SIMULACIÓN DINÁMICA DE UN SISTEMA ACOPLADO

REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO – REGENERADOR DE LECHO FLUIDIZADO.

CASO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DEL *n*-BUTANO

129665
BIBLIOTECA

TESIS QUE PRESENTA EL

ING. QUIM. RAFAEL MAYA YESCAS

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

MARZO DE 1992

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

SIMULACIÓN DINÁMICA DE UN SISTEMA ACOPLADO

REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO

|

REGENERADOR DE LECHO FLUIDIZADO

CASO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DEL n-BUTANO

Tesis que para obtener el grado de:
Maestro en Ingeniería Química
de la **División de Ciencias Básicas e Ingeniería**
de la **Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa**
presenta:

Ing. RAFAEL MAYA YESCAS

Asesorado por:

Dr. HÉCTOR FELIPE LÓPEZ ISUNZA

México D.F. a 30 de Marzo de 1992.

ſ8ỹ ſ′ +:xp y▲ ſ′ ,x:d:xp dv̄ x

Este trabajo está dedicado a todas aquellas personas que me han brindado su apoyo y amistad, y de manera muy especial:

a Claudia Patricia
a Nico y Helia

Agradecimientos

Como todos sabemos, un trabajo del tipo aquí presentado no es obra de una sola persona (ni de dos), sino de un conjunto de condiciones globales en las que interviene mucha gente; siendo así, la página de agradecimientos nunca quedará completa por extensa que se escriba. A pesar de ello y disculpando las omisiones quiero hacer notar la participación de algunas personas:

En primer lugar quiero agradecerle a mi asesor, Felipe López, su interesada cooperación en el desarrollo del proyecto y el haber estado todo el tiempo dispuesto a la discusión de resultados, estrategias numéricas, etc., además de nunca haber conservado un desacuerdo por mas de 25 seg. De hecho, de su participación se constituye un gran porcentaje del trabajo y, por qué no explicitarlo, de la formación obtenida al realizarlo. Otra persona que aportó mucho con sus discusiones es Richard Ruiz, quien a pesar de estar todo el tiempo al margen del trabajo siempre estuvo abierto a la discusión, aportando ideas interesantes acerca de los resultados y de futuras tendencias.

Otro tipo de cooperación radicó en la participación de dos profesores del Área de Ingeniería Química: Ricardo Lobo por haber estado siempre en contra del modelamiento como tema único de una tesis, ya que de esa manera y con sus consejos de investigación aclaró mucho el panorama, y además gracias a sus opiniones acerca del protocolo de la tesis este trabajo tomó un enfoque diferente, mas creativo; y Uriel Aréchiga por nunca haberme tomado en serio y con ello pudo darme algunas opiniones sobre tópicos que parecían sumamente lejanos pero que eran muy importantes.

Un agradecimiento extenso y especial a los sinodales del examen: el Dr. Rafael Torres, el Dr. Tomás Viveros y el Dr. Mario Vizcarra, quienes además de revisar la Tesis la enriquecieron con sugerencias y consejos, ayudando así a que fuese mas legible (en el límite de lo posible); los errores que persistieron son míos.

A todos mis amigos por haberme apoyado y ayudado, en especial a Sergio y Lourdes, mi hermano Eduardo Arriola, Chabelle, Enrique Aduna y Nathan y MariCarmen aún en la lejanía.

Un gran agradecimiento (porque tiene que alcanzar para todos y de a mucho) para mis alumnos, quienes siempre me motivaron a continuar en esta faena que, a veces, parecía terrible e infinita; en especial un reconocimiento a: Rocío, Nati, Rossana, Rosa María, Marlene, Elizabeth, Carola, Juanita, José Juan, Armando, Nacho, Tacho, Javier, Roberto, Alex, Mario, Raquel, Elsa, Sara, Laura, Juan Carlos, Julieta, Cristina, Germán, Silvia, Diana, Victoria, Ana, Omar y los que me falten y los demás también.

Al Área de Ingeniería Química, completa, por su apoyo.

Por último, se agradece al CONACyT su apoyo con la beca de maestría de Octubre de 1989 a Septiembre de 1991.

INDICE

RESUMEN 1

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS 5
1.2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN 5

CAPÍTULO 2. ELECCIÓN DEL SISTEMA REACCIONANTE

2.1 ANTECEDENTES DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE n-BUTANO 14
2.2 EL MECANISMO DE LA REACCIÓN 15

CAPÍTULO 3. DESARROLLO DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS

3.1 MODELO DEL REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO 29
3.2 MODELO DEL REGENERADOR DE LECHO FLUIDIZADO 38

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE LA DINÁMICA INDIVIDUAL DE CADA REACTOR

4.1 OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS EN ESTADO ESTACIONARIO PARA EL REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO (RLT) 48
4.2 OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS EN ESTADO ESTACIONARIO PARA EL REGENERADOR DE TANQUE AGITADO 53
4.3 SOLUCIÓN AL MODELO DEL REACTOR DE LECHO TRANSPORTADO EN ESTADO TRANSITORIO. ARRANQUE
4.3.1 APLICACIÓN DEL MÉTODO DE CARACTERÍSTICAS 56
4.3.2 PERFILES X, θ, y PARA EL ARRANQUE DEL RLT 63
4.3.3 PLANOS DE FASE PARA EL CASO BASE 73
4.4 RESULTADOS PARA EL ARRANQUE DEL REGENERADOR DE TANQUE AGITADO 78
4.5 CONCLUSIONES 82

CAPÍTULO 5. DINÁMICA DEL SISTEMA DE REACTORES ACOPLADOS. CASOS DE SIMULACIÓN

5.1 SIMULACIÓN DE LAS POLÍTICAS DE OPERACIÓN 85
5.1.1 PERFILES X, θ, y 86
5.2 SIMULACIÓN DE PERTURBACIONES AL CASO BASE 100
5.2.1 RESPUESTA DE LOS CASOS PERTURBADOS 100
5.3 CONCLUSIONES 106

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

6.1 COMPENDIO DE CONCLUSIONES 110
6.2 SUGERENCIAS PARA ESTUDIOS POSTERIORES 114

NOTACIÓN

N1.1 Variables dimensionales latinas 117
N1.2 Variables dimensionales griegas 120
N2.1 Variables adimensionales latinas 120
N2.2 Variables adimensionales griegas 122

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 125

APÉNDICE A. PARÁMETROS UTILIZADOS 129

RESUMEN

El modelamiento de reactores químicos es una importante herramienta en su diseño, optimización y control. En el presente trabajo se eligió un sistema *Reactor-Regenerador* acoplado, novedoso en cuestión de que el desarrollo de modelos de este tipo de sistemas aun está en sus comienzos, y en que se propone utilizarlo para realizar la oxidación parcial del n-butano (n-C_4) a fin de producir anhídrido maleico (AM). El mecanismo de la reacción catalítica elegida, en su forma detallada, no se encuentra aún disponible en la literatura por lo que, en base a algunos antecedentes experimentales, se propone una posible ruta de reacción y se encuentran sus expresiones cinéticas.

Una vez elegido el sistema reaccionante se desarrollan los modelos matemáticos para los reactores, los cuales se caracterizan por ser determinísticos, fundamentales, heterogéneos (en este caso sólido-gas) y dinámicos (en estado transitorio).

La solución de los modelos propuestos se realiza en cuatro partes:

a) El modelo para cada reactor se resuelve de manera independiente, encontrando su respuesta para tiempos muy largos, *i.e*, se analiza el estado estacionario.

b) Se resuelve cada modelo, nuevamente de manera independiente, para tiempos muy cortos, analizando los cambios que tienen lugar durante el arranque de cada uno de los aparatos.

c) Se realiza la solución conjunta de los modelos, los cuales se acoplan mediante la medición de las variables en la superficie del sólido (catalizador + soporte), ya que éste es común a ambos reactores. En esta sección se proponen a manera

de casos de simulación tres políticas de operación del sistema, las cuales se comparan entre sí para proponer cual de ellas es la que optimiza los parámetros de conversión, selectividad y gasto energético. Sus características son:

c.1) ambos reactores trabajan a distintas temperaturas, y las conservan debido a que se encuentran inmersos en baños de sales fundidas;

c.2) similar al caso anterior, pero considerando los reactores como adiabáticos, además existe recuperación de calor entre las corrientes de entrada y salida de catalizador;

c.3) ambos reactores funcionan de manera adiabática, a la misma temperatura de operación.

d) Se analiza la estabilidad de la operación mediante la simulación de perturbaciones recibidas por el sistema, las cuales tienen las siguientes formas típicas:

d.1) aumento de la concentración del reactivo (n-C_4) al doble de su valor base, siguiendo una función en escalón;

d.2) aumento de la temperatura del gas que se alimenta al reactor hasta un 115% de su valor base, siguiendo una función rampa;

d.3) misma que en el inciso d.2, pero además el regenerador experimenta una perturbación análoga.

Tanto la dinámica del desempeño individual de los reactores como aquella del sistema en su conjunto se analizan mediante los perfiles X, θ, y (vectores adimensionales de concentración, fracción de sitios catalíticos y temperaturas respectivamente) medidos en relación a posición y/o tiempo, que se obtienen como salidas del programa de simulación, así como mediante la aplicación de la técnica de seguimiento de los planos de fase en el tiempo para el caso del reactor, y la construcción del diagrama de bifurcación para el caso del regenerador.

Se proponen tres políticas de operación del sistema acoplado, cada una de ellas difiriendo en el gasto energético requerido y se concluye con la proposición del mejor de los casos simulados como el caso base de operación. Una vez elegido, éste se somete a perturbaciones típicas simulando la respuesta del sistema en su conjunto. Tal y como se confirma en el análisis de la dinámica individual de cada aparato, el sistema no presenta múltiples estados estacionarios para la región de operación elegida.

Entre las conclusiones mas importantes destaca el haber encontrado que la operación del reactor de lecho transportado se desarrolla de manera casi isotérmica, situación que coincide con resultados experimentales publicados para reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos [Wainwright y Hoffman (1974)]. Además se pudo simular también la alta selectividad observada para este tipo de reactores, atribuida a la isotermicidad de la operación.

El desarrollo de los modelos matemáticos derivó ecuaciones diferenciales parciales hiperbólicas no lineales de primer orden, las cuales, aparentemente, eran difíciles de tratar, pero debido a la isotermicidad de la operación el problema matemático se redujo de una manera considerable.

El trabajo se deja abierto a aquellos modelos mas complicados que se necesiten aplicar a sistemas de mayor tamaño, y principalmente, a la posible implementación de nuevas cinéticas para la reacción estudiada e inclusive de nuevas reacciones que se lleven a cabo en sistema de reactores acoplados similares a los modelados, las cuales sean obtenidas en estudios experimentales posteriores. Además, se deja como antecedente la factibilidad de la implementación industrial del sistema descrito.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudio del comportamiento dinámico de un sistema acoplado Reactor - Regenerador para conocer su respuesta a los fenómenos de operación en estado estacionario y estabilidad a perturbaciones típicas

1.1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1) Proponer un sistema acoplado reactor-regenerador.
2) Construir los modelos dinámicos del sistema planteado mediante la elaboración de los balances de materia y energía en estado transitorio.
3) Proponer un mecanismo de reacción factible y, en base a él, proponer las expresiones cinéticas a utilizar en el modelo.
4) Implementar un simulador del sistema propuesto y realizar experiencias teóricas para predecir su comportamiento dinámico, incluyendo el seguimiento del arranque y la respuesta a perturbaciones típicas.

1.2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Modelamiento de los Reactores Químicos

El conocimiento a *priori* de la respuesta dinámica de los reactores químicos ha cobrado cada vez mas importancia en el campo del diseño y optimización de los mismos, ya que a través del uso de modelos matemáticos se pueden dar los primeros pasos en la elaboración del diseño de experimentos, proponer políticas de escalamiento de los aparatos, optimizar la operación a nivel industrial de éstos, etc [Denn (1986)].

El desarrollo de los modelos matemáticos se basa en la aplicación de los principios de conservación ya establecidos, que para el caso de reactores químicos están resumidos en la primera ley de la termodinámica: "*... en cualquier proceso, la materia y la energía no se crean ni se destruyen, unicamente se transforman*". Así, el modelo matemático del reactor parte de las ecuaciones de conservación de la materia, para cada una de las especies que existen en cada una de las fases presentes, y de la energía, para cada una de las mismas fases.

El objetivo de desarrollar un modelo matemático es conocer o explicar el comportamiento de un sistema que opera en un cierto intervalo de condiciones y entradas. Así, en el caso de un sistema de reactores químicos, el modelo puede ser utilizado para diseñar el conjunto de aparatos a utilizar para lograr los objetivos de producción dados y, en un paso posterior, para diseñar un esquema de control que mantenga el proceso dentro de los límites de seguridad de la operación mientras la producción se maximiza. En la figura 1.1 se ilustra el proceso lógico de modelamiento.

Al desarrollar modelos matemáticos para reactores químicos uno se encuentra con que existen de varios tipos, entre los mas utilizados: *determinísticos (fundamentales) o estocásticos (empíricos), seudo-homogéneos o heterogéneos, etc.*; los cuales pueden ser útiles dependiendo del sistema en particular. Algunas ventajas que presentan los diferentes modelos son:

a) Los modelos estocásticos están limitados al intervalo de condiciones de operación para el que fueron obtenidos, dada su naturaleza empírica en la mayor parte de los casos. Siendo así, su utilización como herramienta de escalamiento resulta riesgosa. Sin embargo, cabe notar que su implementación resulta sencilla por lo general, siendo útiles para propósitos de optimización de equipo en proceso. Por el contrario, los modelos determinísticos se basan en resultados

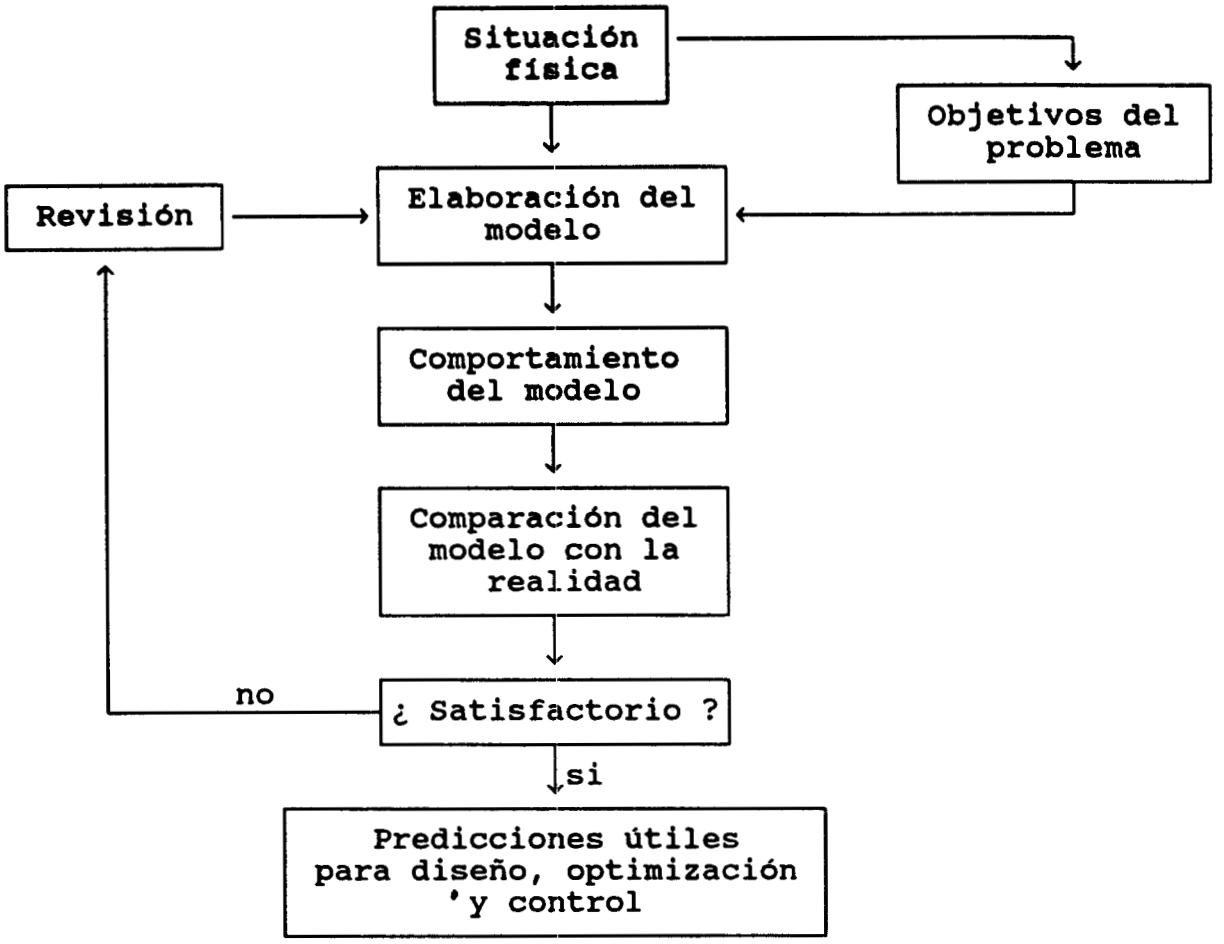


figura 1.1. Diagrama de flujo lógico del proceso de modelamiento
[Denn (1986)]

fundamentales, respaldados por una teoría aceptada, *i.e,* se respaldan en la evidencia experimental, por lo que son una herramienta confiable en la derivación de parámetros de diseño y escalamiento de procesos; aunque, dada su naturaleza, puede resultar difícil su desarrollo, implementación y solución.

b) Los modelos de tipo seudohomogéneo resultan ser mas fáciles de manejar desde el punto de vista de su solución numérica; sin embargo, presentan la grave desventaja de englobar en pocos parámetros (normalmente valores efectivos o

efectividades), los fenómenos de transporte involucrados en los procesos de difusión-reacción, coeficientes de transferencia en la interfase sólido-fluido y transporte interpartícula, además de "promediar" las propiedades de la seudofase, densidad y capacidad calorífica; estos valores deben ser estimados o "medidos", con lo que se aumenta la incertidumbre del sistema. Los modelos heterogéneos, en cambio, consideran de manera explícita estas interacciones y diferencias, permitiendo un conocimiento mas profundo de sus relaciones en el fenómeno global, aunque añadiendo al sistema matemático los coeficientes de transporte en la interfase que requieren de medición o estimación *a priori*, además de aumentar el número de ecuaciones simultáneas a resolver.

Para el caso del modelamiento de un sistema de reactores heterogéneos, en el cual la interacción gas-sólido se considera como uno de los procesos principales, ya que se está estudiando una reacción catalítica en la cual la fracción de sitios activos del catalizador juega un papel tan importante como el de un reactivo; y que por otro lado, se requieren resultados novedosos, *i.e*, los datos experimentales obtenidos para este sistema no se encuentran publicados aún, se decidió elegir un modelo de tipo: fundamental, determinístico y heterogéneo.

Como reacción prototipo se escoge como caso particular la oxidación parcial de *n*-butano, a fin de obtener anhídrido maleíco como producto. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido que tiene como especie activa algún óxido de vanadio o vanadato y utiliza fósforo com promotor (catalizador tipo *VPO*). A este catalizador se le ha dado resistencia a la atrición mediante la adición de un esqueleto externo de sílice, altamente poroso a fin de no perder selectividad ni retrasar el tiempo de reacción [Contractor *et al* (1987), Bergna *et al* (1988)]. Este sistema se elige por el interés potencial de la producción de anhidrido maleico a partir de un alcano y por la existencia de

algunos resultados (a nivel cualitativo principalmente) publicados [*idem*].

Típicamente, las reacciones de oxidación parcial se han llevado a cabo en un solo paso en reactores de lecho fijo o fluidizado, utilizando aire como fuente de oxígeno gaseoso; sin embargo, se ha descubierto [Emig y Martin (1987)] que la presencia de este reactivo en la atmósfera de reacción promueve las reacciones de formación de CO y CO_2, resultando en una pérdida de la selectividad, fenómeno que se ve acentuado para los lechos fluidizados y atribuido al gran mezclado que presentan estos aparatos. Se ha tratado de corregir este problema [Bej y Rao (1991)] utilizando promotores (M_o y C_e), pero aún asi el rendimiento a AM no supera el 50 % debido a la presencia del oxígeno gaseoso (El rendimiento se define como: moles de AM formadas/moles de n-C_4 alimentadas). Los reactores de lecho fijo ofrecen además la desventaja de que, por lo general, el transporte de calor hacia o desde el exterior pierde eficiencia a medida que aumenta su diámetro. Dado que las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos son altamente exotérmicas tienden a elevar la temperatura de operación, promoviendo, en general, las reacciones de oxidación total, de energía de activación mayor y más exotérmicas aún, llegándose a obtener puntos calientes e inclusive disparos (*run away*), situaciones ambas que decrementan la selectividad de la reacción y provocan que la operación de este tipo de aparatos sea complicada y riesgosa [Lee et al (1985), Chandrasekharan y Calderbank (1979)].

Una alternativa para llevar a cabo la oxidación parcial de hidrocarburos es realizarla en un reactor de lecho transportado, en el cual el catalizador es arrastrado por la mezcla de reactivos (aire e hidrocarburo), con lo que se mejora la selectividad hacia el producto parcialmente oxidado [Wainwrigth y Hoffman (1974)], fenómeno que se atribuye a la operación practicamente isotérmica de este tipo de reactores; sin embargo, aún en este sistema, se

sigue teniendo la desventaja de la presencia del oxígeno en la fase gas.

A consecuencia de las observaciones realizadas anteriormente, en el presente trabajo se ha tomado otra alternativa para llevar a cabo la oxidación parcial, consistente en utilizar un sistema semejante al utilizado en el fraccionamiento catalítico de gasóleos (*FCC*), en el cual se tiene un reactor de lecho transportado al que se le alimenta el n-butano mezclado con nitrógeno (acarreador inerte) para arrastrar al catalizador activo (con los sitios catalíticos oxidados), una vez que la oxidación del hidrocarburo se ha llevado a cabo utilizando el oxígeno de la red metálica, a la salida del reactor se separan gas y sólidos parcialmente desactivados (con los sitios activos reducidos), el primero como producto y los últimos se mandan a un regenerador de lecho fluidizado que opera con aire, en el cual los sitios activos son reoxidados (ver figura # 1.2).

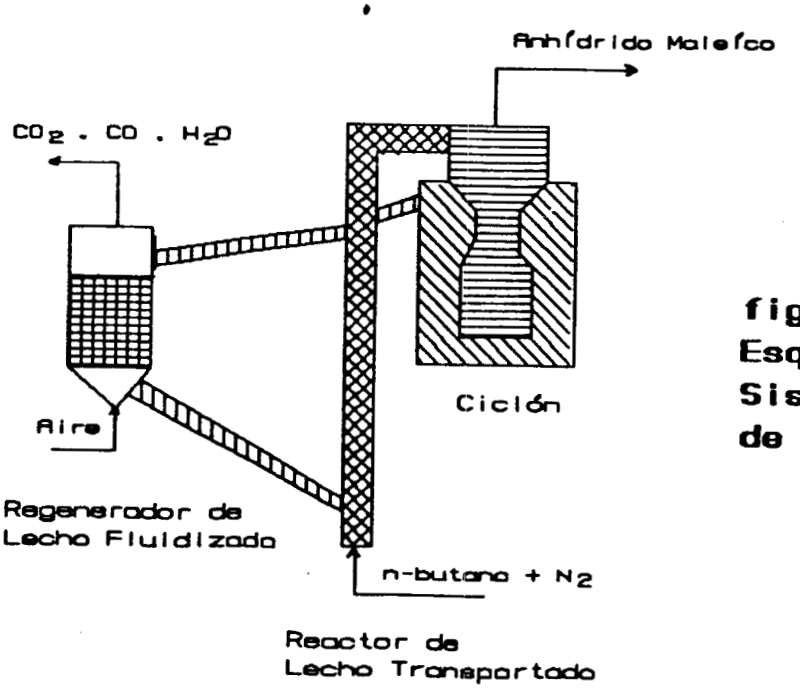


figura 1.2
Esquema del Sistema de Reactores

Ambas fases presentes, gas y sólido, poseen movimento en los reactores, y dado que las reacciones que se llevan a cabo son catalíticas, la transferencia de materia y energía en la interfase es importante. Además, existe la limitación física de que la cantidad de catalizador que se tiene en una partícula es finita, por lo que se deben de considerar los balances para sitios activos, adsorbidos y reducidos.

