencia y la energía de activación. El factor de frecuencia representa el choque de las moléculas de los reactivos y por ello entre mayor sea, mayor será la constante

de velocidad. La energía de activación representa la resistencia para formar nuevos enlaces químicos. *'A mayor energía de activación menor la constante de velocidad'*.

3.3.2 Fuerza Motriz

El término de fuerza motriz es representado por las presiones parciales de los componentes que participan en la cinética, estas presiones están en *bares*. Se tienen dos constantes de ajuste, sabemos que siendo consistentes con las cinéticas tipo LHHW, estas constantes estarían asociadas a la de equilibrio y que su acomodo en la expresión podría ser diferente. Sin embargo, para fines prácticos estas constantes suelen reducirse a constantes de ajuste o inclusive pueden ser absorbidas por el término cinético. Las constantes de equilibrio se escriben con la funcionalidad que aparenta ser de tipo Arrhenius pero en realidad se trata de la ecuación de van't Hoff suponiendo que el calor de reacción es constante. Las unidades tendrán que ser consistentes con la expresión global de reacción.

3.3.3 Término de Adsorción

Este término está asociado a la ocupación de los sitios activos y depende de constantes de adsorción y las presiones parciales. En general, su funcionalidad consiste en un número uno más los términos de adsorción, para el caso de la expresión adoptada este valor de la unidad se tiene que manipular por medio de las constantes y presiones parciales. Las constantes de Adsorción tienen una funcionalidad exponencial con la temperatura tipo Arrhenius donde se involucra el calor de adsorción.

3.4 Cálculo de propiedades

La evaluación de las propiedades puntuales del fluido y de los parámetros de transporte es parte del desarrollo de los módulos, siendo éstas las que representan el fluido con respecto a la composición, presión y temperatura. Al igual que los módulos del simulador las propiedades del fluido son evaluadas en cada paso de integración de las ecuaciones de

diseño. Si bien para algunos sistemas la desviación de la ecuación del gas ideal puede ser despreciable no es una condición aceptable para todos ellos y como parte de la generalidad que se busca en los módulos es imprescindible tener diversidad de propiedades físicas disponibles en Aspen Plus.

No es propósito de este trabajo cuestionar o probar las correlaciones, ecuaciones y datos que para cada una de las propiedades de estado usa el simulador. Dado su extendido uso académico e industrial puede considerarse como suficientemente robusto para manipular propiedades o para incorporar modificaciones del usuario que satisfacen los requerimientos de simulación de procesos.

El factor de compresibilidad se utiliza para soportar en las ecuaciones del modelo las diferentes propiedades que ofrece AspenPlus. Estas propiedades son calculadas a través de composiciones, presión y temperatura. Conocido como la corrección para representar gases reales está definido como:

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (3.27)$$

En donde para los modelos es función de la composición, temperatura y presión:

$$z(y_{1...n}, T, P)$$

Los modelos de propiedades físicas de Aspen son obtenidos a través de subrutinas dentro del modelo de usuario desarrollado, los argumentos requeridos son variables de estado (temperatura, presión y composición), códigos indicadores de las propiedades requeridas y los estados de referencia a utilizar.

Los detalles de su definición y variantes se encuentran en los manuales de AspenPlus que incluyen las versiones más básicas del simulador (Aspen Plus, 2004a).

3.5 Correlaciones de parámetros de transporte

Una parte fundamental en los modelos de reactores son los parámetros que se utilizan pues deben de ser confiables. Los módulos de usuario desarrollados en el presente trabajo ofrecen la posibilidad tanto de calcular por medio del monitor de propiedades de Aspen Plus y algunas correlaciones éstos parámetros como de ser especificados por el usuario. A continuación se detallan las correlaciones usadas para el cálculo de parámetros de los modelos (Lordanidis, 2002).

3.5.1 Conductividad Radial Efectiva:

- **Bauer and Schlunder (1978)**

$$\frac{k_r}{k_f} = \frac{k_{convección}}{k_f} + \frac{k_{conducción, radiación}}{k_f}$$

$$\frac{k_{convección}}{k_f} = \frac{\rho u_s c_p}{k_f} \frac{X_F}{8 \left[2 - \left(1 - 2d_{pv} / d_t \right)^2 \right]}$$

$$\frac{k_{conducción, radiación}}{k_f} = \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon} \right) \left(1 + \varepsilon \frac{k_{radiación}}{k_f} \right) + \sqrt{1 - \varepsilon} \left(\frac{k_{rs}}{k_f} \right)$$

$$\frac{k_{radiación}}{k_f} = 2.27 \cdot 10^{-7} \frac{e}{2 - e} T^3 \frac{d_{pv}}{k_f}$$

$$\frac{k_{rs}}{k_f} = \frac{2}{N} \left[\frac{B(k_s + k_r - 1)}{N^2 k_s} \ln \left(\frac{k_s + k_r}{B} \right) + \frac{B+1}{2B} (k_r - B) - \frac{B-1}{N} \right]$$

$$N = \frac{k_s + k_r - B}{k_s}, \quad B = C \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{10/9}$$

$$k_s = \frac{k_{\text{sólido}}}{k_{\text{fluido}}}, \quad k_r = \frac{k_{\text{radiación}}}{k_f}, \quad X_F = Fd_{pv}, \quad e = \text{emisividad}$$

$F = 1.15$ para partículas esféricas, $C = 1.15$ para partículas esféricas

Para el caso del modelo de usuario se desprecia la conducción y radiación. Esta consideración dependerá de la naturaleza de cada sistema, para incluir estos efectos dentro del parámetro de conductividad se tendrá que realizar la modificación en el programa correspondiente.

- **Dixon and Cresswell (1979) and Dixon (1988)**

$$\frac{1}{Pe_{er}} = \frac{1}{Pe_{jf}} + \frac{k_{rs}/k_f}{Re Pr} \left[\frac{Bi_f + 4}{Bi_f} \right] \left[\frac{8}{N_s} + \frac{Bi_s + 4}{Bi_s} \right]^{-1}, \quad Re > 50$$

$$\frac{1}{Pe_{er}} = \frac{1}{Pe_{jf}(\infty)} + \frac{0.74\varepsilon}{Re Pr}$$

$$Pe_{jf}(\infty) = 12 \text{ para esferas}$$

$$\frac{k_{rs}}{k_f} = \sqrt{1-\varepsilon} \frac{2}{M} \left[\frac{B(k_s-1)}{M^2 k_s} \ln\left(\frac{k_s}{B}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{M} \right]$$

$$M = \frac{k_f - B}{k_s}$$

$$k_s = \frac{k_{\text{sólido}}}{k_{\text{fluido}}}, \quad B = C \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{10.9}$$

$$Bi_f = Nu_{wf} \left(d_t / 2d_{pv} \right) \left(Pe_{jf} / (Re Pr) \right)$$

$$Nu_{fs} = 2.0 + 1.1 Pr^{1/3} Re^{0.6}$$

$$Nu_{wf} = 0.523 \left(1 - d_{pv} / d_t \right) Pr^{0.33} Re^{0.738}$$

$$Bi_s = 2.41 + 0.156 \left(d_t / d_{pv} - 1 \right)^2 \text{ para esferas}$$

$$\beta_s = \frac{k_{rs} / k_{fluido}}{8 + \frac{Bi_s + 4}{Bi_s}}, \beta_s = \frac{Re Pr / Pe_{if}}{8 + \frac{Bi_f + 4}{Bi_f}}$$

$$N_s = \frac{0.251(1-\varepsilon) \frac{A_p d_t^2}{V_p d_{pv}}}{\frac{k_{rs}}{k_f} \left[\frac{1}{Nu_{fs}} + \frac{1}{\beta} \frac{k_f}{k_{sólido}} \right]}, \quad N_F = \frac{0.251(1-\varepsilon) \frac{A_p d_t^2}{V_p d_{pv}}}{\frac{Re Pr}{Pe_{if}} \left[\frac{1}{Nu_{fs}} + \frac{1}{\beta} \frac{k_f}{k_{sólido}} \right]}$$

$$\beta = 10 \text{ para esferas,}$$

$$C = 1.25 \text{ para esferas}$$

3.5.2 Difusividad Radial Efectiva:

- **Bauer and Schlunder (1978)**

$$D_{er} = \frac{u_s X_F}{8 \left[2 - \left(1 - 2d_{pv} / d_t \right)^2 \right]}$$

$$X_F = F d_{pv}, \quad F = 1.15 \text{ para partículas esféricas}$$

- **Rase, H.F. (1990)**

$$d_{pa} / d_t > 0.1, \quad \frac{\varepsilon D_{er}}{u_s d_{pa}} = \frac{1}{m} + \frac{0.38}{Re}$$

$$d_{pa} / d_t > 0.1, \quad D_{er} = D_{er} / \left[1 + 19.4 \left(\frac{d_{pa}}{d_t} \right)^2 \right]$$

$$m = \begin{cases} 11 & Re > 400 \\ 57.85 - 35.36 \log Re + 6.68 (\log Re)^2 & 20 < Re < 400 \end{cases}$$

3.5.3 Coeficiente de transferencia de calor en la pared

- **Dixon (1988)**

$$Nu_w = \frac{h_w d_{pv}}{k_f} = \frac{8\beta_s}{d_t / d_{pv}} + Nu_{fw} \left(1 + \beta_s \frac{Pe_{rf}}{Re_{pv} Pr} \right), \quad Re > 50$$

- **Li and Finlayson (1977)**

$0.05 < d_h / d_t < 0.3, 20 < Re_h < 7600$, partículas esféricas

$$Nu_w = \frac{h_w d_{pv}}{k_f} = 0.19 Re_h^{0.79} Pr^{0.33} \frac{d_{pv}}{d_h}$$

3.5.4 Coeficiente Global de Transferencia de Calor

- **Dixon (1988)**

$$\frac{1}{U_w} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_t}{6k_{er}} \frac{Bi + 3}{Bi + 4}$$

$$Nu_{fw} = 0.523 (1 - d_{pv} / d_t) Pr^{0.33} Re_{pv}^{0.738}$$

$$Nu_w = \frac{h_w d_{pv}}{k_f} = \frac{8\beta_s}{d_t / d_{pv}} + Nu_{wf} \left(1 + \beta_s \frac{Pe_{rf}}{Re_{pv} Pr} \right), \quad Re > 50$$

$$Bi = \frac{d_t}{2d_{pv}} \frac{Nu_w Pe_{er}}{Re_{pv} Pr}$$

- **Li and Finlayson (1977)**

$0.05 < d_h / d_t < 0.3, 20 < Re_h < 7600$, *partículas esféricas*

$$\frac{U_w d_t}{k_f} = 2.26 Re_h^{0.8} Pr^{0.33} \exp\left(-\frac{6d_h}{d_t}\right)$$

Capítulo 4

Manual de Usuario

Como manual de usuario se describen brevemente aspectos de la instalación, la introducción de los parámetros y de la lectura de resultados. La expresión de reacción generalizada es común para todos los modelos por lo que se tiene un apartado en este manual para detallar su manipulación y escritura.

4.1 Inicio de la Simulación

Como primer paso se describirán los archivos necesarios y el arranque de la simulación. Los archivos necesarios se encuentran en el disco compacto incluido con esta tesis. Aunque los ejemplos mostrados son para la versión AspenPlus 11.1, éstos pueden ser utilizados en las versiones más recientes disponibles pues la interfase es muy similar entre las versiones.