A fin de analizar la dinámica del sistema descrito, en el presente trabajo se desarrolla un modelo matemático, que describe la interacción entre los diversos fenómenos mencionados y es capaz, además, de simular las perturbaciones del medio. Este modelo es heterogéneo, *i.e.* describe de manera explícita el intercambio de materia y energía entre las fases presentes y considera el movimento de las éstas respecto a la pared del aparato y relativo entre ellas incluyendo los balances para cada tipo de sitio catalítico considerando su movimiento.

La elección de este tipo de modelo se basó en la necesidad de conocer de manera explícita las interacciones entre las fases presentes, debido a que al haber movimiento del catalizador es necesario introducir el análisis de su dinámica, ya que ésta involucra factores tan importantes como la contínua renovación de los sitios activos y, además, un gran arrastre de entalpía fuera del sistema que se presenta debido a la diferencia en la capacidad calorífica de la fase sólida respecto de la fase gaseosa, situación que favorece ampliamente el control de la temperatura.

El modelo para el reactor considera que ambas fases presentes se mueven siguiendo un flujo tipo pistón, teniéndose la capacidad de variar la velocidad relativa entre ellas asi como los coeficientes de transferencia. El regenerador es modelado como un tanque agitado contínuo, y tiene la capacidad de variar el tiempo de residencia de gas y sólido. Ambos modelos consideran de manera separada las entradas de gas y sólido, reactores no-isotérmicos y

no-adiabáticos, en el caso mas general, teniéndose como resultados la evolución en el tiempo de los perfiles de concentración, temperatura y fracción de sitios catalíticos.

En resumen, se pretende analizar comportamiento dinámico de un sistema de reactores que funciona de manera acoplada, llevando a cabo una reacción exotérmica, la oxidación parcial del *n*-butano. La dinámica del sistema acoplado no ha sido ampliamente publicada a pesar de que con esquemas semejantes de reactores se realizan procesos relevantes tales como el fraccionamiento catalítico de gasóleos y la amoxidación de metaxileno a isoftalonitrilo [Contractor *et al* (1987)], por lo que el desarrollo de resultados dinámicos resulta atractivo como un primer paso hacia el conocimiento de este tipo de sistemas reaccionantes.

La forma de resolverlo será la formulación de los modelos para cada uno de los reactores en estado transitorio y, una vez que esto se haya llevado a cabo, su solución utilizando una técnica numérica (método de las características y de Runge-Kutta según se desarrolla en el capítulo 3) debido a la presencia de los términos no lineales de reacción: la dependencia no lineal de la constante de velocidad con la temperatura propuesta en la forma de Arrhenius y el producto de las concentraciones de reactivo y producto con la fracción de sitios activos disponible.

El impacto de desarrollar la solución del modelo será aumentar del conocimiento de la dinámica del reactor de lecho transportado, de sistemas acoplados de reactores, y además, establecer algunas bases para posteriormente extender los modelos a sistemas mas complicados que tengan la misma configuración básica.

Capítulo 2

ELECCIÓN DEL SISTEMA REACCIONANTE

2.1 Antecedentes de la oxidación parcial de n-butano

Hacia 1980 el AM se obtenía principalmente por oxidación parcial catalítica del benceno, proceso desarrollado a nivel comercial desde 1928 [Emig y Martin (1987)], sin embargo, el rápido incremento a los precios de los hidrocarburos aromáticos durante la década de los 70's provocó una búsqueda de rutas alternas. A pesar de ello, se tropezó con el problema de que en aquellos años aun no se había preparado un catalizador que hiciese eficiente, desde un punto de vista comercial, la oxidación parcial de hidrocarburos de 4 carbonos, *i.e*, que la llevara a cabo en un solo paso, que tuviese altas conversiones y buena selectividad (aun no se lograba superar el 20%) [Wohlfart y Emig (1980)].

Para 1987 la producción de anhídrido maleíco a partir de *n*-butano y *n*-butenos era ya una realidad, obteniéndose que, en catalizadores de uso industrial, la selectividad se había aumentado hasta cerca del 50% para $_{n}$-C_4 en presencia de aire y entre el 50% y 60% para *n*-butenos [Emig y Martin (1987)]. Sin embargo, la ventaja aparente en el uso de olefinas se ve opacada ya que la alimentación del reactor requiere un pre-procesamiento para no contener especies ajenas (*n*-butano o *i*-buteno), lo que provoca un aumento en el costo del proceso.

Además de las rutas alternas previamente mencionadas se hallan en proyecto algunas otras como utilizar el *i*-buteno o hidrocarburos de 5 carbonos, además de las tecnologías futuristas que proponen alargar cadenas a partir de metano y etano. Sin embargo, se puede afirmar que bajo la situación actual de precios de hidrocarburos y tecnología disponible que el *n*-butano es la mejor opción para sustituir al benceno en la producción de AM. De hecho, en 1985 todo el anhídrido maleíco producido en los Estados Unidos de América fue hecho a partir de *n*-butano [Emig y Martin (1987)].

Por otra parte, los catalizadores de tipo *VPO* han demostrado

ser eficientes en la oxidación parcial de hidrocarburos, situación que se atribuye a su capacidad de incorporar oxígeno de su red cristalina a los productos de la reacción (mecanismo REDOX), pero también se ha visto que la presencia de oxígeno en fase gas durante la oxidación parcial del hidrocarburo puede promover pérdida en la selectividad. Sin embargo, una pérdida mayor en ésta se atribuye a la formación de especies altamente reactivas en la superficie catalítica (O^- y O_2^-), que segun se cree se forman por la influencia de la atmósfera oxidante [Contractor et al (1987)].

Dados los antecedentes hasta aqui expuestos, en 1987 se propuso separar los pasos RED y OX de la reacción en diferentes reactores, analogamente a lo que se hizo en los procesos de amoxidación de metaxileno para obtener *i*-ftalonitrilo y, en proyecto aún, la amoxidación de propileno para la producción de acrilonitrilo [Contractor et al (1987)].

Dada la creciente demanda en petroquímicos secundarios, y con ella la necesidad de utilizar los hidrocarburos de manera mas racional, en este trabajo se decidió modelar al sistema de reactores acoplados, en los cuales se separan los pasos RED y OX, a fin de poder predecir su comportamiento en la oxidación parcial del *n*-butano.

2.2 El Mecanismo de la Reacción

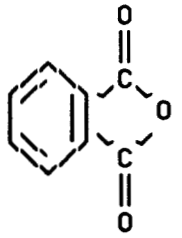
El mecanismo de reacción para oxidación parcial de hidrocarburos ha sido ampliamente estudiado [Mars y van Krevelen (1954), Simard et al (1955), Wainwright y Hoffman (1974), _____ y Foster (1979), Wohlfahrt y Emig (1980), _____ y Hofmann (1980), Fiolitakis et al (1983), Sharma et al (1984), Hodnet (1985), Wachs et al (1985), Hofman et al (1987), Ramzi et al (1987), Emig y Martin (1987), Martin y Emig, (1989), Bej y Rao (1991)], mas sin embargo, a la fecha aún no se tiene la certeza de cual es la ruta real de reacción [Bej y Rao (1991)]. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en el cuadro 2.2.1.

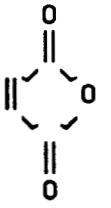
2.2.1 *CUADRO SINOPTICO*

Mecanismo de Reacción y Sistema Reaccionante

Autores y año	Reacción analizada	Mecanismo propuesto	Enfasis
Fiolitakis (1983)	 → AnM	REDOX en V_2O_5	Operación periódica
Wainwright y Hoffman (1974)	 → AnF	REDOX	Sistema de lecho transportado
Sharma et al. (1984)	 → AnM	REDOX en V_2O_5/Mo	Desactivación
Wolfahrt y Hoffman (1980)	n-C_4 → AnM	REDOX 5 reacciones complejas	Cinética
Hodnet (1985)	n-C_4 → AnM		Preparación del Catalizador
Wachs, Saleh, Chan y Chersich. (1985)	 → AnF	REDOX en V_2O_5	Soporte en TiO_2 (anatasa)
Simard et al (1955)	 → AnF	REDOX en $V_2O_{4\ 34}$ (falla)	Oxidos que se forman en la superficie

donde:

AnF:  ,

AnM: 

La reacción presenta un interesante desempeño de los sitios activos al llevarse a cabo, el cual, a grandes rasgos, consiste en que el catalizador presenta una red metálica, en la que se localizan los sitios cataliticamente activos, los cuales pueden

oxidarse en presencia de oxígeno gaseoso. Tomando como ejemplo al pentóxido de vanadio este paso puede ser de la siguiente manera:

$$V_2O_4 \xrightleftharpoons{O_2} V_2O_5$$

Una vez que ésto ha sucedido, al adsorberse sobre el sitio activo una molécula del reactivo (hidrocarburo), se lleva a cabo una reacción en la superficie en la que el producto obtenido es el hidrocarburo parcialmente oxidado y ahora el sitio en el que se llevó a cabo la reacción se encuentra en un estado reducido. Si se utiliza n-butano como ejemplo, este paso se ve de la siguiente manera:

$$(\text{n-}C_4H_{10}) / V_2O_5 \longrightarrow (C_4H_2O_3 + 4\ H_2O) / V_2O_4$$

Este sitio reducido se oxida nuevamente utilizando el oxígeno gaseoso y la secuencia continúa [Simard et al. (1955)].

La forma en la que se ha representado a los sitios activos de los catalizadores *VPO* es como una especie compleja en la red ($(VO)_2P_2O_7$), un vanadato, el cual se presume que promueve la formación de parejas V-V en la superficie catalítica, las cuales son muy activas para reacciones de oxidación y altamente selectivas hacia los productos parcialmente oxidados; además, se dice que estas especies son resistentes a la atrición y por lo tanto pueden ser utilizadas en lechos fluidizados [Contractor et al. (1987)].

Hasta 1980 [Martin y Emig (1980)], la producción de AM se llevaba a cabo utilizando principalmente benceno como materia prima, pero debido a las normas ecológicas actualmente en boga y al incremento en el precio de los hidrocarburos aromáticos el diseño de este proceso se ha descartado.

Alrededor de 1960 se propuso como una ruta alterna para la

obtención del AM la oxidación parcial de hidrocarburos lineales de 4 carbonos, dividiendo en 1962 este proceso en dos versiones:

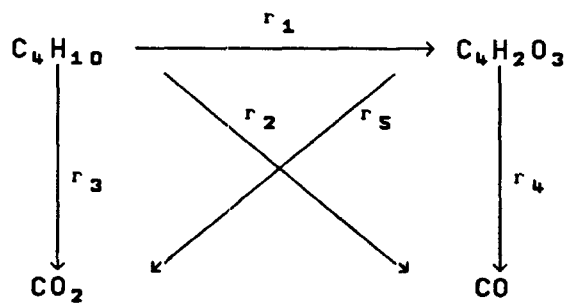
i) La oxidación parcial de *n*-butenos, cuidando evitar la presencia del *n*-butano en la alimentación; este proceso presentó el inconveniente de requerir un preprocesamiento de la materia prima [Wolfhart y Emig (1980)].

ii) La oxidación parcial de *n*-butano en presencia de aire; este proceso presentó el problema de la baja selectividad que hasta 1987 no se había superado [Emig y Martin (1987)]. Sin embargo, la investigación de modelos cinéticos que representen correctamente los datos obtenidos de velocidad de reacción y producción ha continuado a lo largo de los años, segun se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Mecanismos y Tasas de Reacción propuestas para la formación de Anhídrido Maleico a partir de n-Butano

1) Wohlfahrt, K.; Hofmann, H.(1980).

Mecanismo propuesto:



continuación Tabla 2.1

Matriz Estequiométrica y Datos Cinéticos:

Especie \ Reacción		1	2	3	4	5
N_2	1	0	0	0	0	0
O_2	2	-3.5	-4.5	-6.5	-1.0	-3.0
H_2O	3	4.0	5.0	5.0	1.0	1.0
CO_2	4	0	0	4.0	0	4.0
CO	5	0	4.0	0	4.0	0
$C_4H_2O_3$	6	1.0	0	0	-1.0	-1.0
C_4H_{10}	7	-1.0	-1.0	-1.0	0	0
$-\Delta H_{rxn}$ (kJ/kmol)		1.2606•6	1.5262•6	2.6586•6	2.656•5	1.398•6
$\ell n\ k_0$		2.901	-3.443	-3.938	2.265	3.284
E / R (^{0}K)		10 672	7 012	7 012	7 012	7 012

Tasas de Reacción: (kmol / s kg_{cat})

$$r_1 = k_1 C_2^{\,n} b_1 C_7 / (1 + b_1 C_7)$$

$$r_2 = k_2 C_2^{\,n} b_2 C_7 / (1 + b_2 C_7)$$

$$r_3 = k_3 C_2^{\,n} b_2 C_7 / (1 + b_2 C_7)$$

$$r_4 = k_4 C_2^{\,n} C_6 / (1 + b_1 C_7)$$

$$r_5 = k_5 C_2^{\,n} C_6 / (1 + b_1 C_7)$$

donde: k_J [=] (kmol / m^3)$^{1-n}$ / s, $n = 0.282$,

$b_1 = 429\ m^3$ / kmol, $b_2 = 2024\ m^3$ / kmol,

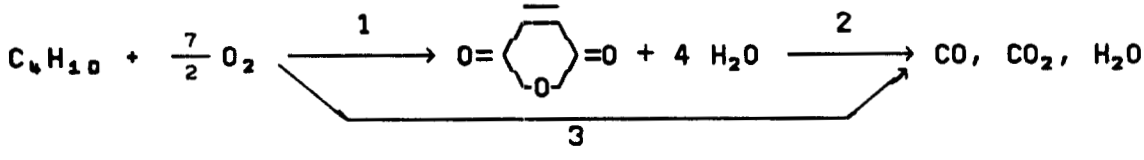
$C_2 \in [0.58, 3.83]$ mol / m^3, $C_6 \in [0.01, 0.134]$ mol / m^3,

$C_7 \in [0.13, 2.42]$ mol / m^3, $T \in [719, 777]$ ^{o}K.

continuación Tabla 2.1

2) Emig, G., Martin, F.(1987).

Mecanismo propuesto:



Tasas de Reacción:

$$r_1 = \frac{k_1 \, p_{C_4}^{0.47}}{1 + k_4 \, p_{ma}}$$

$$r_2 = k_2 \, p_{ma}$$

$$r_3 = \frac{k_3 \, p_{C_4}^{0.47}}{1 + k_5 \, p_{ma}}$$

donde:

$$k_i = k_{io} \exp\left(\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right), \quad i = 1, 3, 4, 5. \quad T_{ref} = 673^{\circ}K$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(\frac{-E_2}{R \, T} \right)$$

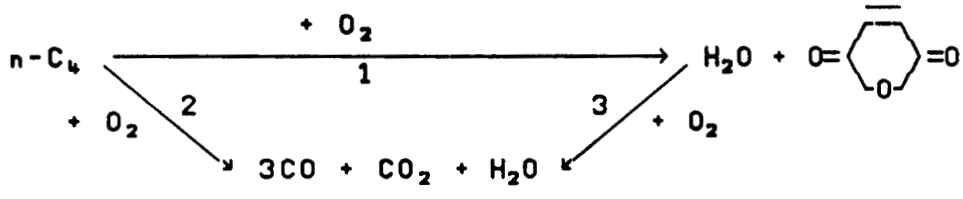
Datos Cinéticos:

Const	Factor pre-exponencial	Energía de Activación (kJ / mol)
k_1	4.21e-07 kmol/kg s $(kPa)^{0.47}$	91.5
k_2	1.476e+05 kmol/kg s kPa	165.0
k_3	4.09e-07 kmol/kg s $(kPa)^{0.47}$	91.5
k_4	1.111 kPa^{-1}	-59.3
k_5	3.564 kPa^{-1}	-59.3

continuación Tabla 2.1

3) Martin, F.; Emig, G.(1989).

Mecanismo propuesto:



Modelos para las cinéticas de Reacción:

Modelo 1 (Rideal-Eley*).

$$r_1 = \frac{k_1 P_{C_4} K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 P_{C_4} K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

$$r_3 = \frac{k_3 P_{C_4} K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

* nombre dado por los autores del artículo.

continuación Tabla 2.1

Modelo 2 (mecanistico*).

$$r_1 = \frac{k_1 P_{C_4}^{2}}{1 + k_7 P_{C_4} + k_6 P_{O_2} P_{C_4}^{6/7} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 P_{C_4}^{13/7} P_{O_2}}{1 + k_7 P_{C_4} + k_6 P_{O_2} P_{C_4}^{6/7} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

$$r_3 = \frac{k_3 P_{C_4}^{6/7} P_{O_2} P_{AM}}{1 + k_7 P_{C_4} + k_6 P_{O_2} P_{C_4}^{6/7} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$$

Modelo 3 (Buchanan, Sundaresan*).

$$r_1 = \frac{k_1 P_{C_4} RT}{1 + K_1 P_{C_4}/P_{O_2} + K_2 P_{AM}/P_{O_2}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 P_{C_4} RT}{1 + K_1 P_{C_4}/P_{O_2} + K_2 P_{AM}/P_{O_2}}$$

$$r_3 = \frac{k_3 P_{AM} RT}{1 + K_1 P_{C_4}/P_{O_2} + K_2 P_{AM}/P_{O_2}}$$

* nombres dados por los autores del artículo.

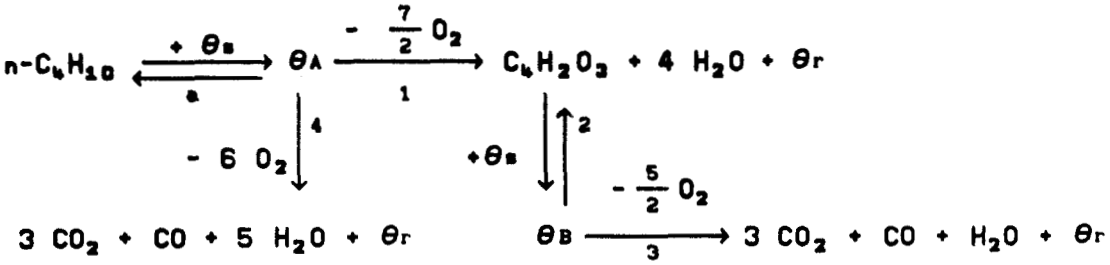
continuación Tabla 2.1

Datos Cinéticos:

Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Constantes de Adsorción		
K_{O_2} = 1.59e-05 Pa^{-1}	K_7 = 5.28e-04 Pa^{-1}	K_1 = 1.90e-04 Pa^{-1}
K_{H_2O} = 2.10e-04 Pa^{-1}	K_8 = 4.22e-05 $Pa^{-13/7}$	K_2 = 3.50e-04 Pa^{-1}
	K_{H_2O} = 2.67e-04 Pa^{-1}	
Factores de Frecuencia		
k_{01} = 9.29e8	k_{01} = 5.54e1	k_{01} = 6.32e2
k_{02} = 1.89e12	k_{02} = 5.91e9	k_{02} = 1.19e9
k_{03} = 1.72e2	k_{03} = 4.71e2	k_{03} = 4.78e8
Energías de Activación E / R ^{o}K		
1 2.22e4	1.27e4	1.60e4
2 2.74e4	2.40e4	2.44e4
3 1.23e4	2.31e4	2.46e4

Los trabajos anteriores han sido realizados para una mezcla de hidrocarburo y aire, excepto el mencionado al principio del capítulo de Fiolitakis *et al.*, 1983, quienes comprueban que se sigue el mecanismo REDOX en la oxidación parcial del benceno. Actualmente [Emig y Martin (1987), Martin y Emig (1989), Bej y Rao (1991)] el modelo cinético mas aceptado para las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos es el que incluye al mecanismo REDOX. Sin embargo, a la fecha, no abundan las publicaciones que traten estudios cinéticos de la oxidación parcial del *n*-butano en ausencia de oxígeno gaseoso. Dado este hecho, se procede a suponer un mecanismo factible de reacción y a derivar las correspondientes expresiones de velocidad de reacción en base al mecanismo REDOX.

La ruta de reacción seguida en el reactor se supone bajo el siguiente esquema triangular:



donde θ_s simboliza un sitio activo, *i.e*, aquel en cuya red cristalina se tiene la especie activa (algún vanadato [Bergna *et al.* (1988) y Contractor *et al.* (1987)]), θ_A simboliza un sitio ocupado por una molécula de reactivo adsorbida, θ_B es un sitio ocupado por una molécula de producto adsorbida y, nótese, que la fracción θ_r (de sitios ya reducidos) aqui utilizada está dada de manera globalizada ya que, según puede verse en las expresiones cinéticas utilizadas en el reactor, la obtención de distintos compuestos utiliza distintas cantidades de oxígeno del catalizador, de tal forma que se generan distintos sitios reducidos.

Para las reacciones de reoxidación el mecanismo propuesto es el siguiente:

$$CO + \frac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow[hom]{} CO_2$$

$$\theta_A \xrightarrow{4} 3\ CO_2 + CO + 5\ H_2O + \theta_r$$

$$\theta_B \xrightarrow{3} 3\ CO_2 + CO + H_2O + \theta_r$$

$$\theta_r + m\ O_2 \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{ox}} \theta_s$$

el coeficiente estequiométrico "$_m$" debe ser estimado en base a las cantidades formadas de cada producto, *i.e*: $\frac{5}{2} < m < 6$. El subíndice "$_{hom}$" significa que la reacción es homogénea.

Nótese que esta regeneración del catalizador no se está proponiendo simplemente como la reacción de oxidación del sitio ya que en la actualidad aún no se conoce con precisión cual es la especie activa en el catalizador [Contractor *et al.* (1987)].

Las reacciones de formación de CO y CO_2 a partir de los compuestos adsorbidos coinciden con la 3a. y 4a. reacción en el reactor porque es el mismo catalizador. Dado que en las simulaciones realizadas en este trabajo se obtuvo buena selectividad para las cinéticas propuestas (según se observará en el capítulo 4), el valor del parámetro de "aglomeración" (m) se eligió de 5/2 en todos los casos.

Denominando A al $n\text{-}C_4$, B al AM y utilizando la forma de Arrhenius para la dependencia de la tasa de reacción con la temperatura, las expresiones cinéticas para cada paso del mecanismo propuesto son:

Reacción a) $R_a = k_{ao}\, e^{-E_a/RT}\, C_{As}\, \theta_s - k_{ao}'\, e^{-E'_a/RT}\, \theta_A$

Reacción 1) $R_1 = k_{1o}\, e^{-E_1/RT}\, \theta_A$

Reacción 2) $R_2 = k_{2o}\, e^{-E_2/RT}\, C_{Bs}\, \theta_s - k_{2o}'\, e^{-E'_2/RT}\, \theta_B$

Reacción 3) $R_3 = k_{3o}\, e^{-E_3/RT}\, \theta_B$

Reacción 4) $R_4 = k_{4o}\, e^{-E_4/RT}\, \theta_A$

Reacción reg) $R_{ox} = k_{oxo}\, e^{-E_{oxo}/RT}\, \theta_r\, Co_2^{\,n} - k_{exo}'\, e^{-E'_{oxo}/RT}\, \theta_s$

Reacción hom) $R_{hom} = k_{hom}\, e^{-E_{hom}/RT}\, Co^{\lambda}\, Co_2^{\,\nu}$

El exponente n que aparece en la expresión de la tasa de oxidación del catalizador se estima de datos cinéticos. Sin embargo, para este último se ha determinado que, al realizar las reacciones en presencia de oxígeno gaseoso su valor puede fluctuar entre 0.5 y 1.0 [Mars y van Krevelen (1953); Martin y Emig (1989)], por lo que el valor utilizado fue de 1.0 [Maya et al. (1989)]. Los exponenetes de la expresión cinética de la reacción homogénea, λ y ν, se consideraron con un valor de 1. Dado que los resultados obtenidos revelaron una alta selectividad, esta última expresión cinética no fue relevante en el análisis del sistema.