Procedimiento:

1. Copiar los archivos de la carpeta de Reactores Empacados a *C:\Archivos de programa\AspenTech\Working Folders*, o en donde se vaya a guardar la simulación.
2. Iniciar una simulación en blanco.

3. Seleccionar *References* en el menú *Library*.
4. Localizar el archivo FBR.apm mediante *Browse*.
5. Al abrir el archivo FBR.apm, la biblioteca *Reactores Empacados* debe aparecer activo en la lista de bibliotecas disponibles.
6. Aceptar para concluir la incorporación del módulo de usuario.

Con estas acciones queda dada de alta la librería en la simulación y los archivos necesarios para que los modelos de usuario funcionen. Al definir la simulación es importante poner los componentes definidos en el siguiente orden: Componentes que participan en la cinética, resto de reactivos y productos (que no están incluidos en las expresiones cinéticas), componentes de las reacciones independientes adicionales, componentes inertes, componentes térmicos y por último los adicionales que pudieran haber en caso de una simulación con otros equipos. La Figura 4.1 se muestra como los componentes son ordenados de acuerdo a su participación en la simulación.

Component ID	Type	Component name	Formula
ETHYLENE	Conventional	ETHYLENE	C ₂ H ₄
OXYGEN	Conventional	OXYGEN	O ₂
EO/DE	Conventional	ETHYLENE OXIDE	C ₂ H ₄ O ₂
CO2	Conventional	CARBON DIOXIDE	CO ₂
H2O	Conventional	WATER	H ₂ O
N2	Conventional	NITROGEN	N ₂
COOL	Conventional	N-TRICOSANE	C ₂₃ H ₄₈
*			

Figura 4.1: Definición de componentes involucrados en la simulación de toda la planta.

4.2 Módulos de Usuario

Al agregar la biblioteca de reactores empacados podemos encontrar en la pestaña que le sigue a *User Models* los módulos disponibles como se muestra en la Figura 4.2. Estos cuatro módulos tienen parámetros, corrientes y archivos de salida diferentes que se detallan a continuación.

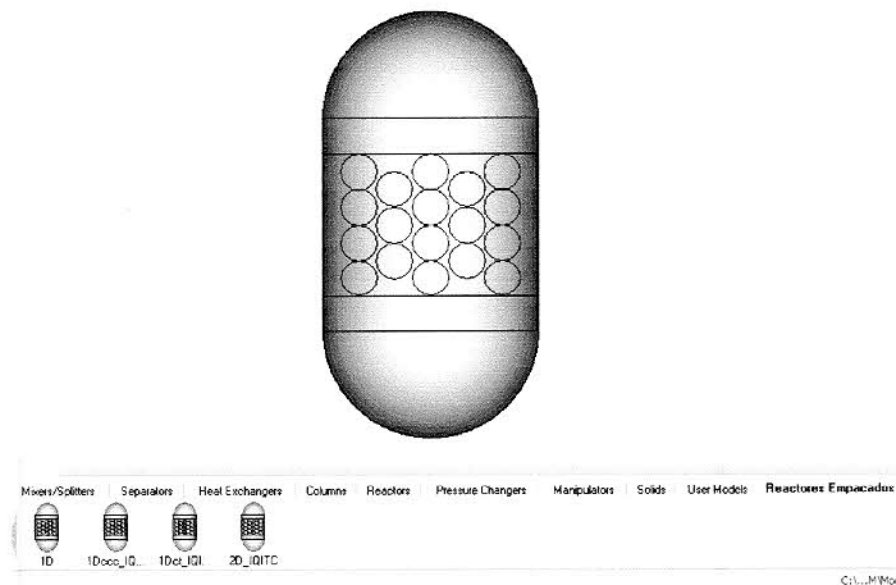


Figura 4.2: Modelos de Usuario Disponibles.

4.3 Módulo Unidimensional

Se desarrollaron tres variantes para el modelo unidimensional. Los tres consideran efectos internos y externos de transferencia de masa y calor. La diferencia entre ellos consiste en la transferencia de calor con las paredes: 1) temperatura constante en la chaqueta (1D_IQITC); 2) con un fluido concurrente al flujo de gases de reacción (1Dcc_IQITC); y 3) fluido a contracorriente mezcla reaccionante (1Dct_IQITC). Estos dos últimos implican perfiles axiales de temperatura a lo largo de la chaqueta.

4.3.1 Base Común

Se cuenta con una base en común para los tres modelos, el ícono para los tres modelos es el mismo pero cambian sus subrutinas, nombre y corrientes disponibles. En la Figura 4.3 se muestra una pantalla en la que se introducen distintos parámetros que se especifican a continuación.

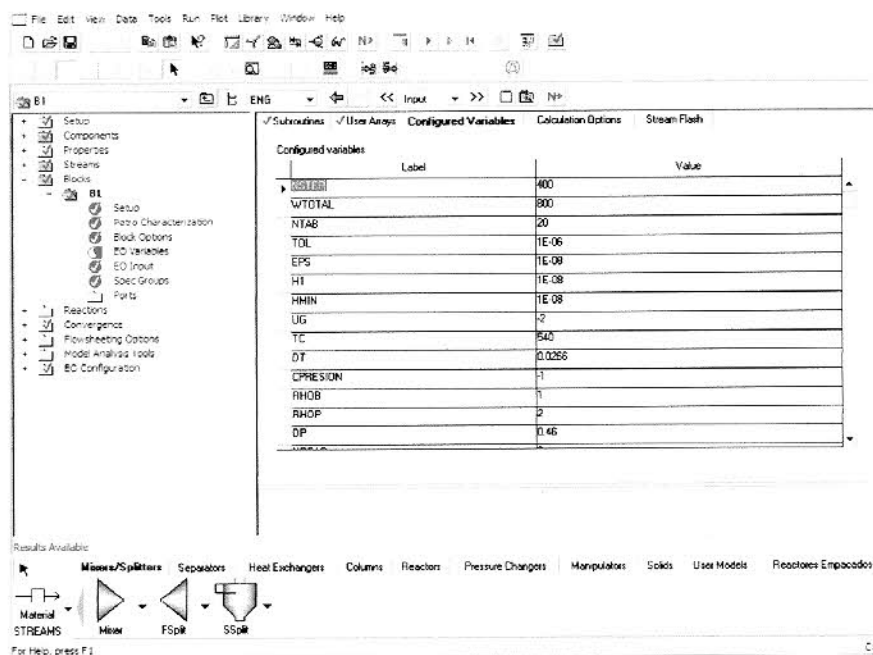


Figura 4.3: Introducción de Parámetros en los Módulos de Usuario.

NSTEP

Numero de pasos de integración, las ecuaciones diferenciales son resueltas con Runge-Kutta, el número máximo de pasos son 2000.

WTOTAL

Peso total de Catalizador en *gm*.

NTAB

Número entero que divide al número de pasos de integración (NSTEP) y desplazar resultados en el panel de control de la simulación.

TOL

Tolerancia entre las concentraciones y temperatura calculadas en la superficie de la partícula y las propuestas, resultado de las iteraciones del método de disparo.

EPS

Tolerancia de la integración de la subrutina 'ODEINT' dentro del método de disparo con método de pasos de control adaptable.

H1

Estimación del primer paso de integración de la subrutina 'ODEINT' para el método de disparo.

HMIN

Tamaño mínimo de paso integración de la subrutina 'ODEINT' para el método de disparo.

UG

Coefficiente de transferencia de calor entre el fluido y el medio de enfriamiento en unidades de $W/(m^2 K)$. Para este coeficiente se tienen tres opciones:

- Proporcionar un valor de usuario en las unidades correspondientes, este valor será constante a lo largo del reactor.
- Ocupar el valor calculado por la correlación de *Li and Finlayson* detallada en el capítulo 3, este valor será calculado en cada paso de integración. En la pantalla de ejecución y en los resultados en los archivos de texto están disponibles los valores del coeficiente en cada punto axial. Se realiza asignando el valor de -1 a *UG* a manera de etiqueta.
- Ocupar el valor calculado por la correlación de *Dixon* detallada en el Capítulo 3, este valor será calculado en cada paso de integración. En la pantalla de ejecución y en los resultados en los archivos de texto están disponibles los valores del coeficiente en cada punto axial. Se realiza asignando el valor de -2 a *UG* a manera de etiqueta.

DT

Diámetro de tubo en *m*.

CPRESION

Caída de presión a lo largo de la cama del catalizador en *bar*. Se tiene un par de opciones para su cálculo.

- El usuario puede asignar una caída de presión total del lecho empacado realizando un perfil lineal a lo largo del reactor, el valor debe de ser positivo y es el resultado de la presión inicial y final de la cama de catalizador.
- El programa puede realizar el cálculo de la caída de presión puntual axialmente por medio de la integración de una ecuación más de diseño a través de la correlación de *Ergun* que se describe en el capítulo 3. Se asigna la etiqueta de *-1* para tomar esta correlación. Los perfiles de presión pueden ser visualizados en tiempo real en el panel de ejecución y en los archivos de salida del modelo para mayor detalle.

RHOB

Densidad del la cama de catalizador expresada en gm/cm^3 .

RHOP

Densidad de partícula de catalizador en gm/cm^3 .

DP

Diámetro de catalizador en *cm*.

DHREACCION (1...NREAC)

Calor de reacción(i) de cada una de las reacciones expresado en J/mol .

DEEFECTIVA (1...NMCKINETICS)

Difusividad efectiva del componente (i) definido en la simulación.

APROXMASA (1...NMCKINETICS)

Factor que multiplica la concentración del componente (i) de la superficie de la partícula para dar una primera aproximación de la concentración de dicho componente (i) en el centro de la partícula. Si se escribe un valor negativo, este indicará un valor absoluto de la concentración expresada en mol/m^3 . Útil cuando la concentración inicial es cero.

KEPART

Conductividad efectiva de partícula en $W/(cm K)$.

APROXTEMP

Factor que multiplica la temperatura de la superficie de la partícula para dar una primera aproximación de la temperatura en el centro de la partícula. Si se escribe un valor negativo indicará un valor absoluto de la temperatura expresada en K .

KM (1...NMCKINETICS)

Coefficiente de transferencia de masa capa límite para cada componente que participa en la cinética en m/s .

AM

Área efectiva externa del catalizador por peso de catalizador en m^2/gm . Cuando sea reportado agrupado con los coeficientes de transferencia de masa y calor se puede asignar como uno y poner el valor de ambos en km y hm , siguiendo siempre las unidades correspondientes.

HM

Coefficiente convectivo de transferencia de calor en $W/(m^2 K)$.

La Tabla 4.1 constituye una referencia rápida para la nomenclatura, descripción y unidades.

Tabla 4.1: Parámetros comunes Módulos Unidimensionales.