En la derivación de las anteriores expresiones cinéticas se utilizó la suposición, implícita en el mecanismo de reacción descrito, de que la desorción de productos es instantánea con respecto de la adsorción de reactivos y la reacción superficial, las cuales se realizan a una velocidad finita.

Los valores elegidos para las energías de activación correspondientes a cada paso cinético se eligieron de manera que coincidieran con los valores esperados para cada uno de estos tipos de reacción. Para el caso de la oxidación parcial del hidrocarburo sobre un catalizador metálico el rango de energías de activación se localiza en 12 a 16 kcal/mol [Wolfhart y Hoffman (1980), Martin y Emig (1989), Maya *et al* (1989)], aunque también se han propuesto rangos del orden de 24 a 40 kcal/mol [Mars y Van Krevelen (1954)]. Para el caso de las reacciones de oxidación total del hidrocarburo se ha propuesto que estas son superiores, localizándose en los rangos de 16 a 24 kcal/mol [Wolfhart y Hoffman (1980), Martin y Emig (1989), Maya *et al* (1989)], o bien en rangos del orden de 24 a 40 kcal/mol [Mars y Van Krevelen (1954)]. En este trabajo se decidió utilizar el primero de cada uno de los rangos mencionados, aunque cabe aclarar que debido a la auscencia de evidencia experimental este punto queda abierto para continuación del trabajo.

Capítulo 3

DESARROLLO DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS

A continuación se desarrollan los modelos matemáticos del sistema en análisis, los cuales siguen el camino propuesto en la introducción del trabajo. El sistema de reactores considerado posee características particulares que son las que se quieren destacar, como los patrones de flujo en cada uno de los reactores.

Para el caso del lecho transportado los estudios realizados [Wainwright y Hoffman (1974)] proponen que la cantidad de sólidos que se utiliza en el reactor es muy pequeña, provocándose fracciones volumétricas ocupadas por el catalizador del orden de $(1 - \varepsilon_1) = 0.1$. A parte, la velocidad de alimentación del gas al reactor es grande, ya que el diámetro del lecho se propone de 2.0 cm. y el flujo másico del orden de 0.81 g/s, resultando en que u_g sea aproximadamente de 470 cm/s. Esto, combinado con la necesidad de cubrir un tiempo característico de reacción de 0.75 s., establece que la longitud apropiada del reactor sea del orden de los 350 cm. Así, como se apreciará en seguida, dadas las condiciones de operación (temperatura del orden de los 380°C y presión de 1.6 bar), los criterios del patrón de flujo obtenido para el gas caen dentro de la zona de transición de flujos laminar y turbulento ($2.3 * 10^3 \leq Re_g \leq 1.0 * 10^4$). Sin embargo, al no haber reacciones homogéneas dentro del aparato (las cuales se verían afectadas por el retromezclado) y debido al comportamiento cuasi-isotérmico que se observará (no habrá fenómenos de dispersión de calor), una buena aproximación es suponer que el gas se mueve como un flujo pistón. Las dimensiones propuestas para el reactor son como las utilizadas por Wainwright y Hoffman (1974).

Para el lecho fluidizado se eligió modelarlo como un tanque contínuo agitado ya que los modelos disponibles a la fecha para estos aparatos son complicados, requieren la estimación de numerosos parámetros y, por lo general, no son completamente satisfactorios [Miyauchi et al (1981); Stergiou et al (1984); Horio y Nonaka (1987)]; además, como el tamaño de partícula es pequeño ($D_P \cong 120\ \mu$), el mezclado en un lecho fluidizado asemejaría aquel que se tiene para el tanque agitado.

3.1 Modelo del Reactor de Lecho Transportado

Las reacciones de oxidación parcial y total del $_n$-C_4 que se llevan a cabo en el reactor de lecho transportado son catalíticas y, por lo tanto, requieren de la presencia del sólido para llevarse a cabo. Para el modelamiento del reactor se han hecho las siguientes consideraciones:

a) Las unidades de las tasas de reacción son $\frac{mol}{s \cdot g_{cat}}$, por lo que los balances que las involucran deben tomar en cuenta la fracción del volumen del reactor ocupada por el sólido (representada por el término $(1-\varepsilon_1)$); además, en la transferencia de masa gas-sólido también es necesaria la consideración de esta fracción volumétrica.

b) El balance de sitios catalíticos se considera en función del número total de ellos con respecto al volumen del sólido, Nv, cuyas unidades son $\frac{moles\ de\ sitios}{cm^3\ solidos}$.

c) Las expresiones de velocidad de reacción fueron sumadas de tal forma que se tiene (conservando la notación del Cap. 2):

$$\mathbb{R}_A = -\mathbb{R}_a, \qquad \mathbb{R}_B = (\mathbb{R}_1 - \mathbb{R}_2), \qquad \mathbb{R}_{\theta_s} = -(\mathbb{R}_a + \mathbb{R}_2),$$

$$\mathbb{R}_{\theta_A} = \mathbb{R}_A - (\mathbb{R}_1 + \mathbb{R}_4), \qquad \mathbb{R}_{\theta_B} = (\mathbb{R}_2 - \mathbb{R}_3).$$

d) La fracción de sitios reducidos θ_r se obtiene del balance total de sitios: $\theta_r = 1 - (\theta_s + \theta_A + \theta_B)$.

e) La velocidad de los sólidos se calcula de manera que el flujo másico de catalizador sea consistente en ambos reactores, implementando así el acoplamiento matemático de los sistemas de ecuaciones. Este flujo se calcula de la

siguiente manera:

$$\dot{m}_s = (1 - \varepsilon_1)\ \rho_s\ u_g\ \delta\ \pi\ \frac{D_1^2}{4}$$

f) La cantidad total de sólidos manejados por el reactor no aparece de manera explícita en los balances; sin embargo, se puede calcular utilizando la siguiente relación:

$$Ms_1 = (1 - \varepsilon_1)\ \rho_s\ \pi\ \frac{D_1^2}{4}\ L_1$$

Suposiciones:

1) todas las reacciones que ocurren dentro del reactor son catalíticas heterogéneas,

2) el catalizador se encuentra soportado muy cerca de la superficie, por lo que no hay influencia intrapartícula en las tasas de reacción ($D_p \cong 125\ \mu$),

3) los patrones de velocidad de ambas fases dentro del reactor pueden ser aproximados como flujo pistón:

$$Re_g = \frac{\rho_g\ D_t\ u_g}{\mu_g} = 1.542 * 10^3$$

$$Re_p = \frac{\rho_s\ D_p\ \delta\ u_g}{\mu_g} = 3.506 * 10^3$$

Los balances se desarrollan bajo el esquema:

(Acumulación + Transporte) = Reacción

Balances de materia y energía:

Masa:

A (gas): $$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t} + u_g \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} k_g a_v (C_A - C_{As}) \right) = 0 \quad (1)$$

C.I. $C_A(t= 0, z)= C_{A0}$ (1.1)

C.F. $C_A(t, z= 0)= C_{Ai}$ (1.2)

A (sol): $$\left(\frac{\partial C_{As}}{\partial t} + u_s \frac{\partial C_{As}}{\partial z} - k_g a_v (C_A - C_{As}) \right) = \rho_s \mathbb{R}_A \quad (2)$$

C.I. $C_{As}(t= 0, z)= C_{As0}$ (2.1)

C.F. $C_{As}(t, z= 0)= C_{Asi}$ (2.2)

B (gas): $$\left(\frac{\partial C_B}{\partial t} + u_g \frac{\partial C_B}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} k_g a_v (C_B - C_{Bs}) \right) = 0 \quad (3)$$

C.I. $C_B(t= 0, z)= C_{B0}$ (3.1)

C.F. $C_B(t, z= 0)= C_{Bi}$ (3.2)

B (sol): $$\left(\frac{\partial C_{Bs}}{\partial t} + u_s \frac{\partial C_{Bs}}{\partial z} - k_g a_v (C_B - C_{Bs}) \right) = \rho_s \mathbb{R}_B \quad (4)$$

C.I. $C_{Bs}(t= 0, z)= C_{Bs0}$ (4.1)

C.F. $C_{Bs}(t, z= 0)= C_{Bsi}$ (4.2)

θ_s: $$N_v \left(\frac{\partial \theta_s}{\partial t} + u_s \frac{\partial \theta_s}{\partial z} \right) = \rho_s \mathbb{R}_{\theta_s} \quad (5)$$

C.I. $\theta_s(t= 0, z)= \theta_{s0}$ (5.1)

C.F. $\theta_s(t, z= 0)= \theta_{si}$ (5.2)

θ_A: $$N_v \left(\frac{\partial \theta_A}{\partial t} + u_s \frac{\partial \theta_A}{\partial z} \right) = \rho_s \mathbb{R}_{\theta_A} \quad (6)$$

C.I. $\theta_A(t= 0, z)= \theta_{A0}$ (6.1)

C.F. $\theta_A(t, z= 0)= \theta_{Ai}$ (6.2)

θ_B:
$$N_v \left(\frac{\partial \theta_B}{\partial t} + u_s \frac{\partial \theta_B}{\partial z} \right) = \rho_s \mathbb{R}_{\theta_B} \qquad (7)$$

C.I. $\theta_B(t= 0, z)= \theta_{BO}$ (7.1)

C.F. $\theta_B(t, z= 0)= \theta_{Bi}$ (7.2)

Energía:

(gas):
$$\left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_g \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} \frac{h\, a_v}{\rho_g\, C_{pg}} (T_s - T) + \right. \qquad (8)$$
$$\left. \frac{4}{D_t} \frac{U_{bg}}{\rho_g\, C_{pg}} (T - T_{b1}) \right) = 0$$

C.I. $T(t= 0, z)= T_o$ (8.1)

C.F. $T(t, z= 0)= T_i$ (8.2)

(sol):
$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial t} + u_s \frac{\partial T_s}{\partial z} + \frac{h\, a_v}{\rho_s\, C_{ps}} (T_s - T) + \frac{4}{D_t} \frac{U_{bs}}{\rho_s\, C_{ps}} (T_s - T_{b1}) \right)$$
$$= \sum_j \frac{(-\Delta H_{rxn})_j}{C_{ps}} \mathbb{R}_j \qquad j = a, 1, 2, 3, 4. \qquad (9)$$

C.I. $T_s(t= 0, z)= T_{so}$ (9.1)

C.F. $T_s(t, z= 0)= T_{si}$ (9.2)

Adimensionalizando el modelo propuesto, así como las expresiones cinéticas involucradas en cada uno de los balances, las cuales se expresan de manera explícita, se llega al siguiente sistema:

Masa:

A (gas): $$\left(\frac{\partial X_A}{\partial \tau} + \frac{\partial X_A}{\partial \xi} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} \psi_m (X_A - X_{As}) \right) = 0 \quad (1a)$$

C. I.

$$X_A(\tau = 0, \xi) = X_{A0} \quad (1.1a)$$

$$X_A(\tau, \xi = 0) = X_{Ai} \quad (1.2a)$$

A (sol): $$\left(\frac{\partial X_{As}}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial X_{As}}{\partial \xi} - \psi_m (X_A - X_{As}) \right) =$$

$$- Da \left(e^{-\gamma_a (1/y)} X_{As} \theta_s - \frac{1}{K_{a0}} e^{-\gamma_{a'} (1/y)} \theta_A \right) \quad (2a)$$

C. I.

$$X_{As}(\tau = 0, \xi) = X_{As0} \quad (2.1a)$$

$$X_{As}(\tau, \xi = 0) = X_{Asi} \quad (2.2a)$$

B (gas): $$\left(\frac{\partial X_B}{\partial \tau} + \frac{\partial X_B}{\partial \xi} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1} \psi_m (X_B - X_{Bs}) \right) = 0 \quad (3a)$$

C. I.

$$X_B(\tau = 0, \xi) = X_{B0} \quad (3.1a)$$

$$X_B(\tau, \xi = 0) = X_{Bi} \quad (3.2a)$$

B (sol): $$\left(\frac{\partial X_{Bs}}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial X_{Bs}}{\partial \xi} - \psi_m (X_B - X_{Bs}) \right) =$$

$$Da\left[K_{1a}\, e^{-\gamma_1(1/y)}\theta_A - \left\{K_{2a}\, e^{-\gamma_2(1/y)}X_{Bs}\theta_s - K_{2a'}\, e^{-\gamma_{2'}(1/y)}\theta_B\right\}\right] \quad (4a)$$

C. I.

$$X_{Bs}(\tau = 0,\ \xi) = X_{Bso} \quad (4.1a)$$

$$X_{Bs}(\tau,\ \xi = 0) = X_{Bsi} \quad (4.2a)$$

θ_s: $$\left(\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} \right) =$$

$$-\frac{Da}{\nu_v}\left[\left\{e^{-\gamma_a(1/y)}X_{As}\theta_s - \frac{1}{K_{ao}}e^{-\gamma_{a'}(1/y)}\theta_A\right\} + \left\{K_{2a}\, e^{-\gamma_2(1/y)}X_{Bs}\theta_s - K_{2a'}\, e^{-\gamma_{2'}(1/y)}\theta_B\right\}\right] \quad (5a)$$

C. I.

$$\theta_s(\tau = 0,\ \xi) = \theta_{so} \quad (5.1a)$$

$$\theta_s(\tau,\ \xi = 0) = \theta_{si} \quad (5.2a)$$

θ_A:

$$\left(\frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial \theta_A}{\partial \xi} \right) =$$

$$\frac{Da}{\nu_v} \left(\left\{ e^{-\gamma_a (1/y)} X_{A_s} \theta_s - \frac{1}{K_{a_o}} e^{-\gamma_{a'} (1/y)} \theta_A \right\} + \right.$$

$$\left. \left\{ K_{1a} \, e^{-\gamma_1 (1/y)} \theta_A + K_{4a} \, e^{-\gamma_4 (1/y)} \, \theta_A \right\} \right) \qquad (6a)$$

C. I.

$$\theta_A(\tau = 0, \; \xi) = \theta_{A0} \qquad (6.1a)$$

$$\theta_A(\tau, \; \xi = 0) = \theta_{Ai} \qquad (6.2a)$$

θ_B:

$$\left(\frac{\partial \theta_B}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial \theta_B}{\partial \xi} \right) =$$

$$\frac{Da}{\nu_v} \left(\left\{ K_{2a} \, e^{-\gamma_2 (1/y)} X_{B_s} \theta_s - K_{2a'} e^{-\gamma_{2'} (1/y)} \theta_B \right\} \right.$$

$$\left. - \left\{ K_{3a} \, e^{-\gamma_3 (1/y)} \theta_B \right\} \right) \qquad (7a)$$

C. I.

$$\theta_B(\tau = 0, \; \xi) = \theta_{B0} \qquad (7.1a)$$

$$\theta_B(\tau, \; \xi = 0) = \theta_{Bi} \qquad (7.2a)$$

Energía:

$$\text{(gas):}\quad \left(\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{\partial y}{\partial \xi} - \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \psi\, h_g\, (y_s - y) + \Lambda\, St_g\, (y - y_{bi}) \right) = 0 \tag{8a}$$

C. I.

$$y(\tau = 0,\ \xi) = y_0 \tag{8.1a}$$

$$y(\tau,\ \xi = 0) = y_i \tag{8.2a}$$

$$\text{(sol):}\quad \left(\frac{\partial y_s}{\partial \tau} + \delta\ \frac{\partial y_s}{\partial \xi} + \psi\, h_s\, (y_s - y) + \Lambda\, St_s (y_s - y_{bi}) \right) =$$

$$Da\left(\beta_a\left\{e^{-\gamma_a (1/y)} X_{As}\theta_s - \frac{1}{K_{ao}}\, e^{-\gamma_a' (1/y)}\theta_A\right\} +\right.$$

$$\beta_1\left\{K_{1a}\, e^{-\gamma_1 (1/y)}\theta_A\right\} + \beta_3\left\{K_{3a}\, e^{-\gamma_3 (1/y)}\theta_B\right\} +$$

$$\beta_2\left\{K_{2a}\, e^{-\gamma_2 (1/y)} X_{Bs}\theta_s - K_{2a}'\, e^{-\gamma_2' (1/y)}\theta_B\right\} +$$

$$\left.\beta_4\left\{K_{4a}\, e^{-\gamma_4 (1/y)}\theta_A\right\}\right) \tag{9a}$$

C. I.

$$y_s(\tau = 0,\ \xi) = y_{s0} \tag{9.1a}$$

$$y_s(\tau,\ \xi = 0) = y_{si} \tag{9.2a}$$

La solución a este modelo se desarrollará en el cap. 4.

3.2 Modelo del Regenerador de Lecho Fluidizado

En el regenerador se llevan a cabo las reacciones de combustión de los posibles compuestos adsorbidos, así como la regeneración de los sitios activos, los cuales deben ser nuevamente oxidados. Estas reacciones se dividen en tres grupos:

a) la oxidación catalítica hasta CO y CO_2 de especies adsorbidas,

b) la regeneración de los sitios activos θ_s a partir de los sitios parcialmente desactivados θ_r,

c) la posible oxidación en fase gas del monóxido de carbono formado durante las reacciones catalíticas, esta última reacción es homogénea.

La continuidad de los balances con respecto al reactor se conserva mediante la consideración del flujo másico de los sólidos ($\dot{m}_s$), la cual aparece explícitamente en los balances; la cantidad total de sólidos manejada en el regenerador se calcula de la siguiente manera:

$$Ms_2 = (1 - \varepsilon_2)\ \rho_s\ V_2$$

Suposiciones:

1) ocurren reacciones catalíticas heterogéneas (oxidación de especies adsorbidas), pero además ocurre la oxidación total, en fase gas, del monóxido de carbono formado.

2) el catalizador se encuentra soportado muy cerca de la superficie, por lo que no hay influencia intrapartícula en las tasas de reacción ($D_p \cong 125\ \mu$),

3) los patrones de flujo y mezclado reales pueden ser modelados como un tanque agitado.

Balances de materia y energía:

Materia:

O_2 (gas):

$$\left[\frac{dCo_2}{dt} + \left(\frac{v}{\varepsilon_2 V_2} + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2} kg\ av\right) Co_2 - \left(\frac{v_i}{\varepsilon_2 V_2} Co_{2i} + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2} kg\ av\ Co_{2s}\right)\right] = -\frac{1}{2}\mathbb{R}_{hom} \quad (10)$$

$$C.I. \quad Co_2\ (t=0) = Co_{2o} \quad (10.1)$$

O_2 (sol):

$$\left[\frac{dCo_{2s}}{dt} + \left(\frac{\dot{m}_s}{Ms_2} + kg\ av\right) Co_{2s} - \left(\frac{\dot{m}_{si}}{Ms_2} Co_{2si} + kg\ av\ Co_2\right)\right] = -m\ \rho_s\ \mathbb{R}oxo \quad (11)$$

$$C.I. \quad Co_{2s}\ (t=0) = Co_{2so} \quad (11.1)$$

CO (gas):

$$\left[\frac{dCco}{dt} + \left(\frac{v}{\varepsilon_2 V_2} + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2} kg\ av\right) Cco - \left(\frac{v_i}{\varepsilon_2 V_2} Cco_i + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2} kg\ av\ Ccos\right)\right] = \mathbb{R}_{hom} \quad (12)$$

$$C.I. \quad Cco\ (t=0) = Ccoo \quad (12.1)$$

CO (sol):
$$\left[\frac{dC_{cos}}{dt} + \left(\frac{\dot{m}_s}{Ms_2} + k_g\, a_v\right) C_{cos} - \left(\frac{\dot{m}_{s1}}{Ms_2} C_{cos1} + k_g\, a_v\, C_{co}\right)\right] = \rho_s\,(\mathbb{R}_3 + \mathbb{R}_4) \qquad (13)$$

$$\text{C.I.} \quad C_{cos}\,(t = 0) = C_{cos0} \qquad (13.1)$$

θs:
$$N_v\left[\frac{d\theta_s}{dt} + \left(\frac{\dot{m}_s}{Ms_2}\,\theta_s - \frac{\dot{m}_{s1}}{Ms_2}\,\theta_{s1}\right)\right] = \rho_s\,\mathbb{R}_{\theta_s} \qquad (14)$$

$$\text{C.I.} \quad \theta_s\,(t = 0) = \theta_{s0} \qquad (14.1)$$

θ_A:
$$N_v\left[\frac{d\theta_A}{dt} + \left(\frac{\dot{m}_s}{Ms_2}\,\theta_A - \frac{\dot{m}_{s1}}{Ms_2}\,\theta_{A1}\right)\right] = \rho_s\,\mathbb{R}_{\theta_A} \qquad (15)$$

$$\text{C.I.} \quad \theta_A\,(t = 0) = \theta_{A0} \qquad (15.1)$$

θ_B:
$$N_v\left[\frac{d\theta_B}{dt} + \left(\frac{\dot{m}_s}{Ms_2}\,\theta_B - \frac{\dot{m}_{s1}}{Ms_2}\,\theta_{B1}\right)\right] = \rho_s\,\mathbb{R}_{\theta_B} \qquad (16)$$

$$\text{C.I.} \quad \theta_B\,(t = 0) = \theta_{B0} \qquad (16.1)$$

Energía

(gas):
$$\left[\frac{dT}{dt} + \left(\frac{v}{V_2} + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2}\frac{h\,a_v}{\rho_g C_{Pg}} + \frac{a_b\,U}{\rho_g C_{Pg}}\right)T - \left(\frac{v_1}{V_2}T_1 + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2}\frac{h\,a_v}{\rho_g C_{Pg}}T_s + \frac{a_b\,U}{\rho_g C_{Pg}}T_{b2}\right)\right] = \frac{(-\Delta H_{rxn})_{hom}\,\mathbb{R}_{hom}}{\rho_g\,C_{pg}} \qquad (17)$$

$$C.I. \quad T\ (t=0) = T_o \qquad (17.1)$$

(sol):
$$\left[\frac{dT_s}{dt} + \left(\frac{\dot{m}_s}{Ms_2} + \frac{h\,a_v}{\rho_s C_{Ps}} + \frac{a_b\,U}{\rho_s C_{Ps}}\right)T_s - \left(\frac{\dot{m}_{s1}}{Ms_2}T_{s1} + \frac{h\,a_v}{\rho_g C_{Ps}}T + \frac{a_b\,U}{\rho_g C_{Ps}}T_{b2}\right)\right] = \sum_{j=1}^{\#r'xn}\frac{(-\Delta H_{rxn})_i\,\mathbb{R}_i}{C_{Ps}} \qquad (18)$$

$$C.I. \quad T_s\ (t=0) = T_{so} \qquad (18.1)$$

Llevando el modelo a su forma adimensional se tiene:

Materia:

(O_2 gas):
$$\left[\frac{dXo_2}{d\tau} + \left(\phi + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2}\psi_m\right)Xo_2 - \left(\phi\,Xo_{2^1} + \frac{(1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_2}\psi_m\,Xo_{2^s}\right)\right] = -\frac{1}{2}\,Da_{oxo}\,K_{hom}\,e^{-\gamma_{hom}/y}Xo_2^{\nu}\,Xc_o^{\lambda} \qquad (10a)$$

$$C.I. \quad Xo_2\ (\tau=0) = Xo_{2o} \qquad (10.1a)$$

$$(O_2 \text{ sol}): \quad \left[\frac{dXo_{2s}}{d\tau} + \left(\mu + \psi_m \right) Xo_{2s} - \left(\mu\, Xo_{2s1} + \psi_m\, Xo_2 \right) \right]$$

$$= - m\, Da_{oxo} \left[e^{-\gamma_{oxo}/y_s}\, \theta_r\, Xo_{2s}{}^n - K_{oxo}\, e^{-\gamma_{oxo}'/y_s}\, \theta_s \right] \quad (11a)$$

$$\text{C.I.} \quad Xo_{2s}\ (\tau = 0) = Xo_{2s0} \quad (11.1a)$$

$$(\text{CO gas}): \quad \left[\frac{dXco}{d\tau} + \left(\phi + \frac{(1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2} \psi_m \right) Xco \right.$$

$$\left. - \left(\phi\, Xco_1 + \frac{(1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2} \psi_m\, Xco_s \right) \right] = - Da_{oxo}\, K_{hom}\, e^{-\gamma_{hom}/y} Xo_2^{\nu}\, Xco^{\lambda} \quad (12a)$$

$$\text{C.I.} \quad Xco\ (\tau = 0) = Xco0 \quad (12.1a)$$

$$(\text{CO sol}): \quad \left[\frac{dXcos}{d\tau} + \left(\mu + \psi_m \right) Xcos - \left(\mu\, Xcos_1 + \psi_m\, Xco \right) \right]$$

$$= Da_{oxo} \left[K_4\, e^{-\gamma_4/y_s}\, \theta_A - K_3\, e^{-\gamma_3/y_s}\, \theta_B \right] \quad (13a)$$

$$\text{C.I.} \quad Xcos\ (\tau = 0) = Xcos0 \quad (13.1a)$$

$$(\theta_s): \quad \left[\frac{d\theta_s}{d\tau} + \mu\, (\theta_s - \theta_{s1}) \right] =$$

$$\frac{Da_{oxo}}{\nu_v} \left[e^{-\gamma_{oxo}/y_s}\, Xo_{2s}{}^n\, \theta_r - K_{oxo}'\, e^{-\gamma_{oxo}'/y_s}\, \theta_s \right] \quad (14a)$$

$$\text{C.I.} \quad \theta_s\ (\tau = 0) = \theta_{s0} \quad (14.1a)$$

(θ_A):

$$\left[\frac{d\theta_A}{d\tau} + \mu \left(\theta_A - \theta_{A1} \right) \right] =$$

$$- \frac{Da_{oxo}}{\nu_v} \left[K_4 \, e^{-\gamma_4 / y_s} \, \theta_A \right] \qquad (15a)$$

$$C.I. \quad \theta_A \, (\tau = 0) = \theta_{AO} \qquad (15.1a)$$

(θ_B):

$$\left[\frac{d\theta_B}{d\tau} + \mu \left(\theta_B - \theta_{B1} \right) \right] =$$

$$- \frac{Da_{oxo}}{\nu_v} \left[K_3 \, e^{-\gamma_3 / y_s} \, \theta_B \right] \qquad (16a)$$

$$C.I. \quad \theta_B \, (\tau = 0) = \theta_{BO} \qquad (16.1a)$$

Energía:

(gas):

$$\left[\frac{dy}{d\tau} + \left(\phi + \frac{(1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2} \psi_{hg} + St_g \right) y \right.$$

$$\left. - \left(\phi \, y_1 + \frac{(1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2} \psi_{hg} \, y_s + St_g \, y_{b2} \right) \right] =$$

$$\beta_{hom} \, Da_{oxo} \left[K_{hom} \, e^{-\gamma_{hom}/y} \, X_{O_2}{}^{\nu} \, X_{CO}{}^{\lambda} \right] \qquad (17a)$$

$$C.I. \quad y \, (\tau = 0) = y_O \qquad (17.1a)$$

(sol):
$$\left[\frac{dy_s}{d\tau} + \left(\mu + \psi_{hs} + St_s \right) y_s \right.$$

$$\left. - \left(\mu\, y_{s1} + \psi_{hs}\, y + St_s\, y_{b2} \right) \right] =$$

$$Da_{oxo} \left[\beta_{oxo}\, e^{-\gamma_{oxo}/y_s}\, \theta_r\, X_{o_2 s}{}^n + \beta_{oxo}'\, K_{oxo}'\, e^{-\gamma_{oxo}'/y_s}\, \theta_s \right.$$

$$\left. + \beta_4\, K_4\, e^{-\gamma_4/y_s}\, \theta_A + \beta_3\, K_3\, e^{-\gamma_3/y_s}\, \theta_B \right] \qquad (18a)$$

$$C.I. \quad y_s\ (\tau = 0) = y_{s0} \qquad (18.1a)$$

La correspondiente solución al modelo se desarrollará en el cap. 4, de manera conjunta a la del reactor de lecho transportado.

Cabe notar que el modelo desarrollado para el reactor de lecho transportado es de tipo de flujo pistón, sin recirculación externa, semilineal (según se explica enseguida), por lo cual no presentará un comportamiento de bifurcación en las condiciones cuasi-isotérmicas de operación obtenidas (ver caps. 4 y 5) durante su simulación [Perlmutter (1972)].

Por su parte, el regenerador presenta la forma de un problema de valor inicial, semilineal a las condiciones cuasi-isotérmicas obtenidas durante las simulaciones (caps. 4 y 5), sin embargo, por el hecho de presentar un mezclado perfecto se puede encontrar bifurcación [Perlmutter (1972)]. Esto está de acuerdo con las características que se quieren conservar, ya que un regenerador de lecho fluidizado puede comportarse como un lecho móvil a contracorriente con dispersión axial o de otras formas mas complicadas (no modeladas aún) [Miyauchi et al (1981); Lakshmanan y Potter (1987)] en las cuales se presentan fenómenos de bifurcación, detectables experimentalmente.

Los modelos pueden ser descritos como semilineales dado que, a las condiciones cuasi-isotérmicas observadas (caps. 4 y 5) el factor dependiente de la temperatura en la tasa de reacción permanece practicamente constante (de hecho, para las variaciones detectadas en los casos simulados, aproximadamente de 12.4°C en el caso mas drástico, las constantes cinéticas incrementan su valor en un 1.21% en promedio).

Siendo así, el único factor que no es lineal en los modelos matemáticos es el producto de alguna de las concentraciones, X_A o X_B, con la fracción de sitios activos, θ_S, el cual está formado por dos funciones estrictamente decrecientes (X_A y θ_S) o bien de una función estrictamente decreciente con otra creciente acotada (en el caso de X_B) en el dominio de la solución ($0 \leq \xi \leq 1, \tau > 0$), siendo, en cualquier caso, acotadas, cualesquiera de estas tres funciones en su codominio [0,1], y con ello el codominio del producto de ellas [0,1].

Esta particularidad presentada por el sistema propone que el método numérico de solución a utilizar sea sencillo [Burden y Faires (1985)], e inclusive explícito, por lo que se implementó un método de Runge-Kutta según se desarrollará en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

ANÁLISIS DE LA DINÁMICA INDIVIDUAL DE CADA REACTOR

El análisis de la dinámica de un sistema contempla el conocimiento de su respuesta a lo largo del tiempo, fenómenos de arranque y operación en estado estacionario, para obtener así información acerca de la posibilidad de multiplicidad y de la respuesta del sistema a perturbaciones "típicas" a las que se puede someter [Perlmutter (1972); Luyben (1972); Ogata (1980); Denn (1986)]; este último análisis también da información acerca de la estabilidad del estado estacionario de interés. Las perturbaciones mencionadas son funciones matemáticas que, por lo general, poseen formas similares a aquellas a las que estaría expuesto el sistema.

Para el caso del sistema de reactores en estudio la estrategia a seguir para conocer su dinámica será la siguiente:

a)Analizar el comportamiento dinámico de cada uno de los reactores de manera individual, según se desarrollará en el presente capítulo, dividiendo el estudio en dos partes:

a.1)análisis de la operación en estado estacionario,

a.2)análisis del fenómeno de arranque para las condiciones elegidas como caso base, introduciendo variaciones en los parámetros de transporte (velocidad relativa entre las fases y coeficiente de transferencia de masa); el análisis contempla la generación de los perfiles temporales y espaciales (en su caso), así como la generación de los planos de fase correspondientes para el reactor y los planos de bifurcación para el regenerador.

b)Analizar la respuesta del sistema de reactores acoplados, considerando los fenómenos de arranque y la respuesta al sistema a perturbaciones típicas, lo que incluye tres casos de simulación. Esta parte del trabajo está desarrollada en el siguiente capítulo titulado: DINÁMICA DEL SISTEMA DE REACTORES ACOPLADOS.

4.1 Obtención de los Resultados en Estado Estacionario para el Reactor de Lecho Transportado (RLT)

Dado que los modelos para reactores heterogéneos que siguen un patrón de flujo en pistón, *i.e*, el mezclado de las fases en la dirección radial es perfecto, no existe dispersión axial o retromezclado (como es el caso del RLT) no presentan múltiples estados estacionarios [Luyben (1972), Perlmutter (1972)], la forma de encontrar la solución a tiempos muy largos fue simplemente suponer que el término de acumulación es despreciable para todas y cada una de las variables en cuestión. Esta consideración, sin embargo, guarda la suposición de que el regenerador también se encuentra operando en estado estacionario, de tal forma que no envia perturbaciones durante el intervalo de tiempo analizado. Una vez realizado lo anterior, dado que las ecuaciones originales del modelo son de forma hiperbólica de primer orden, se llega a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden que constituyen un problema de valor inicial, el cual se resuelve mediante la aplicación de un método de Runge-Kutta de 4o. orden, integrando sobre la longitud adimensional en el intervalo $0 \leq \xi \leq 1$.

Los resultados del estado estacionario del RLT, utilizando los parámetros dados en el Apéndice A como del caso base, se muestran en las figuras 4.01 a 4.06, en las cuales se varió la temperatura de operación en un rango de 330°C (603 K) hasta 410°C (683 K). La figura 4.07 muestra un efecto combinado de operar a la máxima temperatura y de modificar el catalizador, considerando ahora que el número de sitios activos en la superficie del sólido aumentó en un 40 % respecto al caso base; este valor es simplemente para que se note la influencia de esta variable, θ_s, en la respuesta global.

fig. 4.01 Temperatura de Operación de 603.15 K

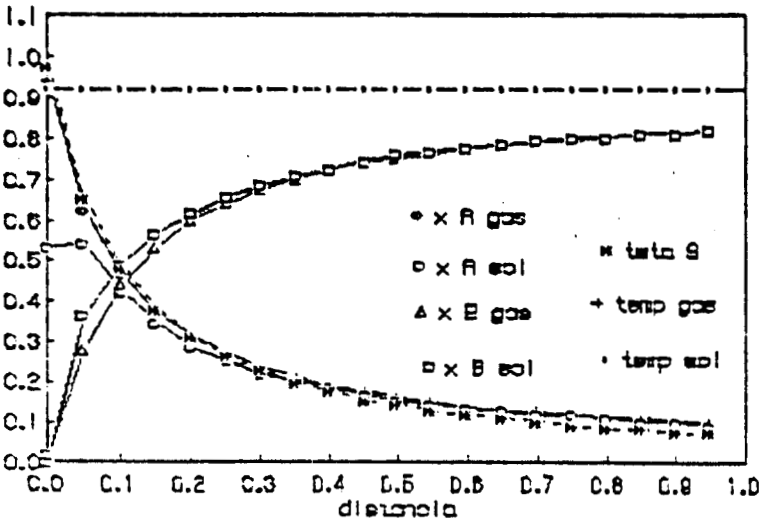


fig.4.02 Temperatura de Operación de 623.15 K

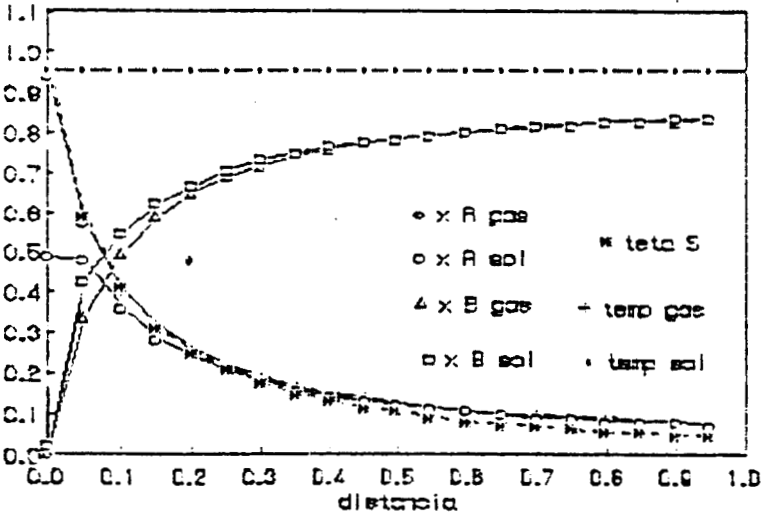


fig.4.03 Temperatura de Operación de 643.15 K

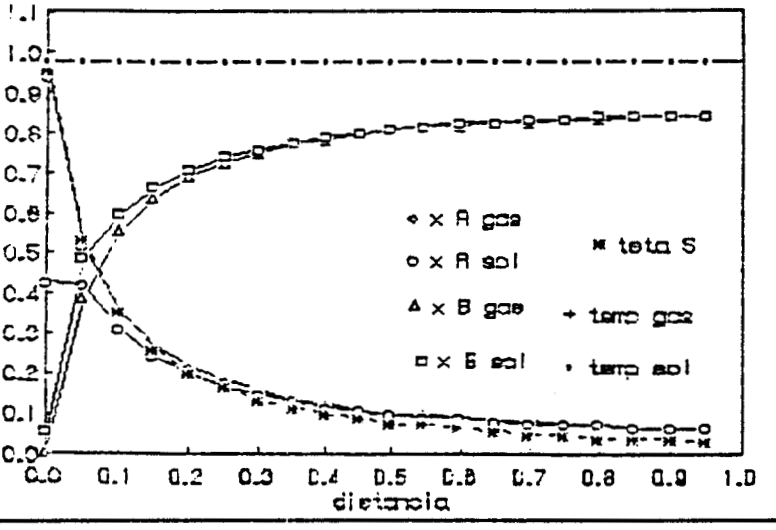


fig.4.04 Temperatura de Operación de 653.15 K

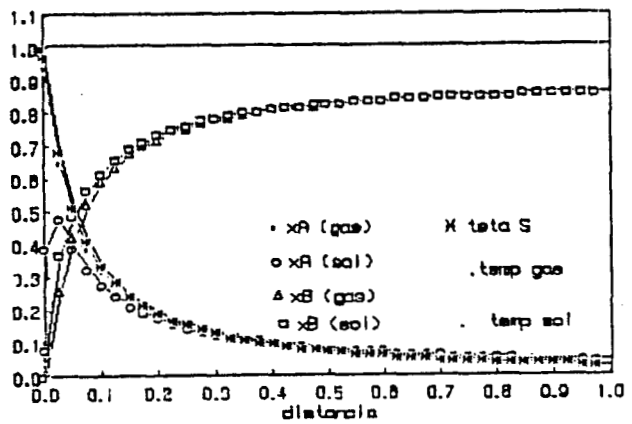


fig.4.05 Temperatura de Operación de 683.15 K

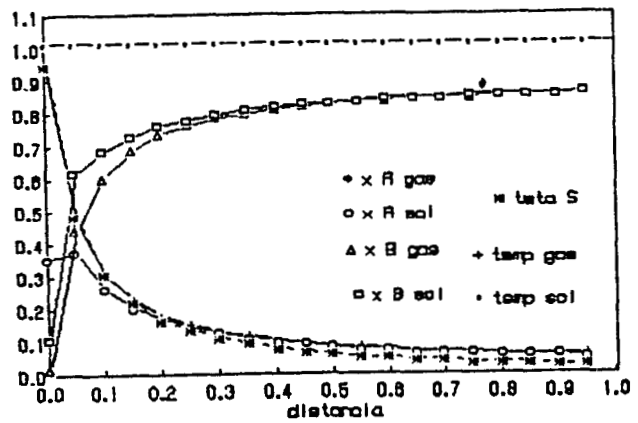


fig.4.06 Temperatura de Operación de 683.15 K

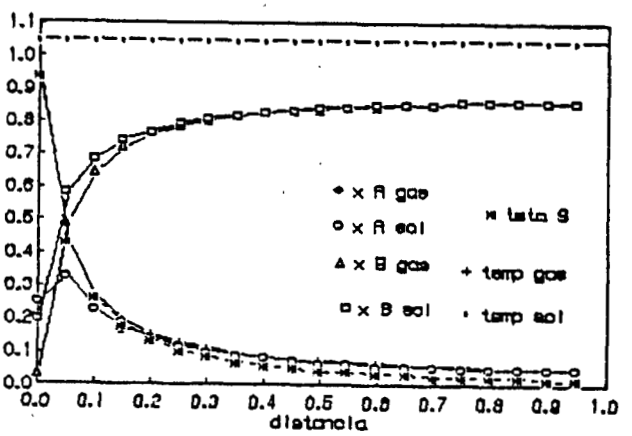
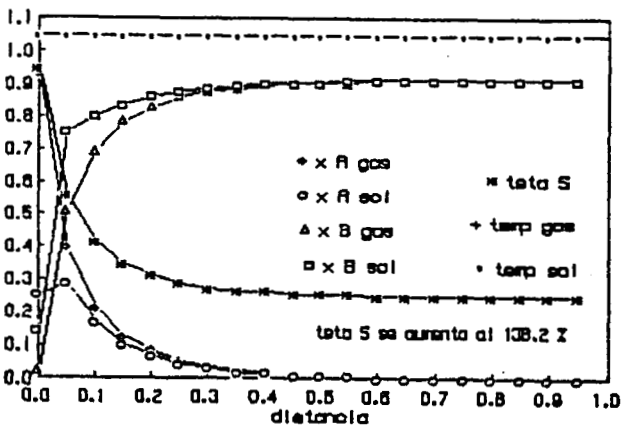


fig.4.07 Temperatura de Operación de 683.15 K



129665

Analizando las figuras 4.01 a 4.06 se observa que aunque el intervalo de temperaturas utilizado es muy amplio, la conversión del reactivo no se ve apreciablemente afectada, de hecho tiene una variación del 90 % @ 603 K al 96 % @ 683 K. Esta situación está revelando una importante influencia de la velocidad de transferencia de masa en la interfase sobre la tasa de reacción efectiva. Este fenómeno era de esperarse, ya que a pesar de tenerse un rápido movimiento del gas a lo largo del reactor, también se tiene un movimiento del sólido, por lo que la velocidad relativa interfacial, o sea la diferencia $(u_g - u_s)$, tiene un valor menor al que se podría obtener al utilizar un sistema de reactores tubulares de lecho fijo. Esta situación provoca que la relación de tiempos característicos de transferencia de masa del reactivo *A* desde el seno de la fase gas y de adsorción química de éste en la superficie del catalizador sean muy distintos, como se puede observar de la relación:

$$\frac{t_{rxn}}{t_{transm}} = \frac{k_g \, a_v}{\rho_s \, k_{ao}} \cong 3.5 * 10^{-4}$$

es decir, la adsorción es casi tres mil veces mas rápida. Sin embargo, a pesar de la limitación descrita, las conversiones obtenidas son buenas, ya que son del orden de las que se pueden obtener al utilizar sistemas de lecho fijo y son mayores a las que se obtienen al utilizar sistemas de lecho fluidizado, que llegan a ser del 65 % en presencia de aire [Emig y Martin (1987)].

Observando la selectividad a AM $\left(\text{definida como } \frac{\text{\# de moles de AM formadas}}{\text{\# de moles de } n\text{-}C_4 \text{ consumidas}}\right)$ se nota una gran ventaja sobre los sistemas que realizan la oxidación parcial en presencia de oxígeno gaseoso, ya que los valores fluctuan del 90 % a 603 K al 87.5 % a 683 K para el sistema propuesto, en lo que para los otros no se han logrado selectividades mayores al 60 % [Bej y Rao (1991)]. Una comparación de los resultados obtenidos en este estudio respecto a valores experimentales [Contractor et al (1987), Bergna (1988)] se muestra en la figura 4.08, donde se

puede notar que la tendencia predicha por el modelo es cualitativamente acertada, pero los valores son mayores.

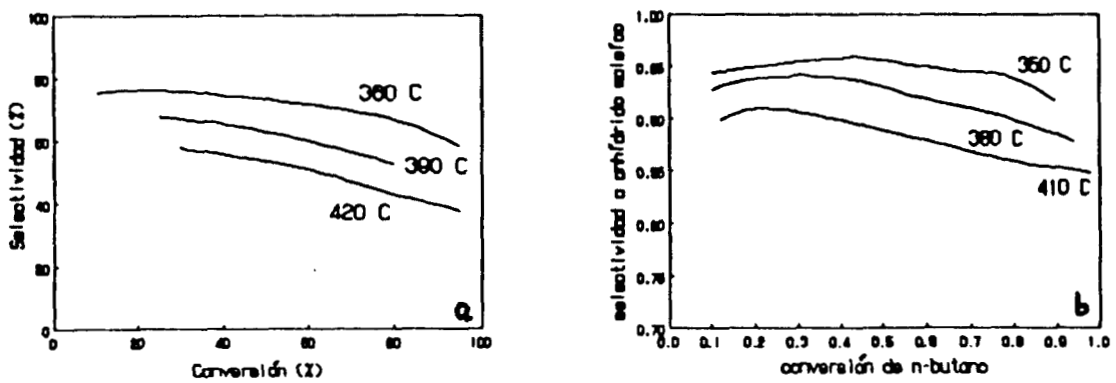


fig.4.08. Comparación de la selectividad a)datos publicados [Contractor et al. (1987)]. b) resultados predichos

Un punto muy importante a notar en los resultados es el comportamiento casi isotérmico del reactor, el cual se manifestó tanto en el caso de que se encontrara inmerso en un baño de sales como en el de funcionamiento adiabático. Un resultado experimental semejante fue publicado por Wainright y Hoffman (1974) para el caso de la oxidación parcial de o-xileno en presencia de aire, quienes dicen haber encontrado elevaciones de la temperatura menores a 2°C. Este comportamiento, aunque en principio parece inesperado, tiene una explicación, ya que al estar el sólido en movimiento se tiene un "arrastre" neto de entalpía fuera del sistema, el cual es muy importante si se compara con la cantidad de entalpía que puede arrastrar el gas de manera individual, ya que la capacitancia calorífica del sólido es mucho mayor que la del gas, de hecho:

$$\left(\frac{\rho_s C_{ps}}{\rho_g C_{pg}} \right) \cong 4000.$$

4.2 Obtención de los Resultados del Estado Estacionario del Regenerador de Tanque Agitado (RTA)

Para obtener los resultados, en estado estacionario, del regenerador la técnica utilizada fue diferente ya que se tiene un modelo de parámetros aglomerados formado por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales de primer orden, y, por lo tanto, es factible que se presenten múltiples soluciones para el estado estacionario [Luyben (1972), Perlmutter (1972)]. Además, físicamente se tiene la presencia de un retromezclado infinito, o un mezclado completo, por lo que se cumplen las condiciones necesarias para obtener multiplicidad.

La forma de construcción del diagrama de bifurcación fue suponer que el reactor opera en estado estacionario y que no existen perturbaciones, enseguida resolver el modelo dinámico hasta conseguir que la máxima diferencia entre las soluciones a lo largo del tiempo no fuese superior a $1.0 * 10^{-8}$. Cada una de las soluciones obtenidas constituye un punto del diagrama.

Los resultados del estado estacionario del RTA se muestran en las figuras 4.09 y 4.10, en las cuales se obseva el diagrama de bifurcación para la fracción sitios activos θ_s (variable de interés), como función de los parámetros de concentración de O_2 y temperatura de entrada, adimensionalizados de la siguiente forma:

$$\beta = \left(\frac{(+\Delta H_{ox})}{\rho_s \; C_{ps}}\right)\left(\frac{Co_{2g}}{Tg}\right)_e * \; 10^4$$

para dos condiciones iniciales diferentes de sitios reducidos a la entrada del regenerador, las cuales se fijan en el intervalo dentro del cual caen cuando se tiene al sistema acoplado. Para el intervalo de operación mostrado, el análisis se realizó dando como condición inicial de integración del modelo tanto la solución previa como una de valor superior o menor, según el caso, al esperado.