Parámetros del Modelo	Descripción	Unidades
NSTEP	Numero de pasos de integración	-
WTOTAL	Peso total de Catalizador	Gr
NTAB	Tabulacion de resultados en panel de control de simulación.	-
TOL	Tolerancia del método de disparo	-
EPS	Tolerancia en la integración del método de disparo	-
H1	Estimación inicial del paso de integración método de disparo	-
HMIN	Tamaño mínimo de paso de integración del método de disparo	-
UG	Coefficiente Global de Transferencia de calor	$W/(m^2 K)$
DT	Diámetro de Tubo	m
CPRESION	Caída de Presión	Bar
RHOB	Densidad de lecho empacado	gm/cm^3
RHOP	Densidad de partícula	gm/cm^3
DP	Diámetro de partícula de catalizador	cm
DHREACCION ()	Calor de Reacción (1...NREAC)	J/mol
DEEFECTIVA ()	Difusividad efectiva (1...NMCKINETICS)	cm^2/s
APROXMASA ()	Aprox. del balance masa en la partícula (1...NMCKINETICS)	-
KEPART	Conductividad térmica partícula	$W/(cm K)$
APROXTEMP	Aprox. del balance de energía en la partícula	-
KM ()	Transferencia de masa capa límite (1...NMCKINETICS)	m/s
AM	Área efectiva externa del catalizador por peso de catalizador	m^2/gm
HM	Coefficiente convectivo de transferencia de calor	$W/(m^2 K)$

4.3.2 Transferencia de calor en la chaqueta del Reactor

Son tres casos contemplados para la transferencia de calor que diferencian a los modelos unidimensionales:

- Temperatura constante en la chaqueta;
- Temperatura variable en la chaqueta con flujo concurrente; y
- Temperatura variable en la chaqueta con flujo contracorriente.

El primero de ellos considera que la chaqueta siempre tiene la misma temperatura a lo largo del lecho empacado. Este modelo se usa con frecuencia cuando se tiene un fluido que cambia de fase y se controla la presión de saturación.

El flujo concurrente representa la transferencia de calor por medio de un fluido térmico a lo largo del reactor, esto implica agregar una ecuación más en las ecuaciones de diseño. Para el flujo contracorriente implica una ecuación más por igual, pero en este caso se tiene la complicación de tener un problema en dos fronteras, recordando que ya existe uno en la partícula, hace un problema anidado de disparos. Siendo que la parte de resolución global es más sencilla que la de la partícula se propone resolver el problema de condiciones de frontera por medio de un método numérico de falsa posición que acelera considerablemente la solución.

Una restricción para la parte del fluido térmico es que este no considera cambio de fase durante la transferencia de calor. Esto implica que si en realidad esto pasase no serán considerados los valores reales de la capacidad calorífica de la mezcla correspondiente. El usuario tendrá que ocupar un fluido en el que a las condiciones de operación del reactor sea fase líquida. Ejemplos de esto pueden ser hidrocarburos con alto punto de ebullición. En la Tabla 4.2 se enumeran los parámetros de transferencia y son descritos posteriormente.

Tabla 4.2: Parámetros de transferencia de calor.

Parámetros del Modelo	Descripción	Unidades
TC	Temperatura en la chaqueta	K
FTCPC	Producto del flujo y C_p del fluido de enfriamiento	$J / (s K)$
TSHOOT	Rango de búsqueda de temperatura contracorriente	K

TC

Temperatura de la chaqueta expresada en K . Puede ser tomada como una etiqueta también, los casos son los siguientes:

- **Modelo TC Constante.** El valor de la temperatura es expresado en K y se refiere a la temperatura de la chaqueta a lo largo del reactor y tiene que ser especificado
- **Modelo TC Concurrente y Contracorriente.** El valor de la temperatura es expresado en K para especificar la temperatura de entrada del fluido de término, en caso de que se requieran utilizar los valores de la corriente concurrente o contracorriente del modelo se pondrán etiquetas de $-1, -2, \dots, n$ compuestos que después de los que participan en la reacción forman parte de la mezcla del fluido.

FTCPC

Este parámetro sólo existe para los Modelos Concurrente y Contracorriente, representa el producto del flujo de fluido térmico y su capacidad calorífica expresado en $J/(s K)$. Hay dos casos:

- Si el parámetro TC es presentado a manera de etiqueta, esto es, ocupando el fluido de la simulación, FTCPC puede ser omitido o con cualquier valor, este será calculado por el modelo.

- Si TC es especificado como una temperatura de entrada del fluido de enfriamiento implica que el usuario no desea tomar los valores de la simulación y poner sus propios valores de una corriente en donde FTCPC será un valor constante a lo largo del reactor.

TSHOOT

Rango de búsqueda de la temperatura de salida de la corriente del módulo unidimensional contracorriente expresado en K . Dicho valor se suma a la temperatura de entrada del fluido a contracorriente para establecer el rango de búsqueda, para el caso de que la reacción dominante sea exotérmica será positivo y en el caso de una endotérmica será negativo.

4.3.3 Panel de Control de Simulación

Al correr la simulación aparece en el panel de control de Aspen Plus el avance de la solución del modelo con variables globales representativas como lo son posición axial expresado en peso de catalizador, concentración del primer componente definido en la simulación, temperatura global, presión, coeficiente global de transferencia de calor, factor de compresibilidad y para el caso de los modelos de concurrente y contracorriente la temperatura de la chaqueta, las unidades de dichas variables son las mismas que los archivos de salida. El tamaño de los puntos axiales a mostrar pueden ser variables pero se aconseja minimizarlos para fines de tiempo de cómputo, en la Figura 4.4 se observa un ejemplo del módulo unidimensional a TC constante.

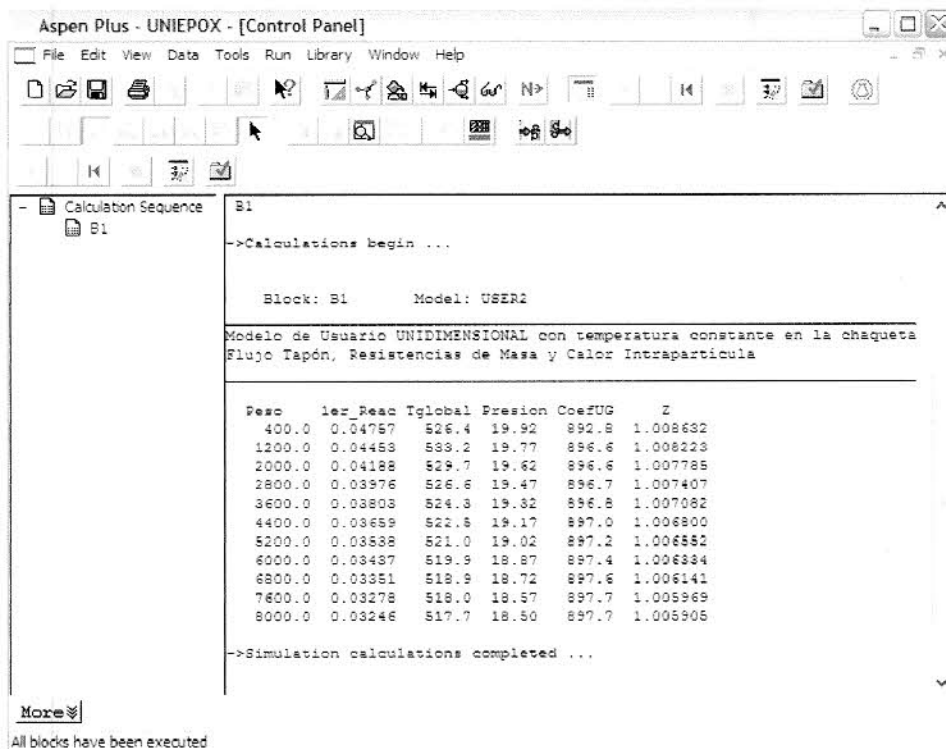


Figura 4.4: Resultados abreviados en Panel de Control.

4.3.4 Archivos de Salida

Para cada modulo de usuario se tiene dos archivos de salida con terminaciones OUT1 y OUT2. El OUT1 despliega los valores que se describen en la Tabla 4.3.

En el caso del OUT2 los valores que se agregan al utilizar los módulos concurrentes y contracorriente son TC y FTCPC. El resto de los valores se presentan de igual manera en los tres módulos. La Tabla 4.4 detalla la información proporcionada en el archivo de texto.

Tabla 4.3: Archivos de salida OUT1.

Título	Descripción	Unidades
Peso	Posición axial expresada en peso de catalizador.	<i>gm</i>
Flujos Globales	Flujos globales ordenados como fueron definidos en la simulación.	<i>mol/s</i>
Tglobal	Temperatura global del fluido.	<i>K</i>
Presión	Presión a lo largo del reactor.	<i>bar</i>
Conc Centro	Concentración del centro de partícula de los componentes que participan en la cinética ordenados conforme fueron definidos en la simulación.	<i>mol/m³</i>
Tcentro	Temperatura en la superficie del catalizador.	<i>K</i>
Concentración interfase	Concentración entre la superficie del catalizador y el seno del fluido.	<i>mol/m³</i>
Tinter	Temperatura en la interfase.	<i>K</i>

Tabla 4.4: Archivos de salida OUT2.

Título	Descripción	Unidades
Peso	Posición axial expresada en peso de catalizador.	<i>gm</i>
Vsuperf	Velocidad superficial	<i>m/s</i>
CoefUG	Coefficiente global de transferencia de calor.	<i>W / (m² K)</i>
Z	Factor de compresibilidad	-
Velocidades de Reacción	Velocidad de las reacciones definidas	<i>mol / (gm s)</i>
TC	Temperatura de Fluido de enfriamiento (concurrente y contracorriente)	<i>K</i>
FTCPC	Producto del flujo y Cp del fluido de enfriamiento (concurrente y contracorriente)	<i>J / (s K)</i>

4.4 Módulo Bidimensional

Las ecuaciones que describen el modelo y sus consideraciones se detallan en el capítulo 3, este modelo aporta el perfil radial que se presentan en los reactores tubulares cuando el coeficiente de transferencia de masa y/o calor radial son considerables. El número de ecuaciones a resolver aumenta considerablemente y con ello el tiempo de cómputo. Se recomienda manipular el número de pasos y nodos radiales para optimizar tiempo de cómputo cuando se tengan más equipos conectados al reactor.

Este modelo no considera los efectos internos y externos de masa y calor por lo que si el usuario desea obtenerlos deberá de manipular los programas proporcionados en el presente trabajo. La temperatura se considera constante en la chaqueta, el módulo se llama 2D_IQITC desde Aspen Plus.

4.4.1 Parámetros

Los parámetros se detallan a continuación:

NSTEP

Número de pasos de integración axialmente, recordando que la solución del método se hace por método de líneas y el conjunto resultante se resuelven como si fuera una sola dirección. No hay número máximo de pasos de integración.

NNODOS

Número de nodos radiales a considerar el modelo. De acuerdo a la resolución del modelo se hace nodos equidistantes que parten del centro del tubo. La relación de número de pasos y nodos no está definida para llegar a una solución del modelo, se recomienda establecer en principio un número de pasos mucho mayor que número de nodos y posteriormente ir aumentando el número de nodos radiales que lleguen a una solución completa.

NTAB

El número entero que divide al número de nodos radiales solo para fines de impresión de resultados en los archivos de salida.

NAXIAL

Número entero que divide el número de pasos de integración para la impresión de resultados tanto en el panel de ejecución como en los archivos de salida, entre más datos se impriman en el panel de ejecución mayor será el tiempo de cómputo.

CLIMITE

Etiqueta que permite considerar que existe una capa límite entre el nodo N y la pared externa del tubo, esto se discute en el planteamiento del problema para resolver el modelo Bidimensional (Tiscareño, 2008).

- Si el valor es 0 entonces se considera que no hay capa límite por lo que la Temperatura en el nodo N será constante e igual a la temperatura de la chaqueta.
- Si se quiere considerar una capa límite especificando el valor del coeficiente de película hc , se tiene que incluir el valor en $W / (m^2 K)$ y especificar también el valor de la conductividad radial efectiva en $W / (m K)$.
- Si se quiere considerar una capa límite aproximando el valor del coeficiente de película hc , el modelo lo manejará como un coeficiente global de transferencia de calor y será calculado conforme se haya elegido calcular el valor de conductividad radial, para fines de relación entre etiquetas poner -1 o -2 dependiendo de la correlación a usar para la conductividad radial, ver detalles en la descripción de *KRADIAL*.