Fig.4.09 Caso de teta e I = 1.0E-09

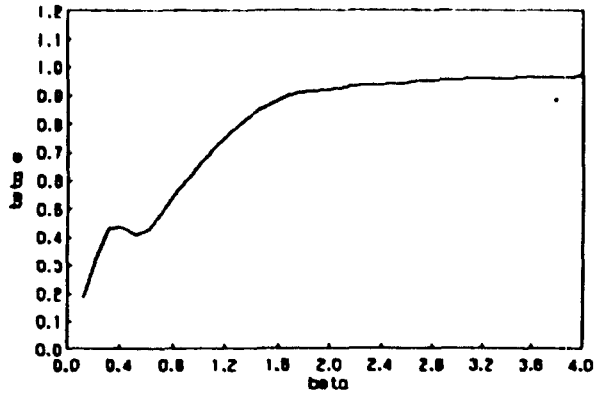
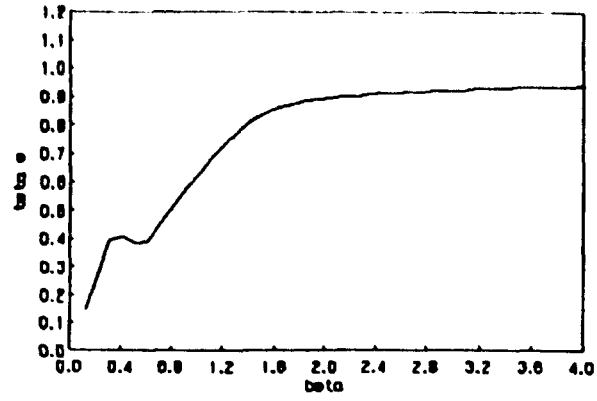


Fig.4.10 Caso de teta e I = 1.0E-00



De las gráficas mostradas puede notarse que se encontró multiplicidad para regiones de operación que no son de interés, ya que se localizan en la parte izquierda de los planos de bifurcación ($0 \leq \beta \leq 0.7$), que implican una alimentación deficiente en oxígeno, o bien una temperatura muy alta, la cual sale de las condiciones factibles de operación. En ambos casos, la fracción de sitios regenerados es del 45% o menor, por lo cual no es deseable operar en esta región. La región de operación propuesta como caso base está en $\beta \cong 2.5$ y se puede observar que presenta reoxidación del orden del 98 % de los sitios activos.

A pesar de que en el regenerador se llevan a cabo las reacciones de oxidación a CO y CO_2, dada la pequeña cantidad de especies adsorbidas que llegan, la temperatura no alcanza a aumentar de manera perceptible. Además, se tiene un rápido movimiento de los sólidos debido a que la diferencia de tiempos de residencia entre los reactores no es muy grande, lo cual favorece el intercambio de entalpía por arrastre del que ya se habló; para el diseño final del sistema esta relación es:

$$\left(\frac{\tau_{sRTA}}{\tau_{sRLT}} \right) \cong 3.7$$

Un motivo adicional por el que se controla la temperatura es

que la reoxidación del sitio activo es una reacción ligeramente endotérmica (ΔH_{oxo} = + 4.67 kJ / mol) [Wolfarht y Hoffman (1980); Hodnet (1985); Martin y Emig (1989)], por lo que la producción de calor por la oxidación total de las especies adsorbidas se ve contrapuesta por la absorción de éste al momento de la regeneración del sitio activo.

El volumen del regenerador juega un papel importante en el diseño del sistema, ya que el reactor requiere de un suministro constante de sólidos para su funcionamiento, alimentados a una razón fija, por lo tanto, el tamaño del regenerador es el factor que da el tiempo de regeneración. Un punto importante a notar es que los resultados obtenidos para el regenerador están fuertemente influenciados por la forma del modelo matemático propuesto para el mecanismo de la reacción. Ésto se manifiesta en los perfiles de sitios activos en este aparato, ya que solo si se aumenta mucho el tamaño del regenerador se puede llegar a conseguir la regeneración completa del sólido. Recordando las expresiones:

$$\theta_r + m_o O_2 \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{ox}} \theta_s \qquad (3r)$$

$$R_{ox} = k_{oxo}\, e^{-E_{oxo}/RT}\, \theta_r\, Co_2^{\,n} - k'_{oxo}\, e^{-E'_{oxo}/RT}\, \theta_s$$

se puede notar que la cantidad de catalizador regenerado se mide de manera directamente proporcional a la fracción de sitios reducidos θ_r, mediante una constante de proporcionalidad, $k_{ox}Co_2$, cuya ganancia disminuye con el tiempo. Por ello, a pesar de que la tasa de reacción, propuesta de manera reversible, sea manipulada de tal forma que el equilibrio químico promueva la regeneración, por el hecho de tenerse una ley proporcional de tasa de reacción, siempre quedará un margen, *i.e*, una cantidad de catalizador sin regenerar, ya que el error encontrado en el sistema, θ_r, no se puede disminuir a cero utilizando una ley de control proporcional [Luyben (1972); Ogata (1980)], a menos que se tomara la ganancia con un valor infinito, lo que físicamente supone la operación a temperaturas infinitas.

4.3 Solución al Modelo del Reactor de Lecho Transportado en Estado Transitorio. Arranque

4.3.1 Aplicación del Método de las Características

Para proceder con la solución del modelo para el arranque del reactor, se observa que las ecuaciones presentan la forma de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales hiperbólicas de primer orden. Una forma conveniente para resolverlo lo constituye el método de las características [Lapidus (1963)], mediante el cual el sistema descrito puede ser transformado en uno de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. La aplicación del método sobre las ecuaciones se realiza encontrando las trayectorias características asociadas a cada ecuación, sobre las cuales la influencia de una de las variables independientes puede ser evaluada como función de la influencia de la otra variable independiente. Como ejemplo se aplica el método a las ecuaciones de conservación de masa del reactivo *A* (ecuaciones 1a y 2a):

1) Tomando la diferencial total de X_A se tiene:

$$dX_A = \frac{\partial X_A}{\partial \tau}\, d\tau + \frac{\partial X_A}{\partial \xi}\, d\xi$$

y luego, la ecuación (1a) (pág. 32) puede reescribirse como:

$$-\frac{(1-\varepsilon_1)}{\varepsilon_1}\, \psi_m\, (X_A - X_{As}) = \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + \frac{\partial X_A}{\partial \xi} \qquad (1a)$$

2) Las ecuaciones anteriores pueden ser consideradas como simultáneas sobre las variables $\frac{\partial X_A}{\partial \tau}$ y $\frac{\partial X_A}{\partial \xi}$, y pueden ser reescritas como:

$$\begin{bmatrix} d\tau & d\xi \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial X_A}{\partial \xi} \\ \frac{\partial X_A}{\partial \tau} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dX_A \\ -\frac{(1-\varepsilon_1)}{\varepsilon_1}\, \psi_m\, (X_A - X_{As}) \end{bmatrix}$$

el sistema algebraico es lineal, entonces, se pide que para poder obtener más de una solución, el determinante del sistema sea igual a cero, de donde:

$$\Delta_I = d\tau - d\xi = 0 \qquad \leftrightarrow \qquad \left.\frac{d\xi}{d\tau}\right|_I = 1 \qquad (19)$$

con lo que queda definida la primera trayectoria característica.

Luego, tomando ahora la diferencial total de X_A sobre ξ a lo largo de I y sustituyendo la relación dada en (19) se tiene:

$$\left.\frac{dX_A}{d\xi}\right|_I = \frac{\partial X_A}{\partial \tau}\left.\frac{d\tau}{d\xi}\right|_I + \frac{\partial X_A}{\partial \xi}\left.\frac{d\xi}{d\xi}\right|_I = \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + \frac{\partial X_A}{\partial \xi}$$

Sustituyendo el resultado en la ec. (1a):

$$\left.\frac{dX_A}{d\xi}\right|_I = -\frac{(1-\varepsilon_i)}{\varepsilon_i}\ \psi_m\ (X_A - X_{As}) \qquad (1c)$$

C. I.

$$X_A(\xi = 0) = X_{Ai} \qquad (1.1c)$$

Aplicando un razonamiento similar a las ecuaciones para X_{As}:

1) Tomando la diferencial total de X_{As} se tiene:

$$dX_{As} = \frac{\partial X_{As}}{\partial \tau}\, d\tau + \frac{\partial X_{As}}{\partial \xi}\, d\xi$$

y de la ecuación (2a) (pág. 32):

$$\left(\frac{\partial X_{As}}{\partial \tau} + \delta \frac{\partial X_{As}}{\partial \xi} \right) =$$

$$\psi_m\ (X_A - X_{As}) - Da \left(e^{-\gamma_a (1/y)}\ X_{As}\ \theta_s - \frac{1}{K_{ao}}\ e^{-\gamma_{a'} (1/y)}\ \theta_A \right)$$

de donde el determinante característico es:

$$\begin{bmatrix} d\tau & d\xi \\ 1 & \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial X_A}{\partial \xi} \\ \frac{\partial X_A}{\partial \tau} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dX_A \\ \psi_m \ (X_A - X_{As}) - \hat{R}_A \end{bmatrix}$$

y por lo tanto, la segunda trayectoria característica se define por:

$$\Delta_{II} = \delta \ d\tau - d\xi = 0 \qquad \leftrightarrow \qquad \left.\frac{d\xi}{d\tau}\right|_{II} = \delta \qquad (20)$$

Sustituyendo esto en la diferencial total se llega a que:

$$\left.\frac{dX_{As}}{d\tau}\right|_{II} = \psi_m \ (X_A - X_{As})$$

$$- Da \left(e^{-\gamma_a (1/y)} \ X_{As} \ \theta_s - \frac{1}{K_{ao}} e^{-\gamma_{a'} (1/y)} \ \theta_A \right) \qquad (2c)$$

C. I.

$$X_{As}(\tau = 0) = X_{As0} \qquad (2.1c)$$

Estas nuevas ecuaciones siguen utilizando las condiciones iniciales (1.1a), (1.2a) y (2.1a), (2.2a), pero ahora tomando únicamente una de las variables independientes. Es importante notar que el nuevo sistema de ecuaciones es válido sobre las trayectorias características solamente, y la solución completa se tiene en cada punto de intersección de éstas (fig. 4.11).

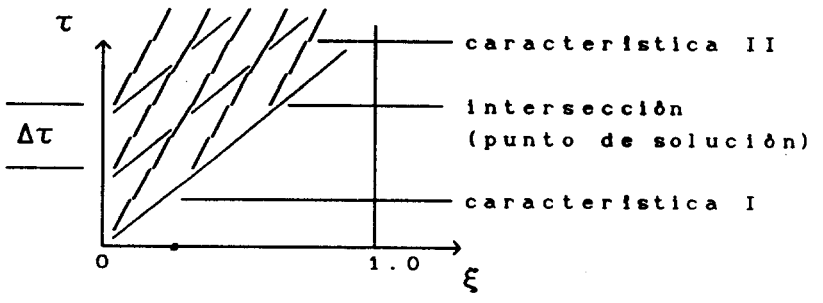


fig. # 4.11. Trayectorias Características y puntos de solución

La integración simultánea de las ecuaciones del modelo a lo largo de las trayectorias características debe hacerse de manera numérica debido a la no-linealidad de los términos cinéticos, por lo que es importante notar las siguientes relaciones entre las variables independientes:

Resolviendo la ecuación (19) para la trayectoria I:

$$\Delta\xi \,|_{I} = \Delta\tau \,|_{I}$$

lo cual dá la relación de tamaños de paso durante la integración sobre esta trayectoria.

Luego, resolviendo la ecuación (20):

$$\Delta\xi \,|_{II} = \delta\ \Delta\tau \,|_{II}$$

que es la relación de tamaños de paso durante la integración sobre la trayectoria II.

Como las características hasta aquí definidas dependen unicamente de la relación de velocidades entre el gas y el sólido (δ), la cual es la misma para todos los balances desarrollados, tanto de materia como de energía, las trayectorias características de las demás ecuaciones serán las mismas que las de los balances de masa para A.

Aplicando un procedimiento análogo al resto de las ecuaciones se construye el siguiente sistema:

$$\left.\frac{dX_B}{d\xi}\right|_{I} = \frac{(1-\varepsilon_1)}{\varepsilon_1}\ \psi_m\ (X_B - X_{Bs}) \qquad (3c)$$

C. I.

$$X_B(\xi = 0) = X_{Bi} \qquad (3.1c)$$

$$\left.\frac{dX_{Bs}}{d\xi}\right|_{II} = Da\left(K_{1a}\, e^{-\gamma_1(1/y)}\theta_A - \left\{K_{2a}\, e^{-\gamma_2(1/y)}X_{Bs}\theta_s - K_{2a}'\, e^{-\gamma_2'(1/y)}\theta_B\right\}\right) \qquad (4c)$$

C. I.

$$X_{Bs}(\tau = 0) = X_{Bs0} \qquad (4.1c)$$

$$\left.\frac{d\theta_s}{d\tau}\right|_{II} = -\frac{Da}{\nu_v}\left(\left\{e^{-\gamma_a(1/y)}X_{As}\theta_s - \frac{1}{K_{a0}}e^{-\gamma_a'(1/y)}\theta_A\right\} + \left\{K_{2a}\, e^{-\gamma_2(1/y)}X_{Bs}\theta_s - K_{2a}'\, e^{-\gamma_2'(1/y)}\theta_B\right\}\right) \qquad (5c)$$

C. I.

$$\theta_s(\tau = 0) = \theta_{s0} \qquad (5.1c)$$

$$\left.\frac{d\theta_A}{d\tau}\right|_{II} = \frac{Da}{\nu_v}\left(\left\{e^{-\gamma_a(1/y)}X_{As}\theta_s - \frac{1}{K_{a0}}e^{-\gamma_a'(1/y)}\theta_A\right\} + \left\{K_{1a}\, e^{-\gamma_1(1/y)}\theta_A + K_{4a}\, e^{-\gamma_4(1/y)}\theta_A\right\}\right) \qquad (6c)$$

C. I.

$$\theta_A(\tau = 0) = \theta_{A0} \qquad (6.1c)$$

$$\left.\frac{d\theta_B}{d\tau}\right|_{II} = \frac{Da}{\nu v}\left(\left\{K_{2a}\, e^{-\gamma_2(1/y)} X_{Bs}\theta_s - K_{2a}' e^{-\gamma_2'(1/y)}\theta_B\right\} + \left\{K_{3a}\, e^{-\gamma_3(1/y)}\theta_B\right\}\right) \qquad (7c)$$

C. I.

$$\theta_B(\tau = 0) = \theta_{BO} \qquad (7.1c)$$

$$\left.\frac{dy}{d\xi}\right|_{I} = \frac{(1-\varepsilon_1)}{\varepsilon_1}\,\psi\, h_g\,(y_s - y) - \Lambda\, St_g\,(y - y_b) \qquad (8c)$$

C. I.

$$y(\xi = 0) = y_i \qquad (8.1c)$$

$$\left.\frac{dy_s}{d\tau}\right|_{II} = -\psi\, h_s\,(y_s - y) - \Lambda\, St_s(y_s - y_b)$$

$$+Da\left(\beta_a\left\{e^{-\gamma_a(1/y)} X_{As}\theta_s - \frac{1}{K_{ao}}\, e^{-\gamma_a'(1/y)}\theta_A\right\} +\right.$$

$$\beta_1\left\{K_{1a}\, e^{-\gamma_1(1/y)}\theta_A\right\} + \beta_3\left\{K_{3a}\, e^{-\gamma_3(1/y)}\theta_B\right\} +$$

$$\beta_2\left\{K_{2a}\, e^{-\chi_2(1/y)} X_{Bs}\theta_s - K_{2a}'\, e^{-\chi_2'(1/y)}\theta_B\right\} +$$

$$\left.\beta_4\left\{K_{4a}\, e^{-\chi_4(1/y)}\theta_A\right\}\right) \qquad (9c)$$

C. I.

$$y_s(\tau = 0) = y_{so} \qquad (9.1c)$$

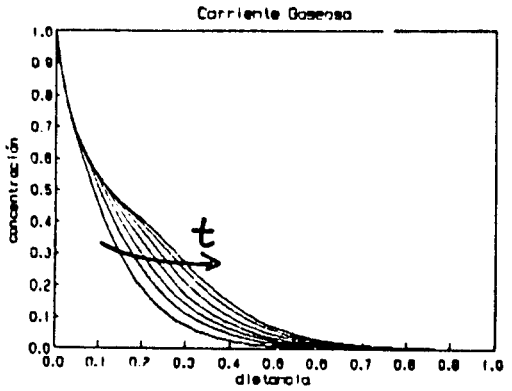
Habiéndose construido las ecuaciones características del sistema se procede a llevar a cabo su solución mediante la integración utilizando un método de Runge-Kutta de 4o. orden [Burden y Faires (1985)], dado que se tiene un problema de valor inicial; este método se eligió por ser sencillo y fácil de implementar, pero dado que los resultados que se obtuvieron (ilustrados en la siguiente sección) revelan que el comportamiento del reactor es casi isotérmico, entonces el sistema de ecuaciones puede ser tratado como semilineal (ver cap. 3) y por ello resulta suficiente obtener la solución de la manera propuesta [*idem*].

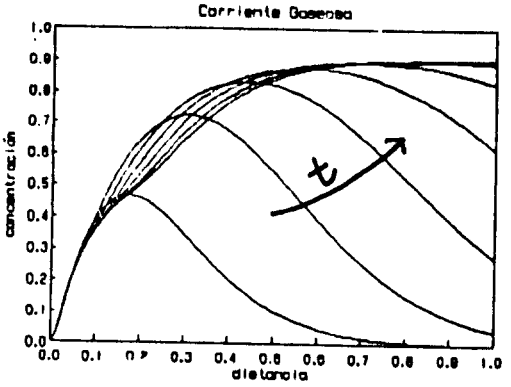
Utilizando como aproximación inicial un primer perfil espacial, el cual es una solución *a priori* en estado estacionario eligido como las condiciones de operación cuando no existe reactivo ($_n$-C_4) en el sistema, por lo tanto se tiene al reactor funcionando únicamente con N_2, el acarreador, y los sólidos que se reciben poseen únicamente sitios activos, se realiza una integración, en la dirección temporal (trayectoria II), de manera simultánea con una integración espacial (trayectoria I), la cual parte de un $\Delta\tau$ posterior, siguiendo la nueva trayectoria. Estas dos trayectorias se encuentran en un punto (después de una longitud del intervalo espacial de integración $\Delta\xi$), en el cual se tiene una nueva aproximación de la solución. Enseguida, se parte de un nuevo punto de la trayectoria espacial inicial, realizando otra integración sobre tiempo, y la nueva integración sobre espacio se realiza tomando como condición inicial el último punto resuelto. Este procedimiento se continua hasta llegar a la longitud ($\xi = 1$), la cual es la longitud adimensional definida para el reactor. Aquí se ha generado un nuevo perfil espacial para cada una de las variables, el cual se utiliza como base para la siguiente integración temporal. El procedimiento se continúa, incrementando un $\Delta\tau$ cada vez que se ha completado uno de los ciclos anteriormente descritos hasta que se alcanza el valor de τ final, alimentado al programa como un dato.

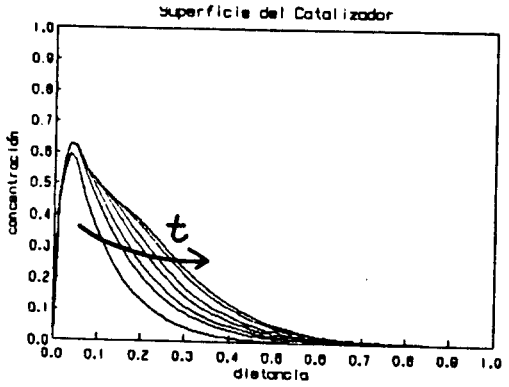
4.3.2 Perfiles X, θ, y para el arranque del RLT

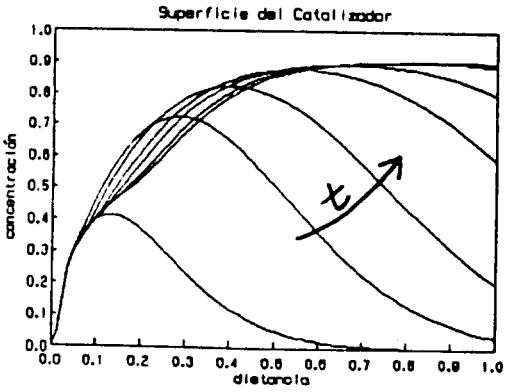
En lo que se refiere a las simulaciones para tiempos muy cortos, se encontró que la dinámica seguida por el reactor de lecho transportado es sumamente rápida, de tal forma que el tiempo de residencia juega un papel muy importante en las condiciones de operación óptimas, utilizándose como uno de los parámetros de la simulación. Otro de los factores determinantes para el diseño del reactor fue la concentración superficial de sitios activos, ya que las tasas de formación de productos son sumamente rápidas. Debido al movimiento del sólido, al ser arrastrado por el gas, la velocidad relativa entre las fases es pequeña (comparando con la que se podría obtener en un lecho fijo), dando como resultado que el coeficiente de transferencia de masa sea pequeño; por lo tanto, para hacer eficiente al sistema se necesita utilizar partículas pequeñas para tener una gran área de transferencia (recordando que para partículas esféricas el área específica es $a_v = \frac{6}{D_p}$); además de facilitar su arrastre por el gas, por ello el diámetro de partícula cae en el valor de 125μ. A continuación se muestran los resultados de la dinámica seguida.

En la figura 4.12a se muestra la evolución de los perfiles de concentración del reactivo a las condiciones base de la simulación (ver Apéndice A). El tiempo de residencia que se tiene para este caso es de 0.75 s. Se puede observar que la dinámica seguida por el reactor es sumamente rápida, ya que en tan solo 2.25 s. se alcanza una magnífica conversión (100 %) y observando la figura 4.12b se nota una muy buena selectividad hacia AM (90 %). Esta situación se ve favorecida porque el modelo está suponiendo que a la entrada del reactor llega únicamente sólido cuya fracción de sitios activos es $\theta_s = 1$. θ_s exhibe una evolución temporal muy rápida también (fig. 4.12c), teniéndose la tendencia de que los perfiles alcancen formas muy similares a las que se tienen para el reactivo, debido a que estos sitios funcionan como tal en las reacciones "$_a$" y "$_3$".



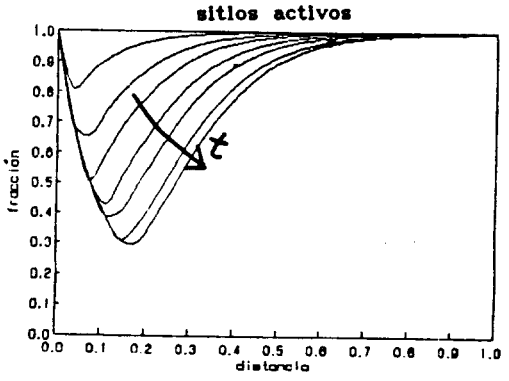


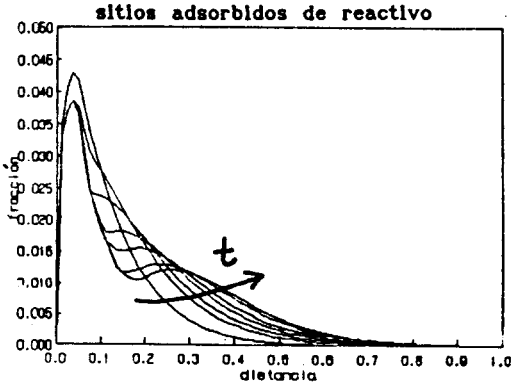


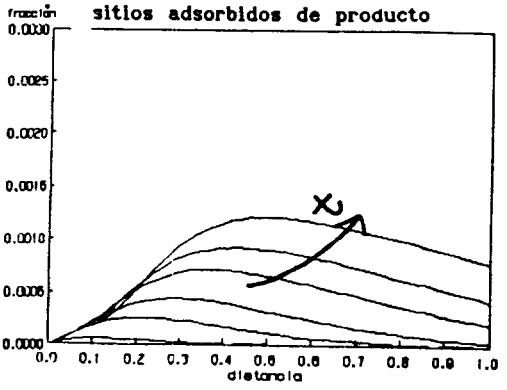


a. Perfiles de concentración de reactivo

b. Perfiles de concentración de producto







c. Perfiles de sitios catalíticos

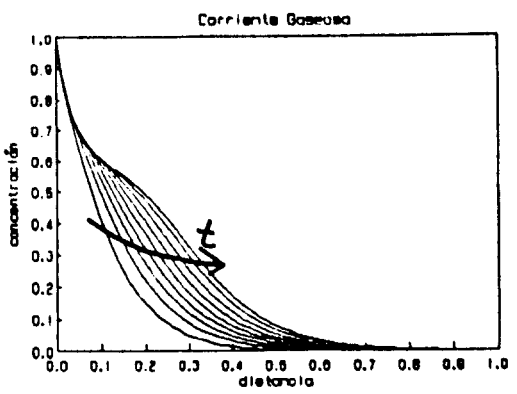
fig. 4.12. Caso base. Simulación de 2.25 seg.