DRADIAL

Difusividad radial en m^2 / s , se tiene dos formas de dar valor a este parámetro:

- Especificando el valor en las unidades correspondientes, dicho valor será constante a lo largo del reactor, se recomienda utilizarlo cuando se tiene cierta certidumbre de su valor.
- Ocupar etiquetas de *-1 (Bauer and Schlunder)* ó *-2 (Rase, H.F.)* para que el modelo lo calcule en cada posición axial, los detalles de las correlaciones se encuentran en el *Capítulo 3*.

KRADIAL

Conductividad radial en $W / (m K)$, refleja la transferencia de calor radial, existen dos maneras de fijar su valor:

- Especificando el valor directamente como parámetro, el modelo lo considerará para todo el reactor constante.
- Escribir las etiquetas de *-1* ó *-2* para ocupar las correlaciones de *Bauer and Schlunder* ó *Dixon and Cresswell* correspondientemente.

LREACTOR

Longitud del lecho empacado expresado en m.

DREACTOR

Diámetro de tubo en m.

TC

Temperatura de la chaqueta en K.

CPRESION

Caída de presión a lo largo de la cama del catalizador en *bar*. Se tiene un par de opciones para su cálculo.

- El usuario puede asignar una caída de presión total del lecho empacado realizando un perfil lineal a lo largo del reactor, el valor debe de ser positivo y es el resultado de la presión inicial y final de la cama de catalizador.

- El programa puede realizar el cálculo de la caída de presión puntual axialmente por medio de la integración de una ecuación más de diseño a través de la correlación de *Ergun* que se describe en el capítulo 3. Se asigna la etiqueta de *-I* para tomar esta correlación. Los perfiles de presión pueden ser visualizados en tiempo real en el panel de ejecución y en los archivos de salida del modelo para mayor detalle.

A continuación en la Tabla 4.5 se resumen los parámetros del módulo bidimensional para su referencia rápida.

Tabla 4.5: Parámetros Modelo Bidimensional.

Variable	Descripción	Unidades
NSTEP	Numero de pasos de Integración.	-
NNODOS	Número de nodos radiales.	-
NTAB	Número que divide a NNODOS para escribir datos en los archivos BIDI_compN.txt	-
NAXIAL	Número que divide a NSTEP para desplegar datos en el panel de control de la simulación	-
CLIMITE	Capa límite	$W / (m^2 K)$
DRADIAL	Difusividad radial	m^2 / s
KRADIAL	Conductividad radial	$W / (m K)$
LREACTOR	Longitud de tubo de Reactor	m
DREACTOR	Diámetro de tubo de Reactor	m
TC	Temperatura de la Chaqueta del Reactor	K
CPRESION	Caída de Presión del lecho empacado	bar

4.4.2 Panel de Control de Simulación

Al correr la simulación aparece en el Panel de Control de Aspen Plus el avance de la solución del modelo con variables globales representativas como lo son posición axial expresado en metros, flujo del primer componente definido en la simulación, temperatura promedio axialmente, velocidad superficial, factor de compresibilidad axial promedio,

presión, difusividad radial y conductividad radial, las unidades de dichas variables son las mismas que los archivos de salida. En la Figura 4.5 se observa un ejemplo de los resultados desplegados del módulo bidimensional.

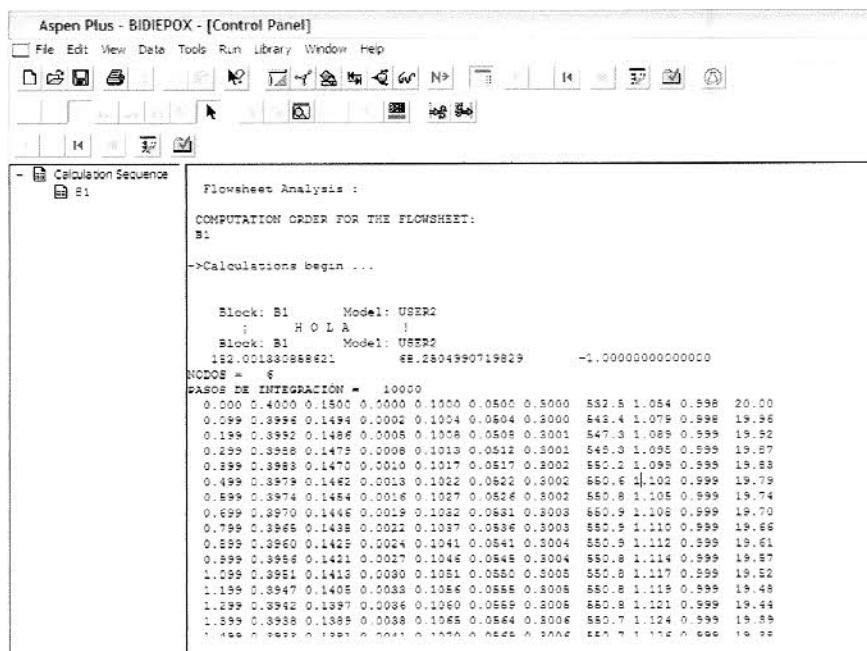


Figura 4.5: Panel de Control en la ejecución del Módulo Bidimensional.

4.4.3 Archivos de Salida

Se tiene un archivo de salida para las variables promedio semejante a los resultados que se despliegan en el panel de control de la simulación llamado BIDI_Prom.txt. Para los perfiles radiales a lo largo del reactor se cuenta con tantos archivos como número de componentes (N) en la mezcla reaccionante bajo el nombre BIDI_compN.txt. Los valores específicos y sus unidades de dichos archivos se muestran en la Tabla 4.6 y Tabla 4.7.

Tabla 4.6: Archivos de salida BIDI_Prom.txt.

Título	Descripción	Unidades
Longitud	Posición axial del reactor.	<i>m</i>
Concentración 1er comp	Concentración promedio del primer componente definido en la simulación.	<i>mol/m³</i>
Tprom	Temperatura promedio axial del Reactor.	<i>K</i>
Vsup	Velocidad superficial.	<i>m/s</i>
Z	Factor de compresibilidad axial promedio.	-
Presión	Presión del Reactor en cada punto axial.	<i>bar</i>
Dr	Difusividad radial efectiva.	<i>m²/s</i>
Kr	Conductividad radial efectiva.	<i>W/(m K)</i>

Tabla 4.7: Archivos de salida BIDI_compN.txt.

Título	Descripción	Unidades
Longitud	Posición axial del reactor.	<i>m</i>
Concentración componente N	Concentración del componente N definido en la simulación, cada columna representa una posición radial empezando desde el nodo central ($n = 0$) hasta el nodo de la pared ($n = N_{\text{Nodos}} + 1$).	<i>m/s</i>
Tprom	Temperatura promedio axial del reactor.	<i>W / (m² K)</i>

4.5 Expresión de Velocidad Generalizada tipo LHHW

La cinética generalizada utilizada en los modelos sigue la estructura de las cinéticas LHHW detallada en el *Capítulo 3*, se crearon variables que dependen del número de componentes, reacciones y términos de adsorción. La expresión final de velocidad tiene como unidades $\frac{mol}{gm \cdot s}$ y las presiones parciales en *bar*.

$$r_r(P, T) = \frac{(k_r) \left(D_{1r} \prod_i^{nmck} P_i^{v_{D_{1r}}} - D_{2r} \prod_i^{nmck} P_i^{v_{D_{2r}}} \right)}{\left[\sum_i^{nta_r} K_{r_{nta}} \left(\prod_i^{nmck} P_i^{v_{A_{nta}}} \right) \right]^{n_r}} \quad (3.26)$$

NREAC

Número de reacciones independientes.

NMCKINETICS

Número máximo de componentes que participan en la cinética. Se refiere al número mayor de los componentes que puede tener cualquier expresión de velocidad.

NTAMAX

Número máximo de los términos de Adsorción. Se refiere al número mayor de los términos que puede tener cualquier expresión de velocidad.

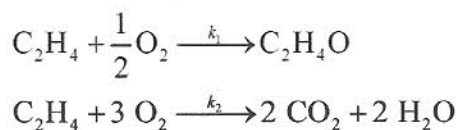
NMCREAC

Número máximo de componentes en la reacción. Se refiere al número mayor de componentes que puede tener la estequiometría de cualquiera de las reacciones.

Tomando en cuenta esta expresión se hace analogía al nombre de las variables ocupadas en la pestaña de entrada de datos del modelo como se muestra en la Tabla 4.8. En la interfase para introducir los datos al módulo no se hace distinción entre la ecuación de Arrhenius ni la expresión de van't Hoff (considerando ΔH constante). A las energías de activación y calores de adsorción o reacción se les designan simplemente como B, mientras que el

término similar al factor preexponencial dentro de la ecuación de van't Hoff es igual a: $A = K_{\text{ref}} e^{\frac{\Delta H}{RT_{\text{ref}}}}$.

Para la escritura de la estequiometría de las reacciones se cuentan por igual variables de tamaño variable. Para este caso se tiene una matriz de componentes la cual está asociada a la variable del modelo *COEFEST(reacción).VREACTANTS(Número de componentes máximos en el sistema de reacción)*. Tomando como ejemplo la epoxidación del etileno que representan estas reacciones:



La cinética que se utiliza ha sido reportada en la literatura (Lafarga, 2000) con sus unidades expresadas en la Tabla 4.10.

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{1.33 \times 10^5 e^{\frac{-60.7}{RT}} P_E P_O^{0.58}}{(1 + 6.50 P_E)^2} \\ r_2 &= \frac{1.80 \times 10^6 e^{\frac{-73.2}{RT}} P_E P_O^{0.30}}{(1 + 4.33 P_E)^2} \end{aligned}$$

Las variables que activan los renglones máximos requeridos para introducir los parámetros son NREAC, NMCKINETICS, NTAMAX y NMCREAC, la última es para la estequiometría. Dependiendo del valor de estos parámetros será el número de datos requeridos a introducir en el módulo y que en algunos será necesario rellenar con ceros y unos (frecuentemente en los términos exponenciales y pre-exponenciales). Debido a la diversidad de unidades y arreglos de las cinéticas que pueden ser reportadas en la literatura y de la generalización empleada en éstos módulos será muy frecuente el tener que manipular las unidades e interpretar el lugar que corresponde a cada uno de los términos, por ello en la Tabla 4.9 se dan los valores después del análisis dimensional que corresponden a las unidades requeridas así como la estequiometría en la Tabla 4.11 del sistema de reacción tomado como ejemplo.

Tabla 4.8: Nomenclatura asociada a los parámetros de la expresión cinética dada por la Ecuación 3.26.

Cinética	Nomenclatura
<p>k_r : Constante de velocidad de la reacción independiente r.</p> $k_r = A_r e^{-\frac{E_r}{RT}}, R[J/(mol K)]$ <p>A_r = Término preexponencial [unidades variables] E_r = Energía de Activación [J/mol]</p>	<p>PREFACT(reacción) ENERGYACT(reacción)</p>
<p>D_{1r}, D_{2r} : Constantes de Ajuste de fuerza motriz de la reacción independiente r.</p> $D_{1r} = A e^{-\frac{B}{RT}}, D_{2r} = A e^{-\frac{B}{RT}}$ <p>A = Término de ajuste [unidades variables] B = Término exponencial [J/mol]</p>	<p>AKAJUSTE1(reacción) AKAJUSTE2(reacción) BKAJUSTE1(reacción) BKAJUSTE2(reacción)</p>
<p>$\nu_{D_{1r}}, \nu_{D_{2r}}$: Exponentes de la presiones parciales del primer y segundo término de la fuerza motriz de la reacción independiente r y componente i</p>	<p>VDFFF(reacción).VF(componente) VDFB(reacción).VB(componente)</p>
<p>$K_{r_{nta}}$: Constante de adsorción de la reacción independiente r y término nta.</p> $K_{r_{nta}} = A e^{-\frac{B}{RT}}$ <p>A = Término de ajuste [unidades variables] B = Término exponencial [libre siempre y cuando el termino exponencial quede adimensional]</p>	<p>KADS(reacción).T(término).A KADS(reacción).T(término).B</p>
<p>$\nu_{A_{r_{nta}i}}$: Exponente de presión parcial de la reacción r, número de término de adsorción nta y componente i.</p>	<p>KADS(reacción).T(término).VAIDS(componente)</p>
<p>n_r : Exponente del término de adsorción de reacción r.</p>	<p>EXPADS(reacción)</p>

Tabla 4.9: Ejemplo de cinética consistente con módulo de usuario.

Nomenclatura	Valores	Nomenclatura	Valores
NREAC	2	VDFB(2).VB(1)	0
NMCKINETICS	2	VDFB(2).VB(2)	0
NTAMAX	2	KADS(1).T.(1).A	1
PREFACT(1)	133	KADS(1).T.(1).B	0
PREFACT(2)	1800	KADS(1).T(1).VADS(1)	0
ENERGYACT(1)	60700	KADS(1).T(1).VADS(2)	0
ENERGYACT(2)	73200	KADS(1).T.(2).A	6.50
AKAJUSTE1(1)	1	KADS(1).T.(2).B	0
AKAJUSTE1(2)	1	KADS(1).T(2).VADS(1)	1
BKAJUSTE1(1)	0	KADS(1).T(2).VADS(2)	0
BKAJUSTE1(2)	0	KADS(2).T.(1).A	1
AKAJUSTE2(1)	0	KADS(2).T.(1).B	0
AKAJUSTE2(2)	0	KADS(2).T(1).VADS(1)	0
BKAJUSTE2(1)	0	KADS(2).T(1).VADS(2)	0
BKAJUSTE2(2)	0	KADS(2).T.(2).A	4.33
VDFFF(1).VF(1)	1	KADS(2).T.(2).B	0
VDFFF(1).VF(2)	0.58	KADS(2).T(2).VADS(1)	1
VDFFF(2).VF(1)	1	KADS(2).T(2).VADS(2)	0
VDFFF(2).VF(2)	0.30	EXPADS(1)	2
VDFB(1).VB(1)	0	EXPADS(2)	2
VDFB(1).VB(2)	0		

Tabla 4.10: Unidades de Parámetros de Cinética del caso de estudio.

Parámetros	r₁	r₂
Término preexponencial	mmol / (gm s bar ^{1.58})	mmol / (gm s bar ^{1.30})
Energía de Activación	kJ/mol	kJ/mol
Constante de Adsorción	bar ⁻¹	bar ⁻¹

Tabla 4.11: Ejemplo de estequiometria consistente con módulo de usuario

Nomenclatura	Valor	Nomenclatura	Valor
NMCREAC	5		
COEFEST(1).VREACTANTS(1)	-1	COEFEST(2).VREACTANTS(1)	-1
COEFEST(1).VREACTANTS(2)	-0.5	COEFEST(2).VREACTANTS(2)	-3
COEFEST(1).VREACTANTS(3)	1	COEFEST(2).VREACTANTS(3)	0
COEFEST(1).VREACTANTS(4)	0	COEFEST(2).VREACTANTS(4)	2
COEFEST(1).VREACTANTS(5)	0	COEFEST(2).VREACTANTS(5)	2

4.6 Manejo de los Módulos de Usuario

Esta sección describe como hacer modificaciones a los módulos de usuario desarrollados, hace referencia a los archivos que se incluyen en el disco compacto en el trabajo presentado y enumera algunos problemas comunes en el manejo de archivos.

4.6.1 Módulos de Reactores Empacados

Los módulos pueden ser modificados, los pasos que se sugieren realizar son los siguientes:

- 1) Guardar las modificaciones al código fuente de la subrutina.
- 2) Abrir el programa de 'Aspen Plus Simulation Engine' y dirigirse a la ubicación del archivo fuente *.f.
- 3) Escribir 'aspcomp *.f' en la línea de comandos para realizar la compilación del archivo fuente.
- 4) Si la compilación no detecta errores se crearan archivos tipo objeto (*.obj) en la misma carpeta del código fuente, de lo contrario se tiene que revisar el código y corregir los errores. Lo anterior puede requerir tanto de conocimientos de fortran 77 como de convenciones o archivos específicos del simulador (Aspen Plus, 2004c).
- 5) Escribir 'asplink' seguido del nombre que se le quiera dar a la librería, esta debe ser igual al nombre y ruta que se incluye en el archivo *.opt.
- 6) Asegurarse que en la misma carpeta se incluyan el archivo de la simulación (*.apw), la librería del módulo (*.dll) y el archivo de enlace (*.opt). En la simulación debe de estar referenciada la librería de usuario de Aspen Plus como se detalla en la Sección 4.1.

En la Tabla 4.12 se muestran los archivos contenidos en la carpeta \Reactores Empacados\ que se incluye en el disco compacto incluido en la tesis. Los archivos necesarios para utilizar los módulos se encuentran en las carpetas UNITC, UNICC, UNICT y BIDITC. Se incluyen las simulaciones para las Secciones 5.1 y 5.3 como base o referencia de su uso. Los códigos fuente son incluidos para referencia o para su manipulación, cabe señalar que para hacer modificaciones se necesita contar con el compilador de fortran instalado que requiera la versión de Aspen Plus a utilizar.

Tabla 4.12: Descripción de archivos desarrollados para los módulos.

Carpeta	Archivo	Descripción
REACTORES EMPACADOS	FBR.apm	Biblioteca de Reactores de Lecho Empacado
	TesisMC_IQITC.pdf	Escrito de Tesis
UNITC	lib1D.dll	Librería 1D_IQITC
	lib1D.opt	Enlace de librería 1D_IQITC
	Uni_5_1.apw	Simulación Sección 5.1
UNICC	lib1Dcc.dll	Librería 1Dcc_IQITC
	lib1Dcc.opt	Enlace de librería 1Dcc_IQITC
	Unicc_5_1.apw	Simulación en base a Sección 5.1 1Dcc_IQITC
UNICT	lib1Dct.dll	Librería 1Dct_IQITC
	lib1Dct.opt	Enlace de librería 1Dct_IQITC
	Unict_5_1.apw	Simulación en base a Sección 5.1 1Dct_IQITC
BIDITC	lib2D.dll	Librería 2D_IQITC
	lib2D.opt	Enlace de librería 2D_IQITC
	bidi_5_3.apw	Simulación Sección 5.3 2D_IQITC
CODIGOS FUENTE	uni.f	Módulo 1D_IQITC
	varuni.f	Variables de módulo 1D_IQITC
	unicc.f	Módulo 1Dcc_IQITC
	vunicc.f	Variables de módulo 1Dcc_IQITC
	unict.f	Módulo 1Dct_IQITC
	vunict.f	Variables de módulo 1Dct_IQITC
	bidi.f	Módulo 2D_IQITC
	vbidi.f	Variables de módulo 2D_IQITC

4.6.2 Problemas comunes

En el caso de licencias que se manejen desde un servidor común como en el caso de redes, se debe copiar la librería (*.dll) a utilizar al servidor y especificar en el archivo *.OPT la dirección de la librería a utilizar referidas a la ubicación en el servidor. El archivo *.OPT debe de especificarse en la pestaña *Run* en la opción *Settings\Linker Options* escribiendo el nombre del archivo en antes de correr la simulación (Figura 4.6).

Si el programa se cierra al estar corriendo la simulación, es indicativo de que hubo problemas numéricos en el programa escrito en el Modelo de Usuario, para conocer en que parte estuvo el error se puede referir a los archivos de texto de salida y variar el número de pasos, tolerancia, etc.

Si aparecen varios errores durante la simulación sin que ésta se cierre es indicativo que el problema numérico que haya existido fue detenido por el monitor de propiedades o por no cerrar el balance de masa global entre las entradas y salidas.



Figura 4.6: Enlazando librerías al servidor

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se emplean los módulos de reactores de lecho empacado para dos sistemas de reacción. La Sección 5.1 muestra los resultados obtenidos por el modelo unidimensional para la epoxidación del etileno. La Sección 5.2 muestra la oxidación parcial del metanol empleando módulos unidimensionales haciendo clara la diferencia con el módulo de Aspen. En la parte final, se muestra el módulo bidimensional con expresiones explícitas para la epoxidación del etileno basado en los resultados obtenidos para el modelo unidimensional con resistencias de masa y calor despreciables haciendo la cinética intrínseca prácticamente la catalítica.

5.1 Módulo 1D para la Epoxidación de Etileno

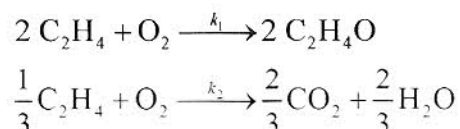
Primeramente se seleccionó la oxidación parcial del etileno debido a la importancia industrial del óxido de etileno y de la disponibilidad de la mayoría de los parámetros requeridos para modelar este sistema. Algo que debe aclararse es que las cinéticas disponibles en la literatura rara vez se refieren a catalizadores industriales a condiciones industriales por lo que es difícil contar con los datos idóneos para la presente demostración. Westersterp y Ptasinski (1984) reportaron datos cinéticos aclarando que se referían a

expresiones intrínsecas. Posteriormente, Al-Juaied y col. (2001) mencionan que para este sistema de reacción las resistencias internas son despreciables por lo que las expresiones de Westersterp y Ptasinski pueden emplearse como si directamente calcularan las velocidades catalíticas.

Este caso se incluye a modo de prueba de escritorio en base a las siguientes premisas:

1) El módulo tubular de ASPEN (RPlug) debe arrojar resultados similares a los del módulo ID_IQITC debido a que las resistencias internas son muy pequeñas; y 2) Si los parámetros de transporte interno (masa y calor) artificialmente se incrementan considerablemente ($D_e \rightarrow \infty$, $k_e \rightarrow \infty$), los resultados ahora sí deberán ser en principio idénticos a los de ASPEN. Más que prueba de escritorio respecto a las ecuaciones de diseño que son relativamente sencillas, esto se toma como prueba de escritorio para la adquisición de los datos termodinámicos y de corriente que nuestro módulo toma de ASPEN.

El sistema de reacción tomado de Westersterp y Ptasinski (1984) es:



Ambas cinéticas son de pseudo-primer orden porque el reactivo se alimenta en exceso:

$$r_1 = k_1 p_{\text{O}_2} = 1.6766 \frac{\text{mol}}{\text{gm} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \cdot e^{\frac{-59860 \text{ J/mol}}{RT}} \cdot p_{\text{O}_2}$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{O}_2} = 1174.14 \frac{\text{mol}}{\text{gm} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \cdot e^{\frac{-89791 \text{ J/mol}}{RT}} \cdot p_{\text{O}_2}$$

La Tabla 5.1 resume el resto de los parámetros necesarios adoptados para evaluar las velocidades de reacción. Todos éstos fueron tomados de la misma referencia que los parámetros cinéticos. La Tabla 5.2 muestra las condiciones de operación y otros parámetros referentes a nivel macroscópico (Lordanidis, 2002).