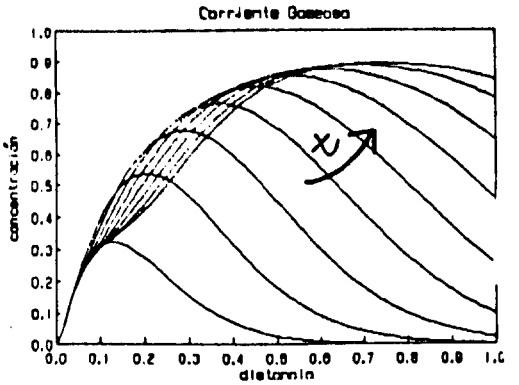
129665

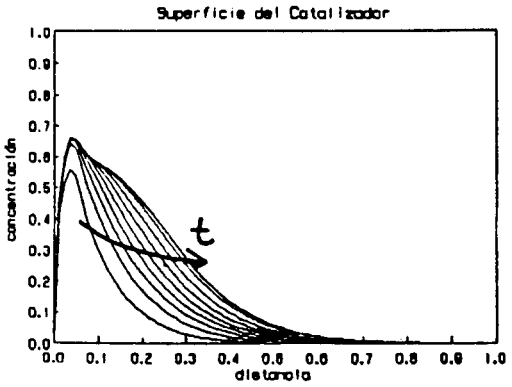
La fracción de sitios adsorbidos de reactivo, θ_A, presenta un rápido incremento para el primer 8% de la longitud del reactor y luego observa un fuerte decremento. Esta situación se debe a que a la entrada del reactor el catalizador llega "limpio", *i.e*, con muchos sitios aptos para adsorción y, además, aún no tiene una película de reactivo que lo rodee; por ello, es necesario que el reactivo se transporte desde el seno de la fase gas hacia la película que se está formando. El comportamiento complementario para el reactivo se puede observar en la figura 4.12a, en la cual la concentración en la vecindad de la superficie del sólido alcanza valores de mas del 60 %, *i.e*, se está formando la película, en el primer 5 % de la longitud. Enseguida, debido a la abundancia de sitios θ_s, la reacción de adsorción se ve favorecida, incrementando los sitios θ_A, con la consiguiente caida en la concentración X_{As} y en la fracción de θ_s. Una vez que se tiene al reactivo adsorbido se llevan a cabo las reacciones de formación de B, CO, CO_2 (1 y 4), con lo que se nota el decremento de la fracción θ_A. El decremento simultáneo de θ_A y θ_s significa que se tiene la formación de sitios reducidos θ_r por la desactivación parcial, reversible del catalizador. Las oscilaciones presentadas después por el perfil de θ_A se deben a las adsorciones posteriores de reactivo, aunque debe notarse que sus máximos no sobrepasan al primero debido a la menor disponibilidad de sitios para adsorción-reacción.

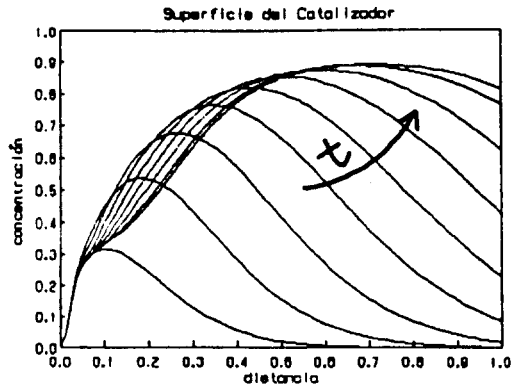
La concentración del producto (fig. 4.12b) se hace importante después del 10 % de la longitud del reactor, simultáneamente al primer decrecimiento en la fracción θ_A, y su máximo se desplaza hacia la salida del reactor conforme transcurre el tiempo. Los sitios θ_B presentan un comportamiento semejante a X_B pero con un valor mucho menor a θ_A debido a la buena selectividad.

Los perfiles de temperatura no se graficaron ya que se obtuvo un comportamiento prácticamente isotérmico, teniéndose variaciones del orden del 0.1 % (0.7 °C) tanto para la fase gas como para la superficie de la partícula.



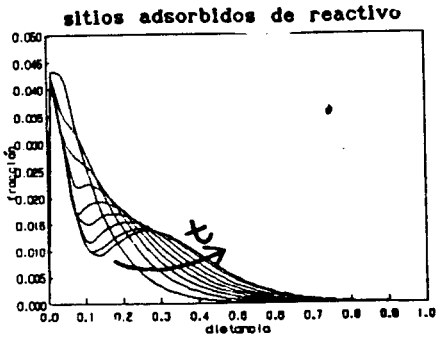


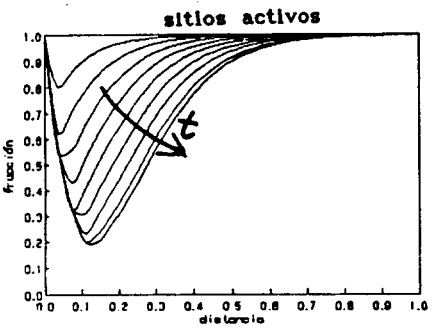


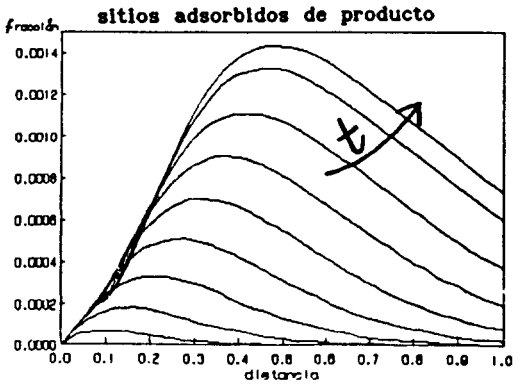


a. Perfiles de concentración de reactivo

b. Perfiles de concentración de producto







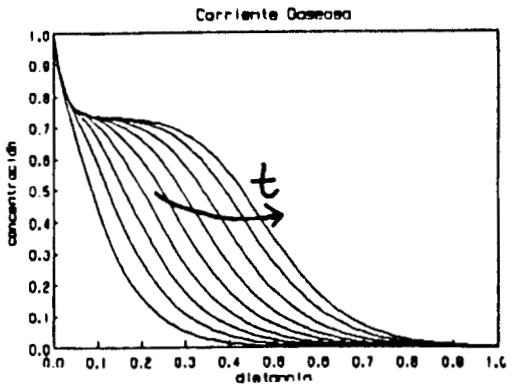
c. Perfiles de sitios catalíticos

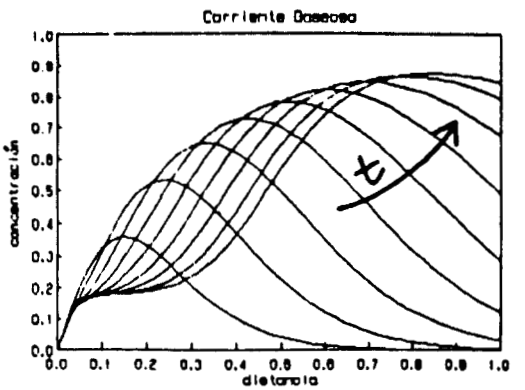
fig. 4.13. Caso δ = 0.75. Simulación de 2.25 seg.

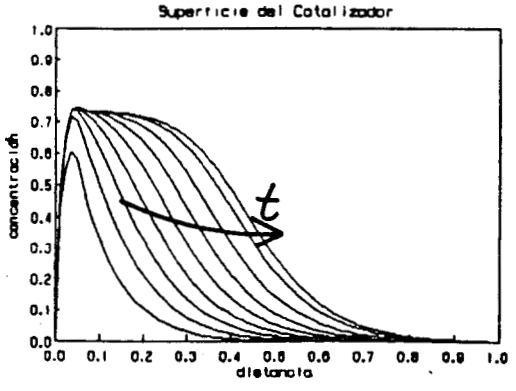
En las figuras 4.13 se muestra el efecto que tiene el disminuir la velocidad relativa del sólido, situación considerada al reducir δ al 88 % y aumentar el valor del coeficiente de transferencia de masa k_g en un 20 % respecto de los valores del caso base. El efecto que se tiene al principio, cuando el catalizador está nuevo, es casi imperceptible junto al caso anterior. Sin embargo, al seguir la evolución de la operación los perfiles tienden a separarse, provocando que el punto de alcance se desplace hacia una conversión menor (el punto de alcance se define como el momento en el que el gas que contiene reactivo alcanza al sólido que hasta ese momento se encontraba inmerso en una atmósfera inerte), *i.e*, el sistema, aún estando controlado por transferencia de masa, denota una pérdida en la eficiencia debida a la baja en la cantidad de catalizador, cuyo flujo pasó de un valor de 290 g/s hasta 250 g/s. Puede notarse también que a la entrada del reactor la película gaseosa que rodea al sólido se enriquece del reactivo (fig. 4.13a) favoreciendo la adsorción de éste a la superficie catalítica, pero provocando a la vez que los sitios activos (fig. 4.13c) sufran un decaemiento mas violento que en el caso anterior, teniéndose que, para el último instante simulado, a tan solo un 11 % de la longitud queda un 17 % de los sitios disponibles para la reacción.

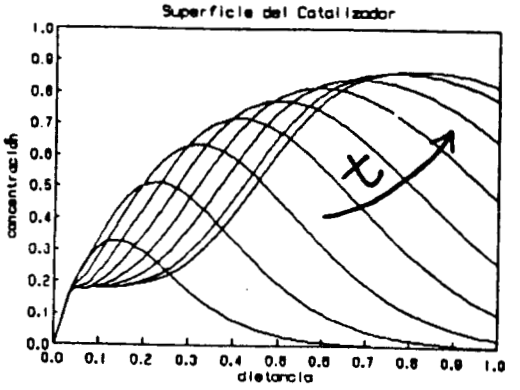
Los perfiles de producto (fig. 4.13b) muestran el efecto del rápido alcance al sólido ya que durante el primer 4 % de la longitud se puede observar una buena conversión, pero al seguir avanzando se observa una pérdida en la velocidad de formación de B, llegándose a tener una baja conversión inclusive en el 18 % de la longitud para el intervalo simulado. Esta tendencia se generaliza con el tiempo debido a la falta de sitios activos.

Los perfiles para los sitios θ_A y θ_B mantienen practicamente el mismo comportamiento que en el caso anterior pero mostrando una fracción menor, ya que la cantidad de sitios reducidos se incrementó de manera mas rápida.



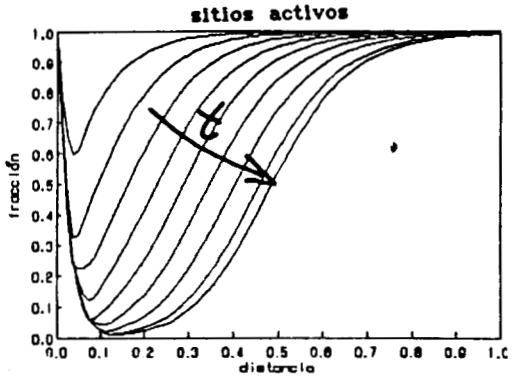


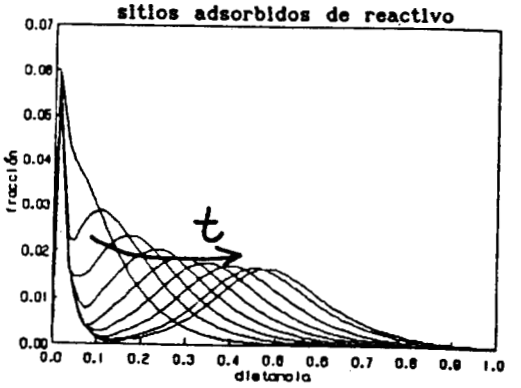


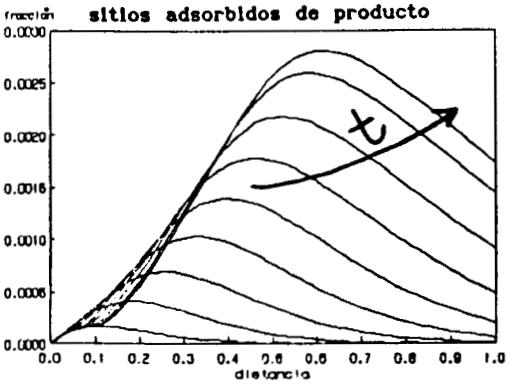


a. Perfiles de concentración de reactivo

b. Perfiles de concentración de producto







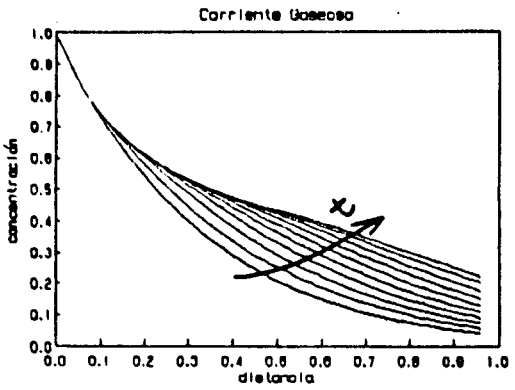
c. Perfiles de sitios catalíticos

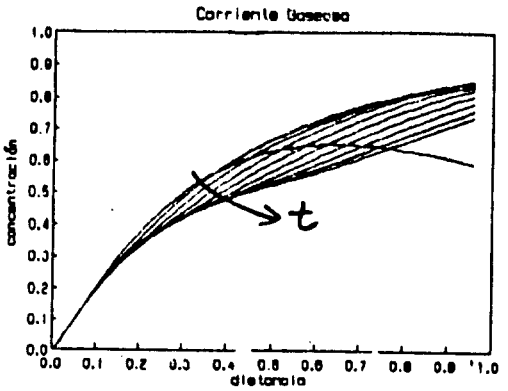
fig. 4.14. Caso θ_s del 26 % de la base. Simulación de 2.25 seg.

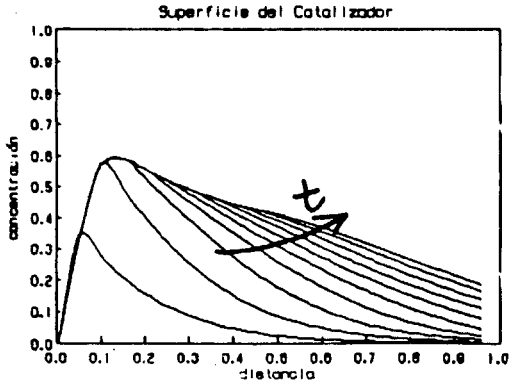
La corroboración de la influencia de la cantidad de sitios sobre la dinámica del RLT se muestra en la fig. 4.14, en la que el número de sitios, N_v, fue disminuido a un 26 % respecto al valor del caso base (ver apéndice A). Observando primeramente la figura 4.14a se nota que la conversión del reactivo tiende a disminuir a un valor del 18 %, el cual es alcanzado aproximadamente en el primer 30 % de la longitud del reactor. La concentración del reactivo alrededor de la superficie del sólido llega a alcanzar valores hasta del 72 % debido a la falta de sitios disponibles para adsorción.

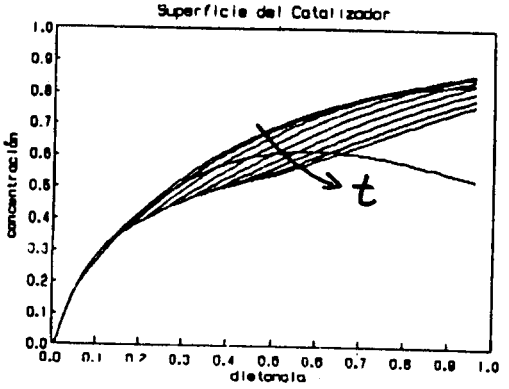
Los perfiles de concentración para producto (fig. 4.14b) muestran que a la salida se tiene un valor del 16 %, cantidad mucho menor al caso anterior debido a la falta de sitios activos, los cuales están completamente agotados en la primera cuarta parte del reactor según se puede observar en la figura 4.14c. Además, la caida en la cantidad de sitios se ve de manera dramática durante el primer 10 % de la longitud del reactor, ya que al haber un número menor de ellos su ocupación se realiza de manera mas violenta. El perfil de sitios adsorbidos del reactivo muestra que su fracción ha crecido como se esperaba, pero su número absoluto es menor, situación reflejada en las conversiones. Los perfiles para los sitios θ_B se comportan de manera análoga.

El caso de un arrastre mas violento de catalizador por el gas se muestra en la figura 4.15, en este caso se consideró una relación de velocidades $\delta = 0.985$ (116 % del valor en el caso base), y un coeficiente de transferencia de masa $k_g = 0.099$ cm/s (79 % del valor en el caso base). Los resultados muestran un comportamiento muy similar al caso base, aunque los perfiles se observan corridos hacia la salida del reactor. Básicamente, se nota la influencia del tiempo de residencia del sólido, ya que al ser menor se le da una menor oportunidad al transporte gas-sólido y, por lo tanto, aún habiendo una cantidad suficiente de sitios activos (fig. 4.15c) las conversiones de reactivo y producto tienden a disminuir respecto del caso base, *i.e*, cuando la



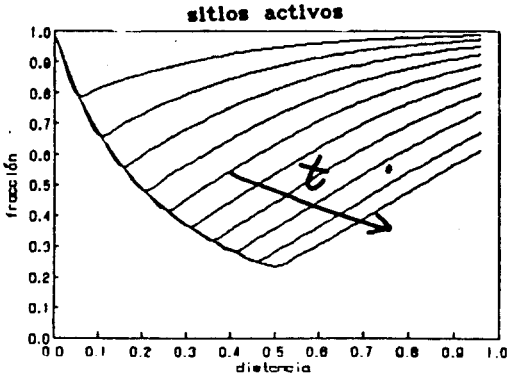


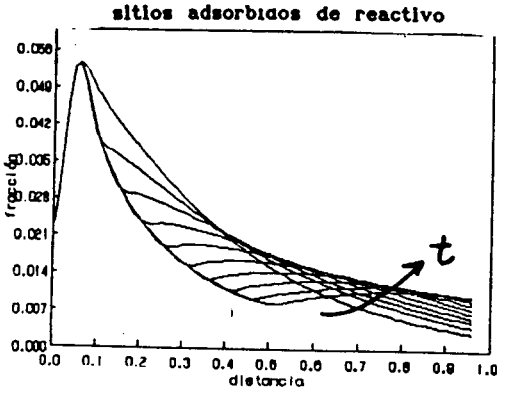


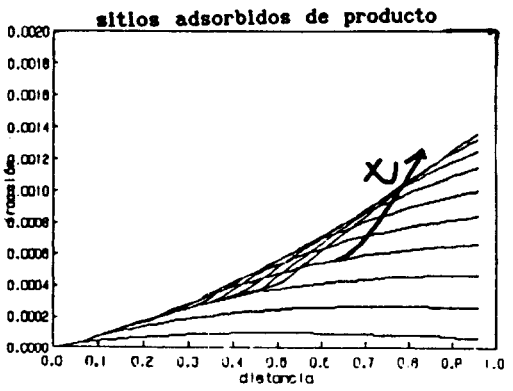


a. Perfiles de concentración de reactivo

b. Perfiles de concentración de producto







c. Perfiles de sitios catalíticos

fig. 4.15. Caso δ = 0.985. Simulación de 2.22 seg.

relación de velocidades es δ = 0.85. Este efecto puede ser observado también en los perfiles para θ_A y θ_B cuyos valores se mantienen menores a los obtenidos en el caso base.

La figura 4.16 muestra la situación en la que el gas es alimentado a una velocidad menor (75 % respecto de su valor base), aumentando así su tiempo de residencia de 0.75 s a 1s. Se supuso que el arrastre del sólido seguía siendo tan bueno como en el caso base. El efecto observado fue de conversiones muy buenas (figs. 4.16a y 4.16b), pero se corroboró que la cantidad de sitios activos disponibles fija un máximo al tiempo de residencia, ya que su consumo aumenta y se agotan (fig. 4.16c) y, por lo tanto, una parte del reactor permanece inutilizada. Tanto los perfiles para sitios adsorbidos de reactivo como adsorbidos de producto muestran valores particularmente altos para este caso; sin embargo, siguen la misma tendencia observada para los casos anteriores. Aún en este caso, en el que se tuvo la oportunidad de hacer reaccionar a todo el reactivo alimentado, la temperatura no superó los valores observados para el caso base por lo que tampoco se graficaron sus perfiles.

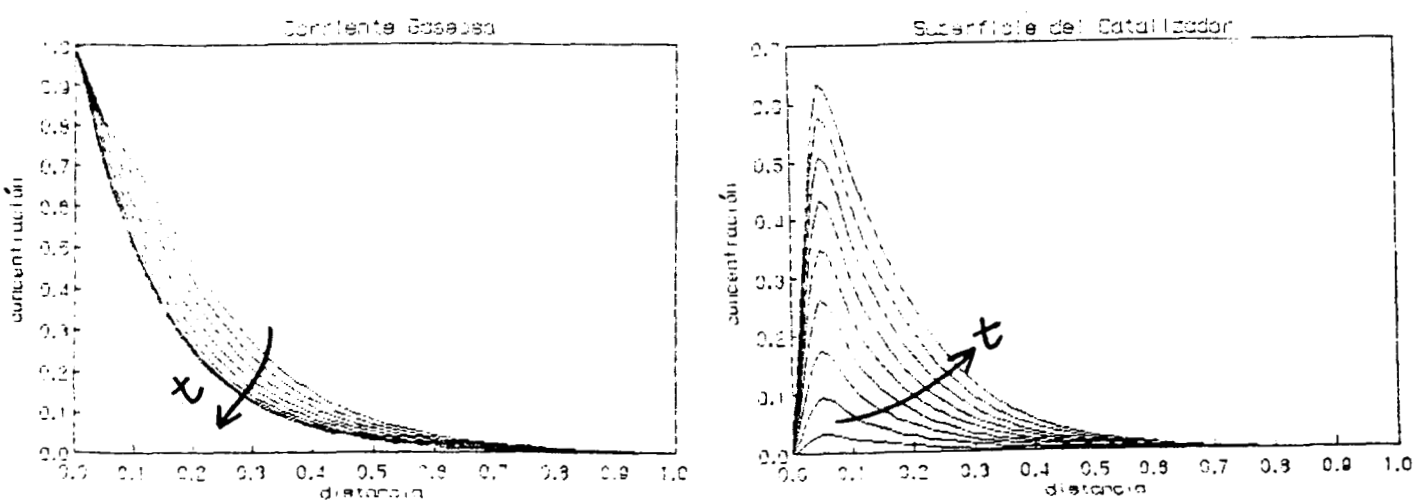


fig. 4.16a. Perfiles de concentración de reactivo. Caso u_g = 350 cm / s, δ = 0.85. Simulación de 2.40 seg.