Tabla 5.1: Parámetros asociados a una partícula de catalizador para la epoxidación de etileno con el módulo 1D_IQITC.

Parámetros	Valor
d_p [cm]	0.4
ρ_p [gm/cm ³]	1.5
D_e [cm ² /s]	0.049
k_e [W/(cm K)]	0.02
k_m [m/s]	0.025
h_m [W/ m ² K]	550
a_m [m ² /gm]	0.001
ΔH_1 [kJ/mol]	-210
ΔH_2 [kJ/mol]	-473

Tabla 5.2: Condiciones de operación y datos de diseño para epoxidación de etileno con el módulo 1D_IQITC.

Datos	Valores	Datos	Valores
P_{in} [bar]	10	L_R [m]	12
T_{in} [K]	510	d_T [m]	0.0493
T_c [K]	510	h_w [W/(m ² K)]	338
u_s [m/s]	1.3	U_w [W/(m ² K)]	270
ρ_B [gm/cm ³]	0.85	ΔP [bar]	1

Debido a que las condiciones de operación reportadas por Lordanidis (2002) involucraban temperatura constante en la chaqueta, los resultados que se presenta a continuación también

corresponden a esta condición de frontera y se obtuvieron empleando el módulo *1D_IQITC*. Resultados con los otros módulos no se presentan pero también fueron evaluados para este caso de estudio.

La Figura 5.1 muestra las variaciones axiales de los flujos molares del oxígeno y del etileno. Las curvas continuas se obtuvieron con el módulo *1D_IQITC* mientras que las curvas segmentada se obtuvieron mediante el módulo RPlug de ASPEN. Al comparar estos perfiles resulta evidente que las diferencias son relativamente pequeñas corroborando lo reportado por Al-Juaied y col. (2001) en relación a que los efectos internos son despreciables. Note que las escalas entre ambas concentraciones son diferentes en cuanto a su orden de magnitud. También debe notarse que en ambos casos tampoco se incluye una concentración de cero dentro del gráfico, esto es importante porque el reactivo limitante no está por agotarse aún a la salida de este reactor.

En la figura se hace referencia a una corrida empleando el módulo *1D_IQITC* con parámetros de transporte artificialmente grandes. Esto ocasiona que matemáticamente los efectos internos se tornen insignificantes y que el módulo *1D_IQITC* que sí considera resistencias internas y externas calcule una velocidad catalítica idéntica a la velocidad intrínseca. Así, el módulo *1D_IQITC* debe estimar perfiles idénticos a los del módulo RPlug de ASPEN y de hecho así sucedió. Pruebas similares también se realizaron para los perfiles de temperatura con resultados satisfactorios.

La Figura 5.2 compara el efecto de las resistencias a la transferencia de calor para la oxidación parcial de etileno. La curva continua se refiere al perfil global de la temperatura de la mezcla reaccionante, la curva con puntos pequeños muestra el perfil de las temperaturas en el centro del catalizador y la curva segmentada las temperaturas en la superficie del catalizador. Es claro que las temperaturas en la superficie son más cercanas a las del centro que a las globales indicando que la resistencia interna a la transferencia de calor es despreciable mientras que la resistencia externa a la transferencia de calor tiene mayor importancia para este caso de estudio. Todos estos perfiles se refieren a una misma corrida.

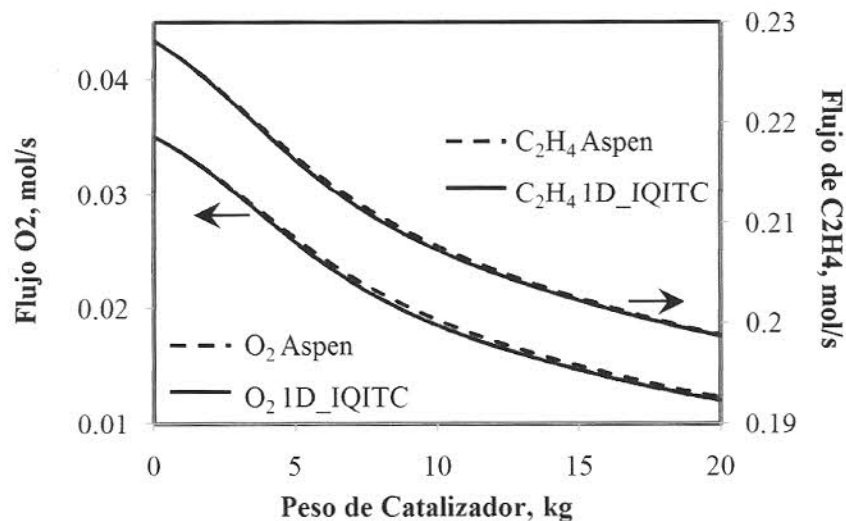


Figura 5.1: Comparación entre los perfiles axiales de los flujos molares de los reactivos para la epoxidación del etileno.

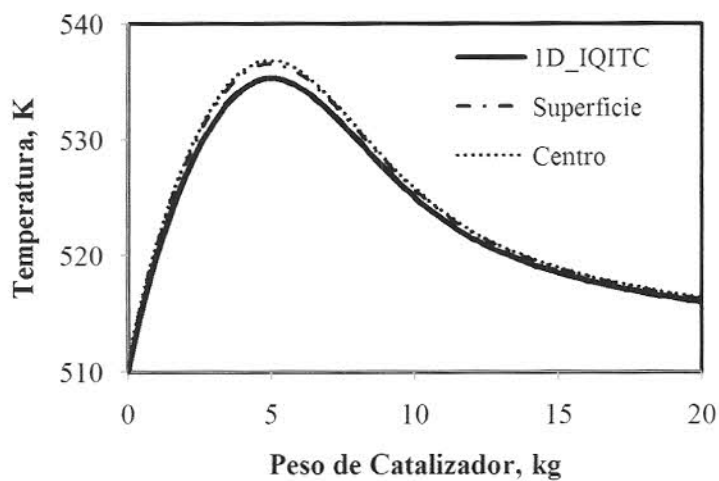


Figura 5.2: Perfiles axiales de las temperaturas global, en la superficie externa y en el centro del catalizador para la epoxidación del etileno con el módulo 1D_IQITC.

Estas pruebas y otras que se decidió excluir predicen las tendencias esperadas en general. Sin embargo, es evidente que realmente no constituyen una prueba de escritorio “formal”. Esto es, si no hubiesen sido satisfactorias es claro que el módulo 1D_IQITC contendría

errores de planteamiento o de programación. Ahora bien, al resultar satisfactorias no son concluyentes en cuanto a que el módulo está libre de errores. Algo análogo sería hablar de *condiciones necesarias* y *condiciones suficientes*, esta prueba se consideraría condición necesaria. Pruebas formales resultan difíciles y no fueron realizadas, pero es importante aclarar que el planteamiento y el código fueron analizados con seriedad.

Ahora es necesario comparar los perfiles estimados si los efectos internos y externos fueran despreciables. La Figura 5.3 compara los perfiles axiales de la temperatura de la mezcla reaccionante (global) estimados por el módulo 1D_IQITC (curva continua) contra aquellos calculados mediante el módulo RPlug de ASPEN (curva segmentada). Aunque las tendencias son similares y ambas exhiben un máximo, los valores locales sí varían entre sí considerablemente. En la posición axial correspondiente a 5 Kg de catalizador los perfiles muestran la mayor discrepancia; sin embargo, las diferencias se amortiguan a la salida de este reactor.

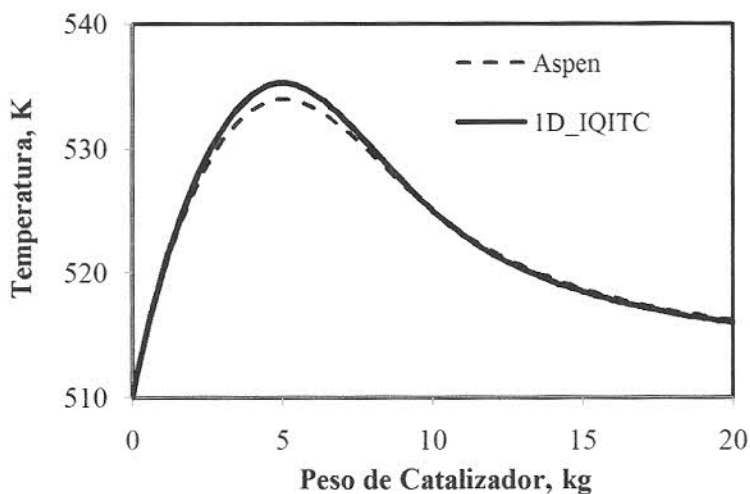


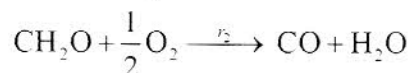
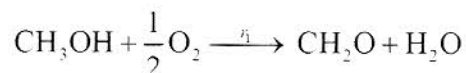
Figura 5.3: Comparación de los perfiles axiales de temperatura global para la epoxidación del etileno del módulo 1D_IQITC contra ASPEN.

Estos resultados pueden resultar engañosos en el sentido en todo el reactor las diferencias resultan despreciables. Es importante aclarar que si el reactor fuera más pequeño pudiera ser necesario realizar cálculos empleando algoritmos para evaluar las velocidades de

reacción locales. Diferencias menores a 0.5% pueden parecer insignificantes dadas las incertidumbres de los parámetros y las suposiciones de los modelos; sin embargo, para procesos industriales que producen grandes volúmenes con pequeños diferenciales entre los precios de los productos y los reactivos, una mejor en el rendimiento o la selectividad aún menor a este 0.5% puede ser la diferencia entre continuar operando o tener que realizar un paro técnico hasta esperar mejores precios de venta en un mercado globalizado.

5.2 1D_IQITC Oxidación Parcial de Metanol

A continuación se presenta otro caso de estudio con diferencias más significativas en cuanto al efecto de las resistencias internas y externas sobre las velocidades de reacción. La oxidación del metanol a formaldehído se lleva a presión atmosférica a temperaturas entre 250 y 400 grados °C sobre un catalizador de Fe-Mn/MnO₂. La alimentación contiene una fracción mol del metanol de 0.05 con exceso de aire. El sistema de reacción y la cinética intrínseca reportada por Windes (1989) es:



$$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.5}}{1 + K_a p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.5}} = \frac{6250 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{cat} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^{0.5}} \cdot e^{\frac{-79496 \text{ J/mol}}{RT}} \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.5}}{1 + 27 \cdot \text{atm}^{-0.5} \cdot e^{\frac{-8368 \text{ J/mol}}{RT}} p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.5}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{\text{CH}_2\text{O}}^{0.5}}{1 + p_{\text{CH}_2\text{O}}^{0.5}} = \frac{5.6 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{cat} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^{0.5}} \cdot e^{\frac{-66944 \text{ J/mol}}{RT}} \cdot p_{\text{CH}_2\text{O}}^{0.5}}{1 + \text{atm}^{-0.5} p_{\text{CH}_2\text{O}}^{0.5}}$$

La Tabla 5.3 muestra los datos y parámetros de partícula (Windes, 1989), las condiciones de operación (Tesser, 2003) y datos de diseño (Lordanidis, 2002) se enlistan en la Tabla 5.4.

A diferencia del ejemplo mostrado en la Sección 5.1, para este caso se incluye un coeficiente global de transferencia de calor calculado mediante la correlación de Dixon (Sección 3.5). Los datos originales se refieren a una partícula cilíndrica pero en los cálculos se emplean geometría esférica mediante un diámetro equivalente que corresponda a un área externa igual (este es un procedimiento de uso extendido en diferentes textos).

Tabla 5.3: Parámetros asociados a una partícula de catalizador para la oxidación parcial de metanol con el módulo 1D_IQITC.

Parámetros	Valor
d_{pv} [cm]	0.46
ρ_p [gm/cm ³]	2.0
D_e [cm ² /s]	0.049
k_e [W/(cm K)]	0.02
k_m [m/s]	0.25
h_m [W/ m ² K]	400
a_m [m ² /gm]	0.001
ΔH_1 [kJ/mol]	-158.7
ΔH_2 [kJ/mol]	-233.2

Tabla 5.4: Condiciones de operación y datos de diseño de oxidación parcial del metanol a formaldehído.

Datos	Valores	Datos	Valores
$P_{in} [bar]$	1.5	$L_R [m]$	1.44
$T_{in} [K]$	517	$d_T [m]$	0.0266
$T_c [K]$	540	$h_w [W/(m^2 K)]$	608
$u_{s0} [m/s]$	2.4	$U_w [W/(m^2 K)]$	195
$\rho_B [gm/cm^3]$	1.0	$\Delta P [bar]$	0.2

La Figura 5.4 muestra la variación de las concentraciones del metanol y del formaldehído a lo largo del reactor. Nuevamente las curvas continuas consideran ambas resistencias mientras que las punteadas las desprecian. Para este caso de estudio, sí se observan diferencias importantes para los flujos del reactivo y el producto principal entre considerar o no considerar efectos internos y externos de masa y calor. Los perfiles mostrados corresponden a los flujos molares que pueden relacionarse fácilmente con las concentraciones a partir del flujo molar total, la presión local y la temperatura. Dependiendo de la longitud total del reactor las variaciones a la salida pueden resultar considerables.

La Figura 5.5 compara los perfiles de las concentraciones del reactivo en la mezcla reaccionante, la superficie externa y el centro del catalizador. En este caso resulta evidente que las resistencias externas pueden despreciarse mientras que ahora sí resultan significativas las resistencias internas a la transferencia de masa. La Figura 5.6 hace una comparación análoga pero asociada a las temperaturas. Ahora los perfiles muestran que la resistencia externa a la transferencia de calor resulta más significativa mientras que la interna resulta despreciable. Es notable que para la masa la resistencia significativa es la interna mientras que para el calor la externa.

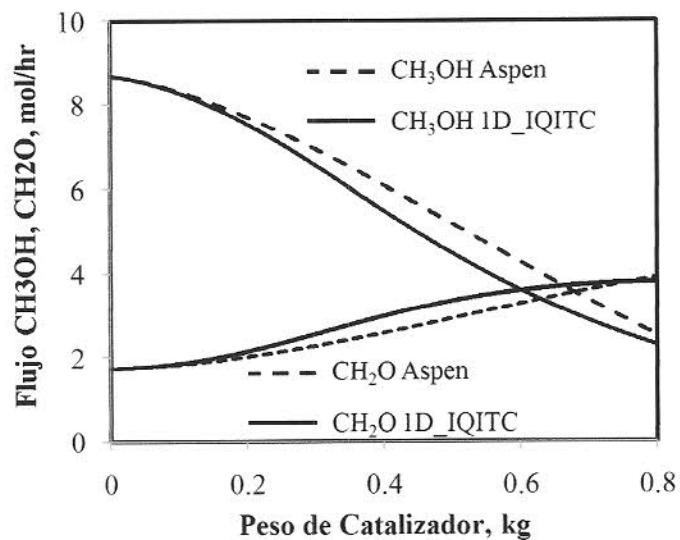


Figura 5.4: Comparación entre los perfiles axiales de los flujos molares de CH_3OH y CH_2O para la oxidación parcial del metanol.

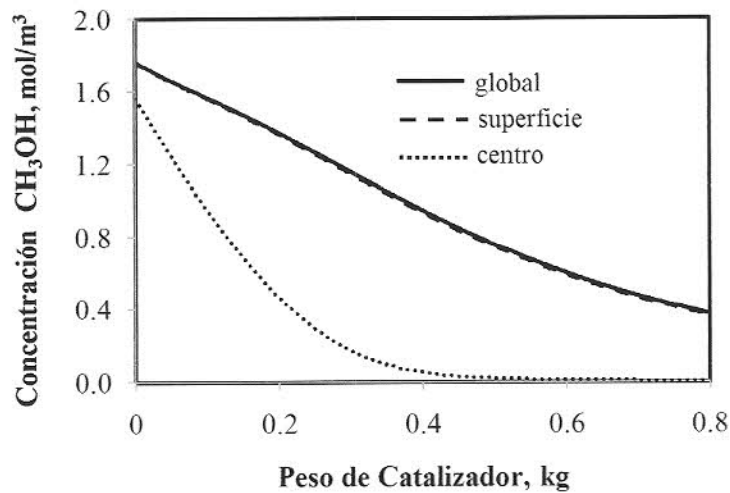


Figura 5.5: Concentración de CH_3OH en el centro y superficie de la partícula y el global en el fluido con módulo 1D_IQITC.

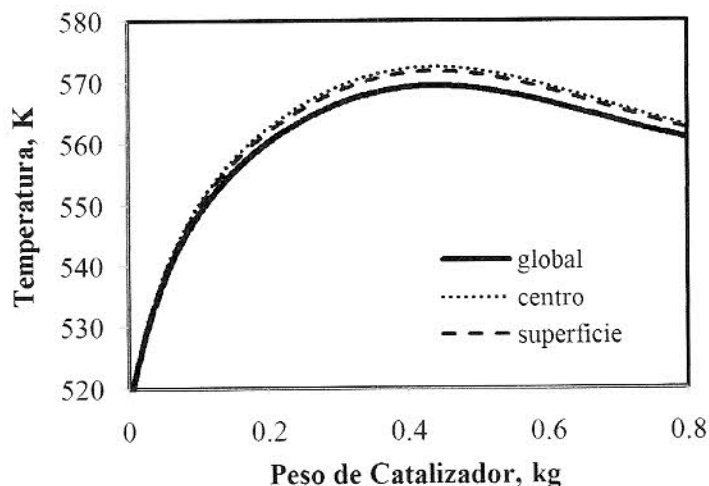


Figura 5.6: Perfiles axiales de las temperaturas global, en la superficie externa y en el centro del catalizador para la oxidación parcial de metanol con el módulo 1D_IQITC.

La diferencia principal entre el módulo de ASPEN y los desarrollados en este trabajo es la dificultad para evaluar las velocidades locales de reacción. La Figura 5.7 contrasta ambas predicciones. Es importante tomar en cuenta al comparar ambos perfiles que los perfiles son resultado de la combinación de las fuerzas motrices (funcionalidades de las concentraciones o presiones parciales) y las constantes de velocidad que dependen de manera exponencial de los perfiles de temperatura. Las diferencias resultan evidentes. Pueden existir casos en que a la salida del reactor los resultados sean similares si el reactor se encuentra sobrediseñado pero también es fácil pensar en que existan condiciones en que las diferencias sí se impescindible tomarlas en cuenta.

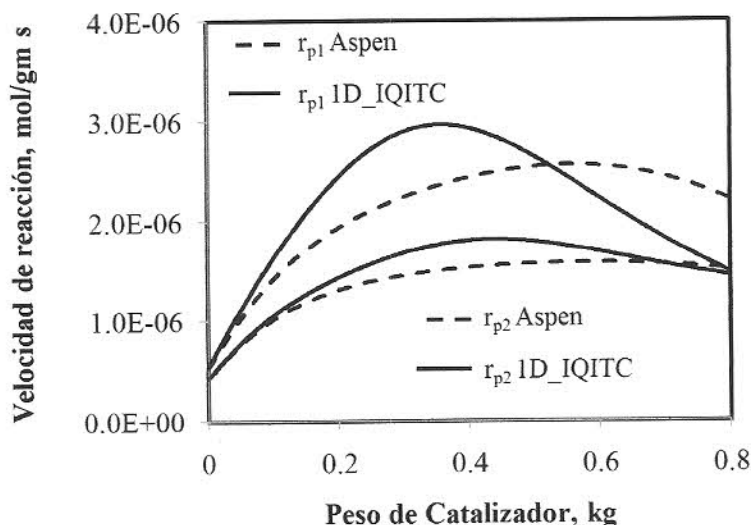


Figura 5.7: Velocidades catalíticas para el modelo 1D_IQITC y Aspen de la oxidación parcial del metanol.

5.3 Módulo 2D para la Epoxidación de Etileno

En esta sección se retoma la oxidación parcial del etileno. Este caso de estudio resulta ad hoc debido a que el módulo desarrollado para el modelo bidimensional sólo permite emplear cinéticas catalíticas explícitas, es decir, las expresiones cinéticas deben emplear constantes de velocidad y órdenes de reacción aparentes de manera que ya incluyan los efectos de las resistencias internas y externas. Salvo los parámetros de la difusión efectiva radial, $D_r = 2.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, y la conductividad efectiva radial, $k_r = 1.45 \text{ W}/(\text{m K})$, el resto de los parámetros y condiciones de operación son idénticas a las presentadas en la Sección 5.1. Se emplearon 13 nodos incluyendo el centro (nodo 0). A modo de prueba de escritorio se realizaron corridas en que se comparan los resultados del modelo bidimensional con $D_r \rightarrow \infty$ y $k_r \rightarrow \infty$ ¹ contra los de un modelo unidimensional. Bajo estas circunstancias los resultados deben coincidir. Estas pruebas no se incluyen en este documento y también es

¹ Se utilizó la etiqueta de capa límite -1 (Sección 4.4) para poder emplear un coeficiente global de transferencia de calor en la pared

claro que aunque resultaron satisfactorias constituyen solamente una *condición necesaria* y no prueban formalmente que el módulo está libre de errores conceptuales o de programación.

La Figura 5.8 muestra los perfiles axiales para los 13 nodos radiales. Es importante aclarar que el simulador calculó los perfiles axiales para los 13 puntos discretos (nodos) correspondientes a las posiciones radiales. El gráfico presenta perfiles radiales “continuos” porque el programa que se empleó para generarlo interpola entre éstos. Inspección de esta figura revela claramente que para este caso de estudio no existen variaciones significativas de la concentración de este reactivo en la dirección radial. Las variaciones para el otro reactivo aún son menores porque éste se alimenta en exceso.