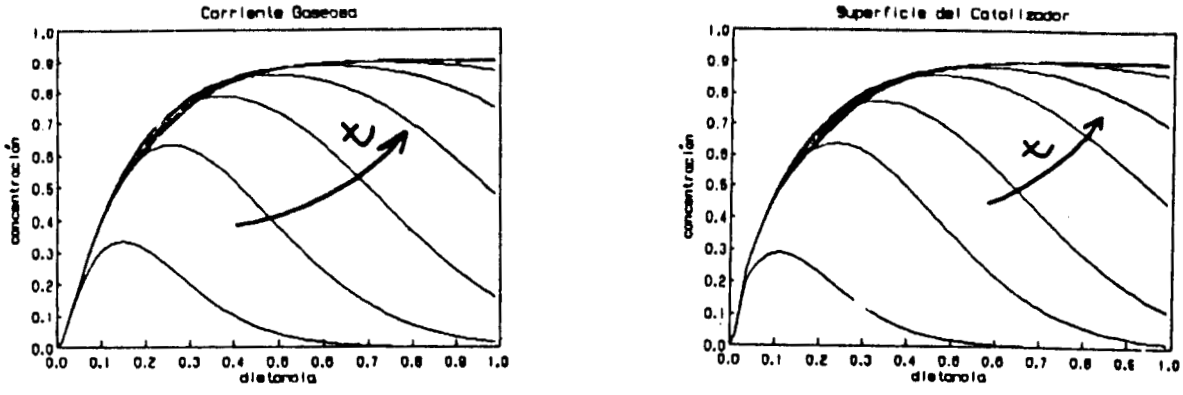
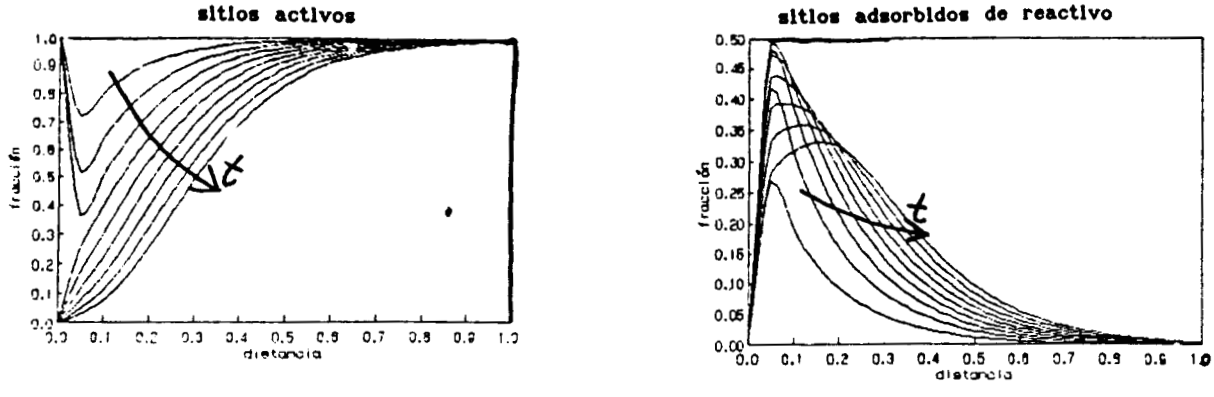


fig. 4.16b. Perfiles de concentración de producto.
Caso u_s = 350 cm / s, δ = 0.85. Simulación de 2.40 seg.



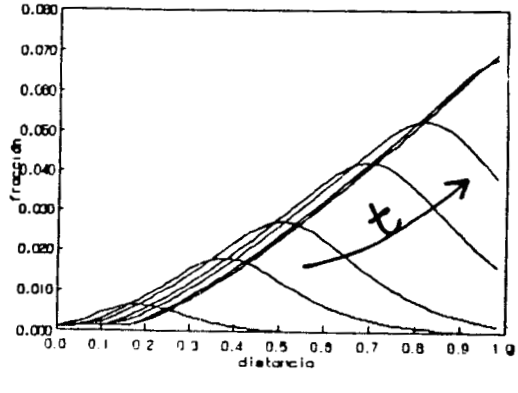


fig. 4.16c. Perfiles de sitios catalíticos.
Caso u_s = 350 cm / s, δ = 0.85. Simulación de 2.40 seg.

4.3.3 Planos de Fase para el Caso Base

A fin de conocer la interacción entre las variables se elaboraron los planos de fase y se siguió su evolución en el tiempo. Para su construcción se emparejaron los resultados que coincidían en tiempo y distancia para luego graficar una en función de la otra. Los resultados se muestran solo para el caso base, el cual fue el elegido para operar en conjunto al sistema de reactores, según se tratará en el siguiente capítulo. La interpretación de los planos generados es la siguiente:

Tomando como ejemplo a la figura 4.17, se observa que el punto inicial está localizado en (0,1), *i.e*, a la entrada del reactor no se tiene concentración de reactivo en la película "estancada" que rodea al sólido, además, se tiene la máxima fracción de sitios activos en el reactor, ya que éstas son las condiciones de alimentación. Según se avanza a lo largo del lecho, se puede observar inicialmente el efecto de la transferencia de masa desde la fase gaseosa hacia la superficie del sólido, lo cual provoca un aumento en la concentración alrededor del sólido. Una vez alcanzado este punto se tiene un decremento en ambas variables, dado que se está perdiendo reactivo de la película, el cual se está adsorbiendo en los sitios activos, convirtiendo estos en sitios θ_A. Esta tendencia continúa hasta un punto en el que la pendiente cambia bruscamente de signo, punto a partir del cual la concentración del reactivo en la película disminuye, a la vez que se tiene un aumento de sitios activos; este comportamiento se debe a que justo donde se localiza el cambio de la pendiente se tiene la longitud en la que el gas con reactivo está alcanzado al sólido 'nuevo', el cual hasta el momento está siendo arrastrado por gas inerte unicamente. Así, continuando por la línea, se llega a un máximo en la fracción de sitios activos, que a la vez coincide con un mínimo en la concentración del reactivo y es el final de la línea. Este último punto está mostrando las condiciones de salida del lecho transportado.

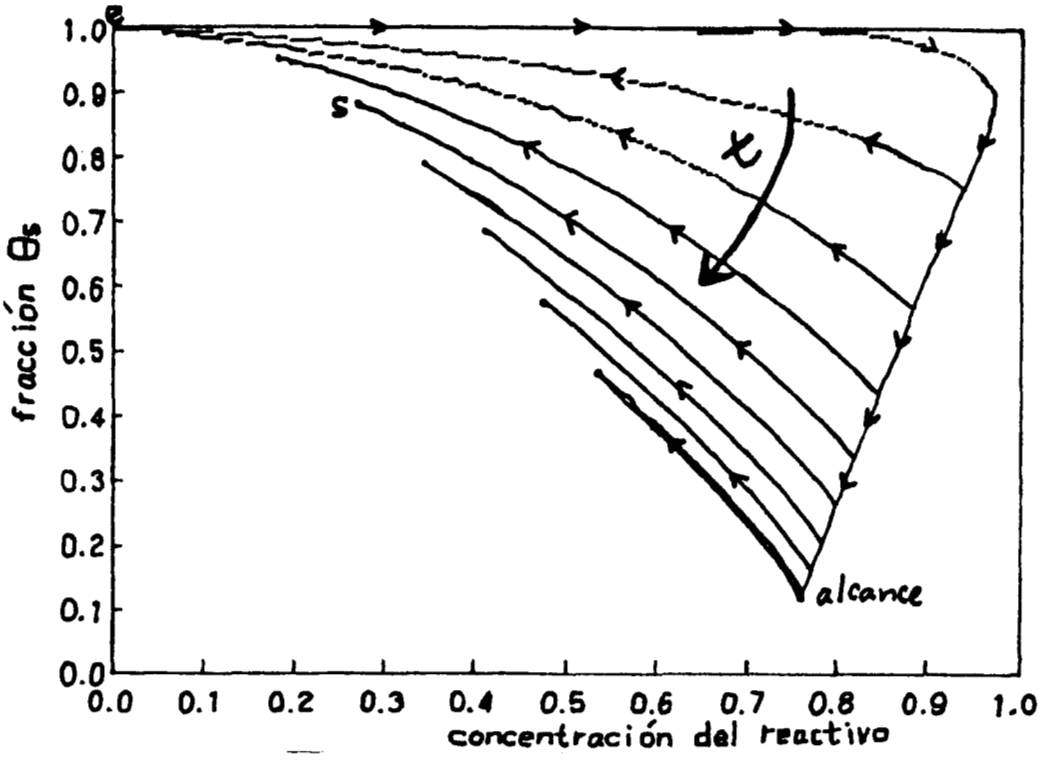


fig. 4.17. Plano de Fase X_A *vs.* θ_s

Si se observa el Plano de Fase para la concentración de producto *versus* sitios activos (fig. 4.18) se ve un comportamiento semejante, pudiéndose notar los mismos puntos característicos que para el plano descrito anteriormente. Nótese que el punto de alcance del gas al sólido 'nuevo' vuelve a manifestarse con un cambio brusco en signo de la pendiente. Pero además, las primeras tres trayectorias graficadas muestran un segundo cambio en la pendiente, reflejando un aumento en la fracción θ_s simultaneamente con un decremento en la concentración. Esta parte de la trayectoria está reflejando el punto en el que el gas con reactivo y producto aún no alcanza al sólido y, por lo tanto, las trayectorias simplemente reflejan la ausencia de éste. Las trayectorias siguientes ya no muestran ese segundo cambio, teniéndose que terminan en el momento en que se alcanza la salida del reactor.

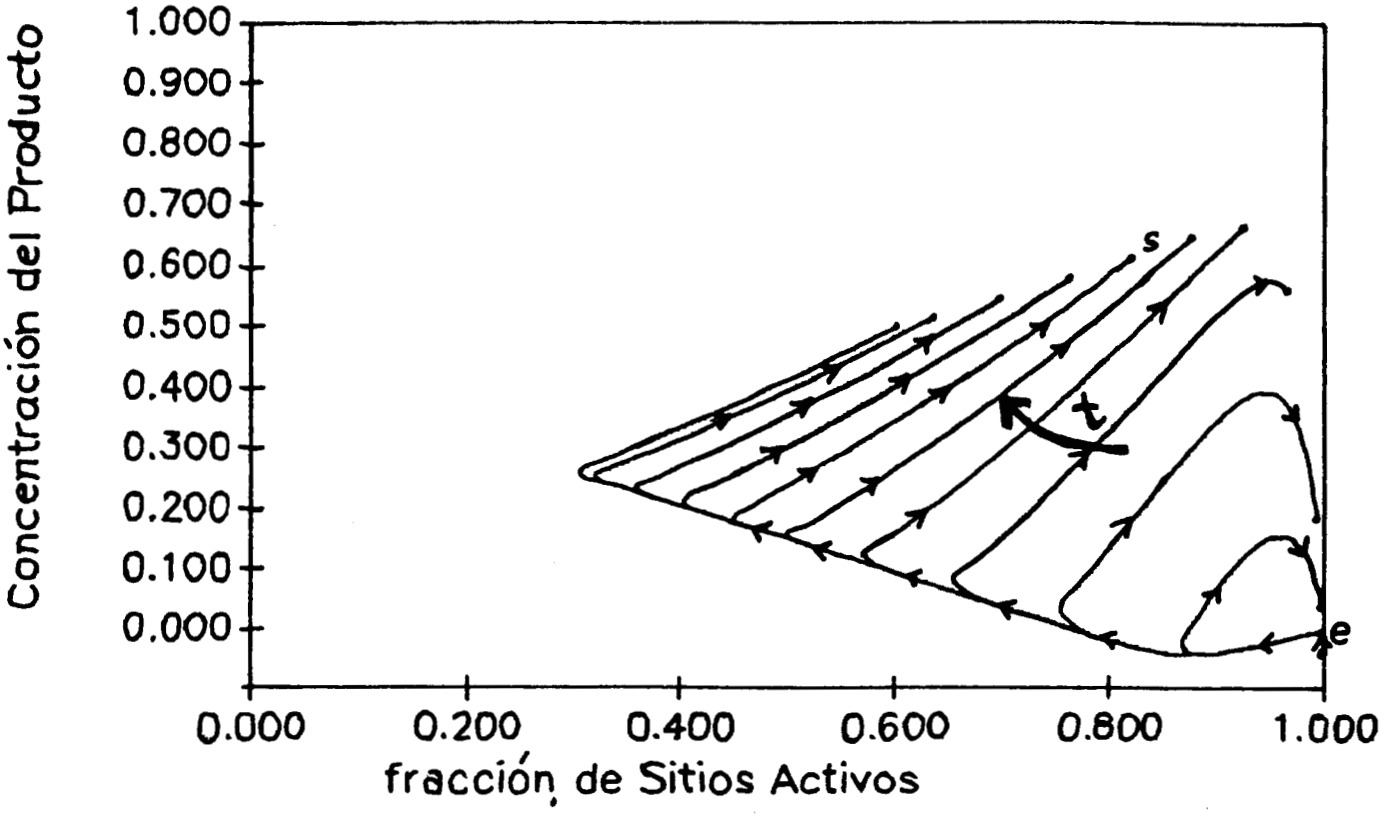


fig. 4.18. Plano de Fase X_B *vs.* θ_s

Analizando ahora la figura 4.19, en la que se muestra la relación entre los sitios activos y los sitios adsorbidos del reactivo se puede ver a la entrada al reactor localizada en el punto (1,0) que es cuando solo se tienen sitios activos. Inmediatamente se nota un fuerte enriquecimiento de sitios θ_A, reflejando el momento en que el reactivo que está en la película rodeando al sólido se adsorbe. Mas adelante en la trayectoria se observa un cambio en la pendiente, debido a que se está llevando a cabo el paso de reacción superficial. Continuando por la trayectoria se observa un nuevo cambio en la pendiente, el cual coincide con el punto de alcance del gas, ya que de ahí en adelante la fracción θ_A decrece y la fracción θ_s crece, mostrando que no hay reactivo disponible en la película gaseosa.

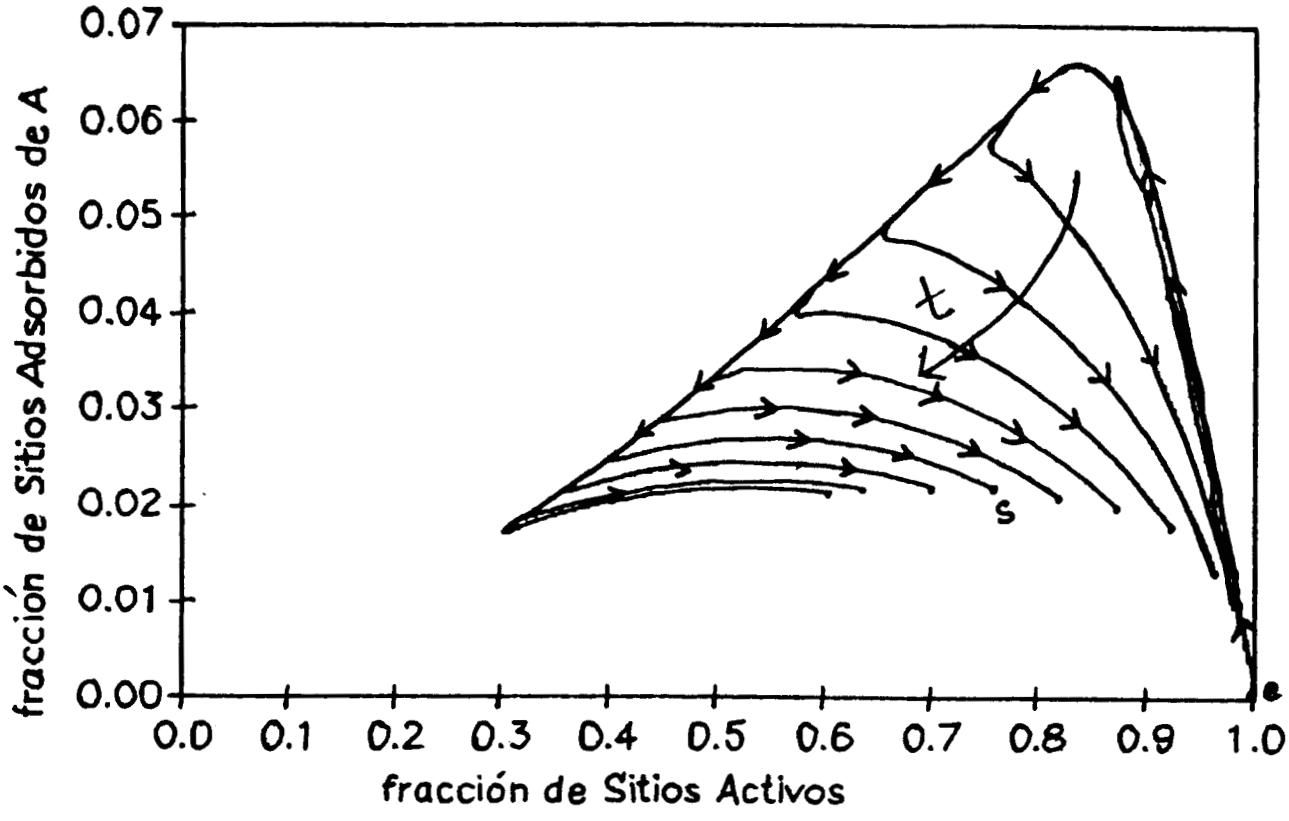


fig. 4.19. Plano de Fase θ_A vs. θ_s

La figura 4.20 es la misma que la figura 4.19, pero con los ejes invertidos a fin de destacar el punto de alcance.

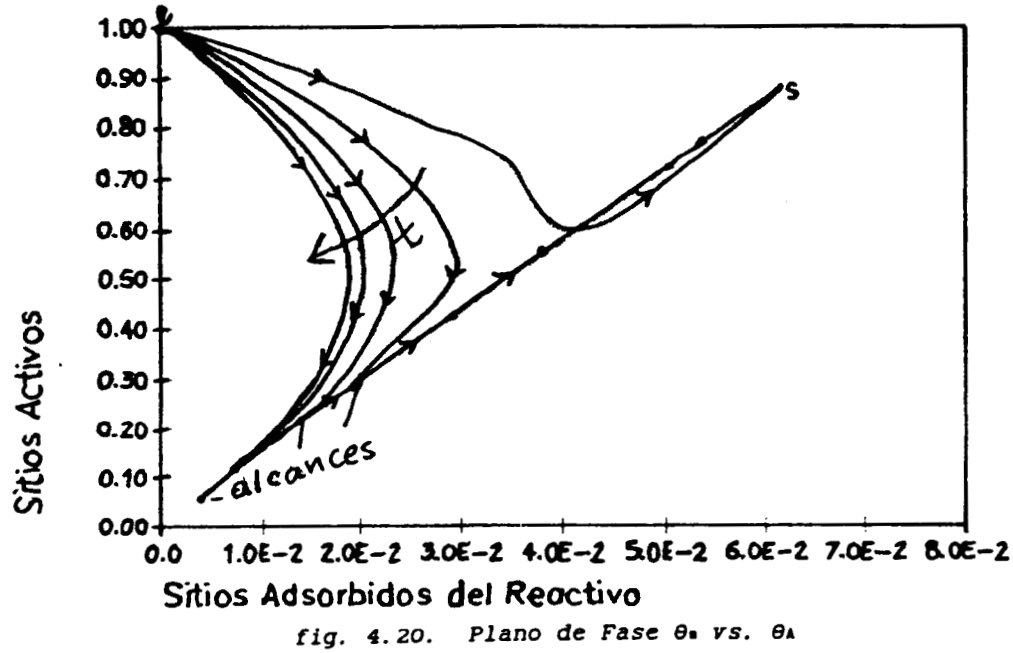


fig. 4.20. Plano de Fase θ_s vs. θ_A

En la figura 4.21 se observa la relación entre las concentraciones en la vecindad del sólido para el producto y el reactivo. A pesar de que la entrada al reactor se localiza en el punto (1,0), el comienzo de la trayectoria casi no se ve debido a la rápida adsorción del reactivo a los sitios activos. A partir del momento en que esta concentración ha bajado al 90 %, el tiempo transcurrido es el suficiente para que el reactivo adsorbido comience a reaccionar y, con ello, se comience a manifestar un aumento en la concentración del producto. Para las primeras trayectorias este aumento tiene un máximo, seguido por un decaemiento que indica que el gas con reactivo aún no ha llegado a la salida del reactor, por ello este comportamiento solo se observa para las tres primeras trayectorias. Las siguientes trayectorias no presentan la etapa de decaemiento, teniéndo por lo tanto su máximo a la salida del reactor, situación que se observa para los perfiles de concentración del producto. La coordenada de concentración del reactivo a la salida del reactor coincide, por lo tanto, con la conversión observada.

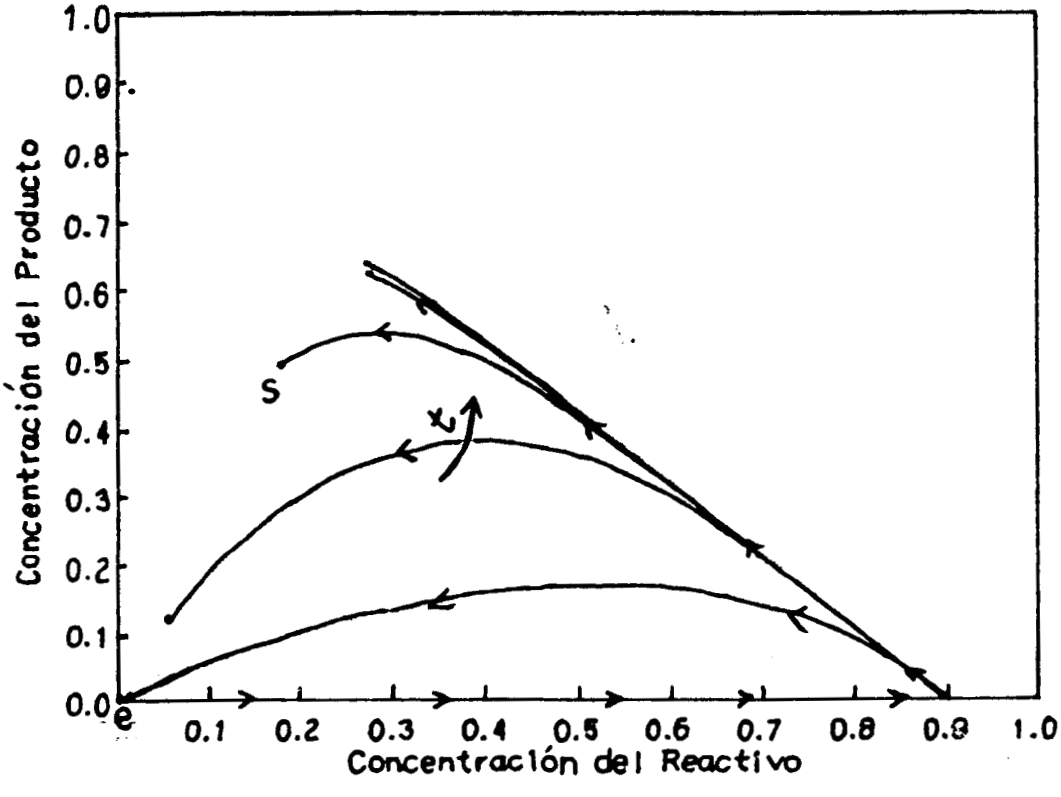


fig. 4.21. Plano de Fase X_B *vs.* X_A

4.4 Resultados para el Arranque del RTA

A fin de poder resolver los sistemas acoplados, el modelo del regenerador fue resuelto de manera simultánea integrando numéricamente con el mismo tamaño de paso $\Delta\tau$ del reactor. Para este aparato los parámetros mas importantes fueron la tasa de reoxidación del sitio activo, el tiempo de residencia del gas y la cantidad de sólido presente. Estos dos últimos se manejaron variando el flujo de alimentación de aire y el volumen del aparato, así como la fracción ocupada por el gas ε_2, aunque dado que se considera que el lecho opera bajo un régimen de fluidización lenta, ε_2 debe tener un valor alrededor de 65 % [Miyauchi et al (1981)], valor que fue tomado para el caso base. Las condiciones de entrada consideran que la fracción de sitios activos que llega del reactor es θ_S = 0.001, las fracciones de sitios adsorbidos son θ_A = 0.05 y θ_B = 0.001 y el resto se calcula como sitios reducidos por balance.