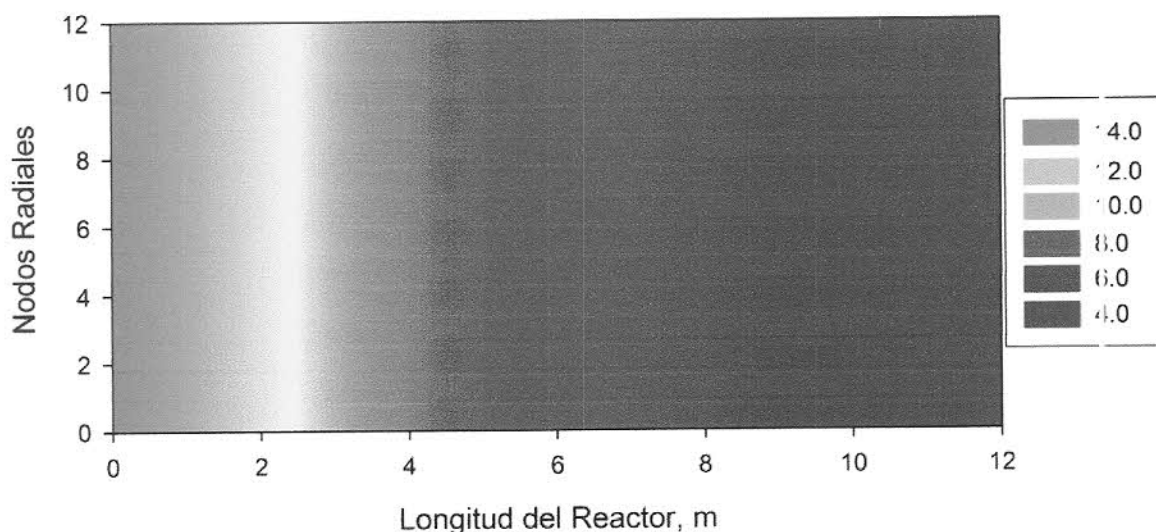


Figura 5.8: Perfil bidimensional de la concentración del oxígeno (mol/m^3) para la epoxidación del etileno del módulo 2D_IQITC.

La Figura 5.9 muestra las variaciones axiales y radiales de la temperatura global a lo largo del reactor para la oxidación parcial del oxígeno. El componente radial surgió considerando 13 nodos discretos a pesar de que se muestran perfiles continuos. A diferencia de los perfiles de concentración del reactivo que sólo mostraban variación radial, la temperatura claramente muestra cambios significativos en ambas direcciones. Estas diferencias

(superiores a 30°C) corroboran la necesidad de un modelo bidimensional para este sistema de reacción bajo estas condiciones de operación.

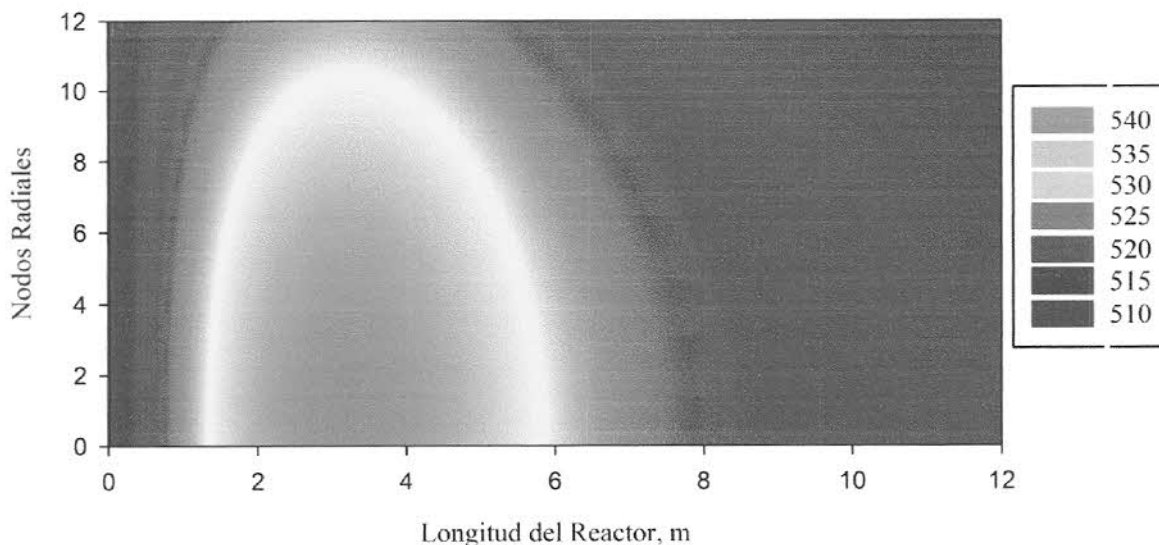


Figura 5.9: Perfil bidimensional de la temperatura (K) de la mezcla reaccionante para la epoxidación del etileno del módulo 2D_IQITC.

Los perfiles radiales pueden promediarse para diferentes posiciones axiales y así obtenerse perfiles promedio de las concentraciones y la temperatura. La Figura 5.10 muestra la variación de la temperatura promedio y la compara con aquella estimada mediante un modelo unidimensional. Aparentemente las diferencias parecen pequeñas pero dado el efecto exponencial de la temperatura sobre las constantes de velocidad y de equilibrio estas variaciones pueden resultar relevantes.

Resulta claro que los resultados que realmente importan, aún de un modelo bidimensional, son las concentraciones y temperatura promedio a la salida de reactor. Las comparaciones mostradas no son suficientes para conocer si un modelo bidimensional es requerido para este reactor, las diferencias parecen pequeñas y el modelo más simple pudiera resultar adecuado para este reactor de 12 metros (equivalente a 20 kg de

catalizador). En cambio, si el reactor fuera de 3.5 m las variaciones a la salida sí serían relevantes sin ninguna duda. Más aun, puede que la conversión resulte similar a la salida pero si las temperaturas radiales son muy diferentes y las energías de activación de las reacciones en competencia son también diferentes, entonces la selectividad se vería fuertemente influenciada. El análisis de la selectividad no se incluye porque van más allá de los alcances que se pretenden con esta demostración.

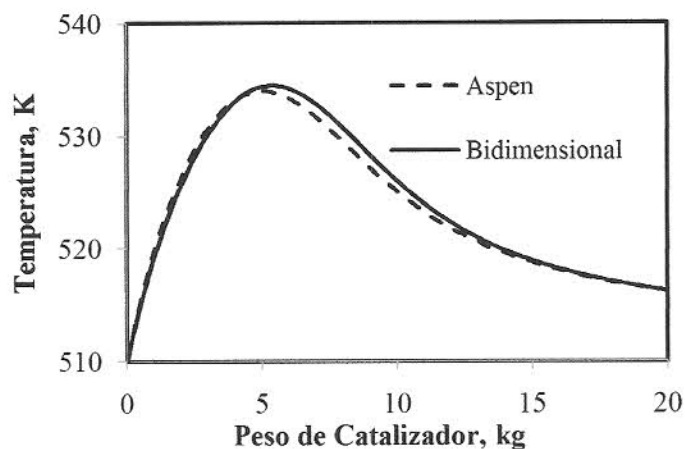


Figura 5.10: Comparación de los perfiles axiales de la temperatura promedio estimada con el módulo 2D_IQITC contra el modelo RPlug de ASPEN.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

Se desarrollaron cuatro módulos de usuario de reactores programados en Fortran 77 y que funcionan dentro de Aspen Plus.

- Modelo Unidimensional con temperatura constante en la chaqueta (1D_IQITC).
- Modelo Unidimensional con transferencia de calor y flujo concurrente en la chaqueta (1Dcc_IQITC).
- Modelo Unidimensional con transferencia de calor y flujo contracorriente en la chaqueta (1Dct_IQITC).
- Modelo Bidimensional con temperatura constante en la chaqueta (2D_IQITC).

Los tres módulos unidimensionales evalúan las velocidades de reacción mediante procedimientos algorítmicos pues considera resistencias a la transferencia de masa y calor tanto internas como externas. El módulo bidimensional requiere conocer expresiones explícitas para evaluar las velocidades catalíticas.

Los módulos desarrollados pueden ser herramienta importante en el ámbito industrial, ya que pueden ser fácilmente integrada en la plataforma de Aspen Plus. Dado su

acoplamiento, que es consistente con las corrientes del simulador, puede ser integrado a diagramas de flujo en donde se tengan una variedad de equipos o para fines de diseño.

Algunas recomendaciones para extender los alcances de este trabajo son:

La complejidad y diversidad de los sistemas de reacción pueden ser tan variados que es importante acotar que aunque lógicamente el algoritmo empleado esté correcto, las reacciones altamente exotérmicas fácilmente pueden presentar problemas de convergencia al considerar resistencias internas a la transferencia de masa y calor. Lo anterior suele deberse al efecto exponencial de la temperatura sobre las constantes de velocidad aunado a las dificultades numéricas cuando la concentración de algún reactivo tiende a cero. A pesar de que para fines prácticos valores de 10^{-8} , 10^{-12} o 10^{-18} pudieran considerarse cero dependiendo de las unidades, numéricamente sí hacen diferencia y pueden ocasionar problemas serios para poder escoger una buena aproximación. Por lo tanto, se recomienda desarrollar algoritmos de solución robustos y eficientes en tiempo de cómputo para evaluar velocidades de reacción heterogéneas con resistencias internas y externas. La eficiencia en el tiempo de procesador es de mayor importancia para el modelo bidimensional, sobre todo cuando se trata de sistemas con reciclos en donde la simulación modular tiende a ocupar muchas iteraciones de todo el sistema.

Las correlaciones usadas en los módulos pueden ser ampliadas o actualizadas para los parámetros de masa y calor globales, además de introducir correlaciones que permitan estimar ciertos parámetros de transporte en la partícula. Esto requerirá mejorar la interfase de usuario para introducir los valores requeridos por los módulos junto con la cinética, ésta puede ser modificada vinculándola con un programa visual que corresponderá al requerido para la versión del simulador y con ello simplificar la introducción de valores y visualización de los módulos.

Referencias

Alhumaizi K. I. y Abahussain A. (2007), *Analysis and Simulation of Cross-Flow Reactor for Ethylene Epoxidation*, Chemical Product and Process Modeling, **2**, Iss. 1, Art. 6.

Al-Juaied M.A.; Lafarga D. y Varma A. (2000), *Ethylene Epoxidation on Ag-Cs/r-A₂O₃ Catalyst: Experimental Results and Strategy for Kinetic Parameter Determination*, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, **39**, 2148-2156.

Al-Juaied M.A.; Lafarga D. y Varma A. (2001), *Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model*, Chemical Engineering Science, **56** 395-402.

Aspen Plus (2004a), *APRYSYS 111 Physical Property Data*, Aspen Tech.

Aspen Plus (2004b), *Getting Started Customizing Unit Operation Models*, Aspen Tech

Aspen Plus (2004c), *User Models*, Aspen Tech.

Cornelio Avi. A. (2006), *Dynamic Modelling of An Industrial Ethylene Oxide Reactor*, Indian Chemical Engr. Section A, **48**, No.3.

Froment, G. F. y Bischoff, K. B. (1979), *Chemical Reaction Analysis and Design*, John Wiley.

Rase, H. F. (1990), *Fixed-bed reactor design and diagnostics*, Butterworth publishers.

Tiscareño (2008), *ABC para Comprender Reactores Químicos con Multireacción*, Editorial Reverté.

Tesser R., Di Serio M., Santacesaria E. (2003), *Catalytic oxidation of methanol to formaldehyde: an example of kinetics with transport phenomena in a packed-bed reactor*, *Catalysis Today*, **77**, 325-333.

Westerstep, K. R. y Ptasiński, K. J. (1984), *Safe design of cooled tubular reactors for exothermic, multiple reactions; parallel reactions-II. The design and operation of an ethylene oxide reactor*. *Chemical Engineering Science*, **39**, 245-252.

Windes, L. C., Schwedock, M. J., Ray, W. H. (1989), *Steady state and dynamic modeling of a packed bed reactor for the partial oxidation of methanol to formaldehyde I*. *Chemical Engineering Science*, **78**, 1-71.