La estrategia a seguir durante el análisis de la dinámica del regenerador fue la de estimar una constante de reoxidación del sitio catalítico, la cual fuese consistente con los resultados experimentales [Hodnet (1985); Emig y Martin (1987); Bej y Rao (1991)]. Una vez obtenida se procedió a simular el efecto de la temperatura de operación y el tamaño del lecho, el cual fija el tiempo de residencia del catalizador, ya que su suministro es dependiente de las condiciones de operación del reactor. Para todos los casos se consideró que el oxígeno fue suministrado en exceso, ya que por ser tomado del aire no presenta problemas.

La figura 4.22 muestra los perfiles de concentración de oxígeno, tanto en la fase gas como en la vecindad inmediata del sólido y los perfiles de fracción de sitios activos para el caso base, con lo que se obtiene un 96 % de fracción de sitios regenerada, lo cual es un resultado deseable. Los perfiles de temperatura no se muestran ya que solo se registraron aumentos menores al 1 %, *i.e*, del orden de 6°C.

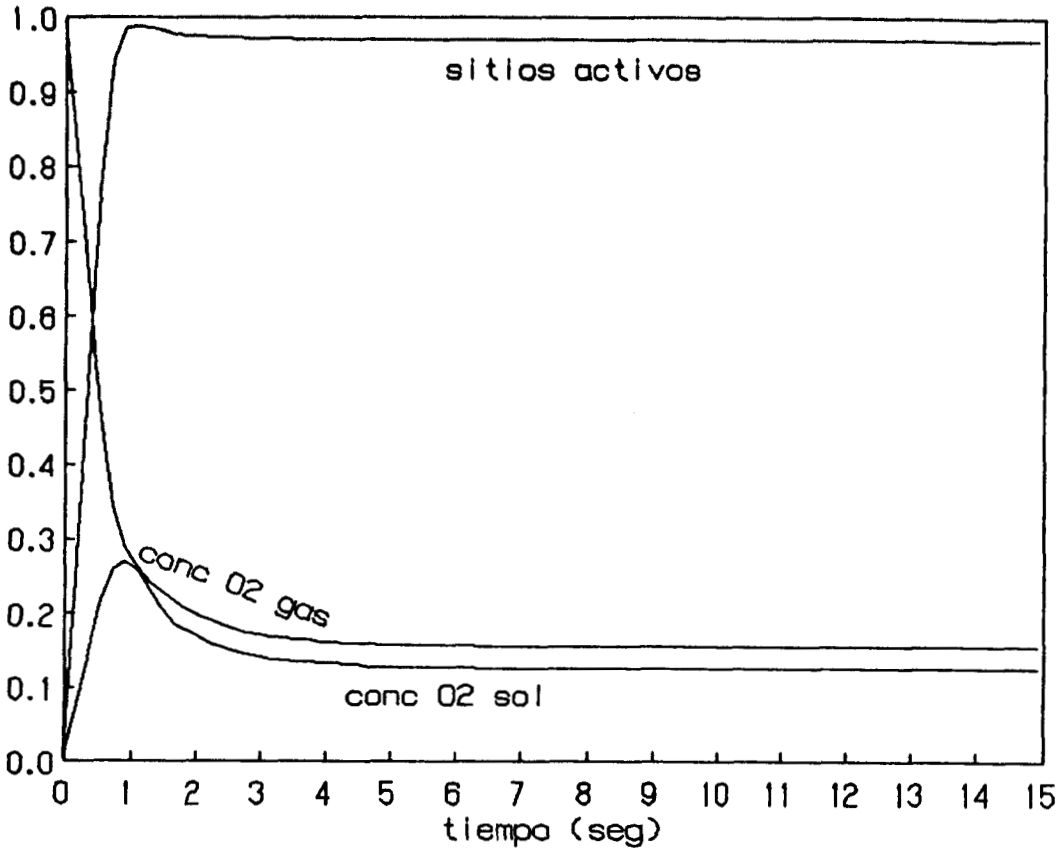


fig. 4.22. Perfiles de arranque del RTA. Caso base

La figura 4.23 muestra la evolución de los perfiles para un caso en el que se tuviese una reacción reversible mas importante de lo previsto, *i.e*, cuyo factor de frecuencia sea del orden del 10 000 % respecto al valor del caso base. Se observa que la fracción de sitios reoxidados a la salida es menor a lo que se puede alcanzar para la cinética base, ya que θ_s = 0.87 debido a una constante de equilibrio menor a la deseada, situación que refleja la fuerte dependencia del diseño del regenerador con la tasa de reacción. La temperatura de operación en este caso fue de 450°C (723 K) y su perfil no se encuentra graficado debido a que no se observó una variación mayor al 1 % durante el intervalo simulado.

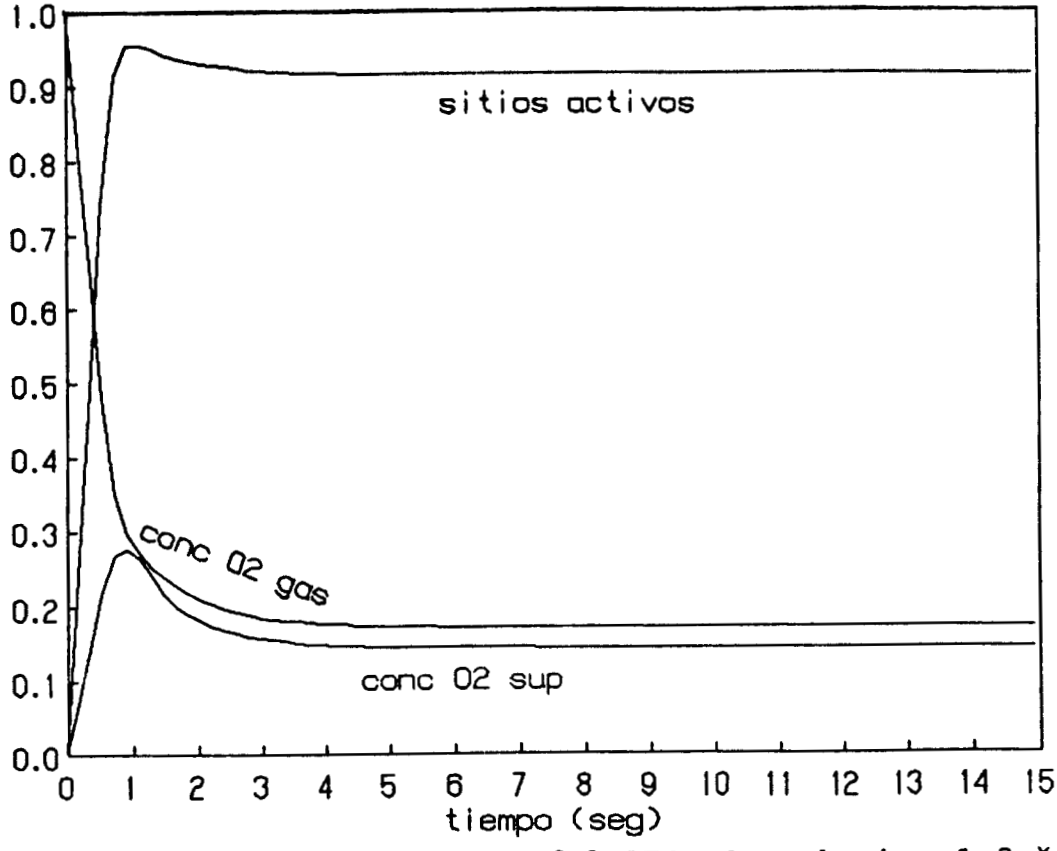


fig. 4.23. Perfiles de arranque del RTA. Caso $k_{oxo}' = 1.3 * 10^{-4}$

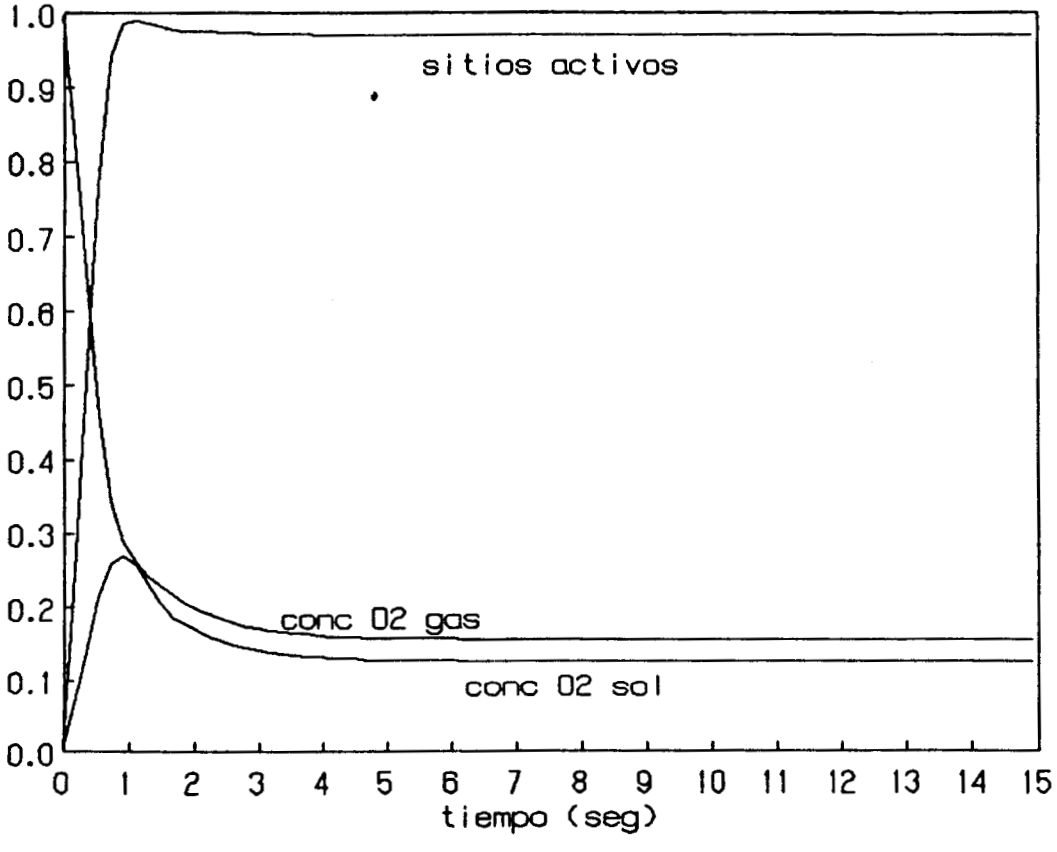


fig. 4.24. Perfiles de arranque del RTA. Temperatura de operación de 693.15 K

La figura 4.24 muestra el efecto de aumentar la temperatura de operación del regenerador a 420°C (693 K) con lo que la fracción de sitios regenerada se incrementa en un 1 % respecto al caso base. Este hecho corrobora que, tal como el reactor, el regenerador también es un sistema controlado por transferencia de masa, por lo cual no es necesaria su operación a temperaturas muy altas.

La figura 4.25 muestra el efecto de aumentar el volumen del regenerador al triple respecto del caso base, llegándose a un valor de V_2 = 4450 cm^3. El resultado obtenido es un ligero aumento en la cantidad de sitios que se han regenerado (99 %), pero sin llegar al 100 % en el tiempo de residencia propuesto, por lo que la operación de este aparato, mas costosa y que requiere una mayor cantidad de gas para funcionar, no parece ser buena opción.

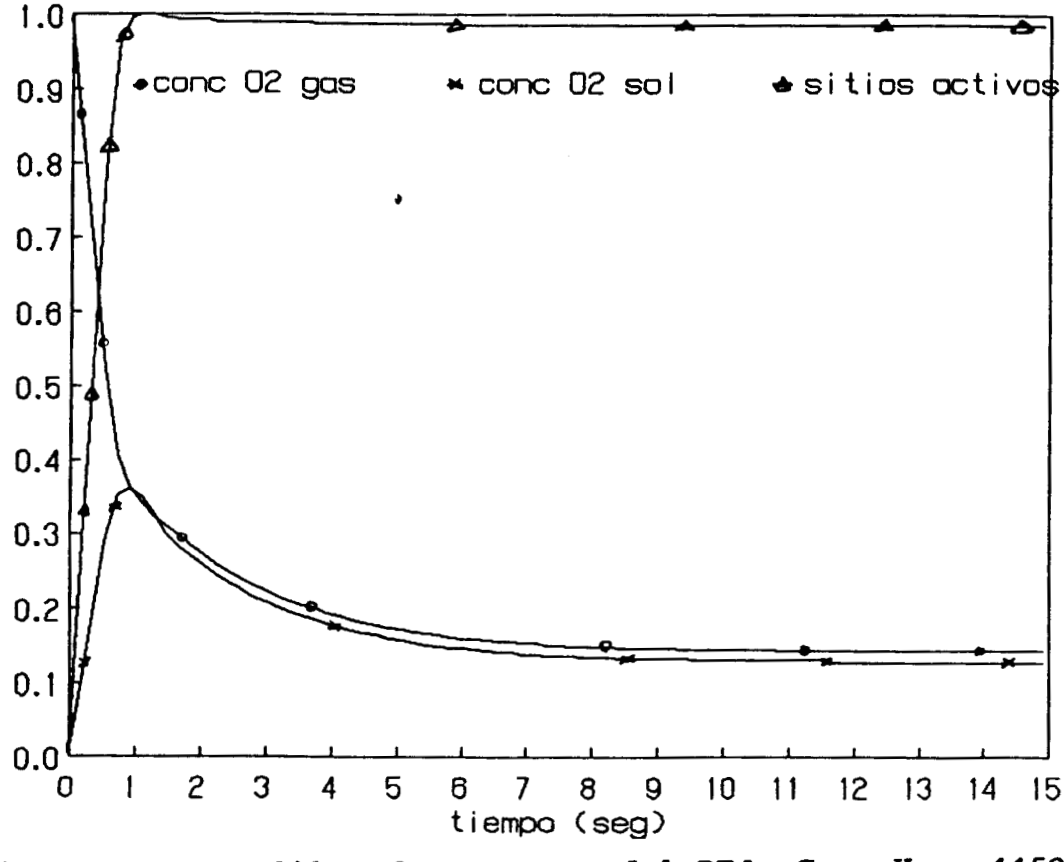


fig. 4.25. Perfiles de arranque del RTA. Caso V_2 = 4450 cm^3

4.5 Conclusiones

1) El sistema de reactores propuesto es novedoso desde el punto de vista de que, a la fecha, aún no se han publicado sus modelos matemáticos; sin embargo, cabe notar que la corroboración de éstos requiere de un estudio experimental complementario.

2) El sistema de reacción propuesto está formado por un mecanismo triangular complejo, pero sin embargo su modelamiento puede ser llevado a cabo, aún en un sistema de reactores acoplados.

3) Se propuso el modelamiento de reactores en los cuales el catalizador posee movimiento, se construyeron además los perfiles de sitios catalíticos (activos y adsorbidos tanto de producto como de reactivo) a lo largo tanto de la longitud axial del reactor así como del tiempo para ambos tipos de reactores, pudiendose profundizar en el comportamiento de éstos.

4) La dinámica seguida por las especies en movimiento es un poco mas compleja que para el caso de reactores de lecho fijo (desde un punto de vista matemático), dado que se introduce la velocidad de la fase sólida como una nueva variable, lo cual implica de manera directa, tomar en cuenta el flujo másico tanto del gas reactivo como de los sólidos que llevan los sitios catalíticos. Esto a su vez da la posibilidad de caracterizarlos tanto en posición como en tiempo, obteniéndose un mejor conocimiento del desempeño del reactor.

5) A pesar de haberse manejado reacciones altamente exotérmicas, como es el caso de las oxidaciones de hidrocarburos, la formulación del modelo en base al movimiento de ambas fases permite explicar el comportamiento isotérmico de este tipo de aparatos, aún en el caso de considerar a cada reactor como adiabático.

6) La cantidad de sitios catalíticos disponibles en el sólido N_v fija los parámetros de tiempo de residencia de gas y sólidos en el reactor, ya que la incorrecta utilización de sitios activos disminuye la productividad del sistema. Una mala preparación del catalizador repercute en pérdidas de eficiencia, por lo tanto, el diseño del sistema se basa en este parámetro, N_v, inferido como función de las conversiones obtenidas. Así, a fin de poder llevar a cabo las reacciones propuestas de manera eficiente, en un intervalo de conversión del 85 al 99%, para un catalizador del tipo del que se propuso, es necesario operar a las siguientes condiciones:

a) el flujo de catalizador debe ser: $270\ g/s \leq \dot{m}_s \leq 300\ g/s$,
b) la cantidad total de sólidos en el reactor debe ser: $240\ g \leq M_{s_1} \leq 270\ g$
c) la cantidad total de sólidos en el regenerador debe ser: $900\ g \leq M_{s_2} \leq 1000\ g$, dando así un tiempo de regeneración promedio de 3.23 s

7) El regenerador es un sistema controlado por transferencia de masa por lo que no es necesario que su temperatura de operación sea mucho mas alta que la del reactor. Inclusive, dado que la energía de activación de la reacción de reoxidación del sitio es baja ($6.02 * 10^4$ J/mol) el intervalo de temperatura de operación puede ser similar al del reactor.

8) En el intervalo de operación propuesto, el regenerador se comporta de manera prácticamente isotérmica, debido a las pequeñas cantidades de sitios adsorbidos θ_A y θ_B, los cuales determinan la cantidad de reactivos disponibles para las reacciones de oxidación indeseadas (formación de CO y CO_2); esto a su vez determina la cantidad de CO que se oxida de manera homogénea, reacciones todas que son altamente exotérmicas. Además, su operación cae en la región de estabilidad de su diagrama de bifurcación, ya que las zonas de múltiples estados estacionarios se presentan a condiciones de operación que no son de interés.

Capítulo 5

DINÁMICA DEL SISTEMA DE REACTORES ACOPLADOS
Casos de Simulación

Este capítulo contempla el análisis de la dinámica del sistema de reactores acoplados. Se siguen tres diferentes políticas de operación en el orden en el que se propusieron durante el desarrollo del trabajo, *i.e*, desde la primera que resultó ser la mas ineficiente, hasta la tercera que por ser la mejor se consideró como el caso base de las simulaciones. El análisis realizado contempla la simulación del arranque del sistema de reactores, para las tres formas de operación, evaluando su comportamiento, seguido de un análisis de la respuesta transitoria a perturbaciones típicas para el caso base. Se concluye el capítulo dejando como resultados el caso base, el cual constituye el mejor diseño del sistema. Los resultados obtenidos para las simulaciones de las tres políticas de operación se muestran juntos a fin de compararlos; los resultados de la respuesta a perturbaciones del sistema operando en las condiciones base se muestran con cada variable bajo cada perturbación.

5.1 Simulación de las políticas de operación

-*Caso de simulación 1.* Se consideró el sistema mostrado en la fig. 1.2, en el cual el reactor opera a 380°C (653.15°K) y se mantiene a esta temperatura por estar inmerso en un baño de sales fundidas; el regenerador opera a una temperatura de 450°C (723.15°K) y se encuentra inmerso en un segundo baño de sales. Ambos aparatos reciben la alimentación en fase gaseosa a la temperatura de su respectivo baño. Los tubos que sirven para que el catalizador viaje de un reactor al otro se consideran perfectamente aislados, de tal forma que la temperatura de entrada de los sólidos a cualquiera de los reactores es aquella a la que abandonó al otro.

-*Caso de simulación 2.* Se consideró al mismo sistema pero con los reactores aislados, de tal forma de evitar la presencia de los baños de sales fundidas. La temperatura de operación de cada una

de las unidades se siguió considerando con el mismo valor que en el caso 1, la entrada de la alimentación gaseosa se consideró a la respectiva temperatura de operación. Se adicionó además un sistema de recuperación de calor entre los tubos que transportan al sólido entre los reactores, de tal forma que a la salida del regenerador la corriente de sólidos precalentara su entrada. Esta situación fue simulada suponiendo que la alimentación al reactor se encontraba 15°C por arriba de su temperatura de operación, y la alimentación al regenerador se realizaba a una temperatura 15°C menor a su temperatura de operación.

-*Caso de simulación 3.* Se consideró al sistema constituido por reactores adiabáticos, con los tubos de transporte de sólido perfectamente aislados y sin interacción entre sí, además, ambos aparatos operando a una misma temperatura, la cual se eligió como la temperatura de operación para el reactor en 380°C.

Los valores de los parámetros utilizados para la simulación de cada uno de los casos descritos son aquellos del caso base (listados en el Apéndice A), a menos que se especifique lo contrario. Cada perfil graficado se construyó integrando de manera simultánea los modelos acoplados para ambos reactores durante un tiempo de operación de 7.0 segundos, elegido ya que después de transcurrido este periodo cada aparato había alcanzado su estado estacionario. La dinámica analizada se muestra en función de tiempo y distancia en su caso. El acoplamiento de los modelos matemáticos se realizó según lo especificado (cap. 3).

5.1.1 Perfiles X, θ, y para los casos de simulación

Los perfiles de Concentración del Reactivo

A continuación se presentan los resultados del arranque del sistema para los tres casos de simulación propuestos. Analizando como primer caso la conversión del reactivo (fig. 5.01) se nota que para cualquiera de los tres casos de simulación el valor alcanzado en el estado estacionario es prácticamente el mismo

(0.75 en el caso 1, 0.76 en el caso 2 y 0.77 en el caso 3), el cual es mejor que el obtenido al utilizar reactores de lecho fluidizado en presencia de aire, pero es inferior al que se obtiene al utilizar reactores de lecho fijo, aunque con las grandes ventajas de la selectividad y el mejor control de la temperatura. Para cualquiera de los tres casos el arranque es similar, observándose una alta conversión a la entrada del aparato, la cual en el transcurso del tiempo se desplaza hacia valores menores; sin embargo, para el caso 1 este desplazamiento se muestra mas rápido respecto a los otros dos casos debido a que el catalizador llega a la temperatura de operación del regenerador, situación que no se presenta en los otros. Esta baja paulatina en la conversión está relacionada con el establecimiento de un perfil de sitios activos, ya que en el momento del arranque del sistema a lo largo de todo el reactor se tiene la condición de que $\theta_s = 1$, pero después de transcurrdo un tiempo a las condiciones de reacción, en todo el lecho se tiene que $\theta_s < 1$; inclusive a la entrada, ya que el regenerador regresa sólido con una fracción regenerada del 97 % para el caso 1, del 97.5 % para el caso 2 y del 95 % para el caso 3 (fig. 5.05).

Los perfiles de concentración de reactivo en la película localizada alrededor del sólido difieren, para cada caso, en su comportamiento a la entrada del reactor (fig. 5.02), ya que en el primer caso se tiene un enriquecimiento mas rápido en ésta, llegándose inclusive a un valor de 0.7 para el estado estacionario, seguido de una adsorción y reacción superficial rápidas con la consiguiente producción de AM; pero sin embargo, aún bajo esta situación no se tiene una diferencia apreciable con la operación en los otros dos casos.

Los perfiles obtenidos para el segundo caso simulado presentan el mismo comportamiento aunque de una forma menos violenta, ya que la diferencia de la temperatura a la que llega el sólido al reactor respecto de su temperatura de operación no es tan grande como en el caso 1. Un punto importante a notar en este

sistema es que la llegada del catalizador regenerado no altera el desempeño de manera perceptible, de hecho observando la gráfica es difícil detectar el momento de la llegada del catalizador; además, las trayectorias de operación difieren solamente en el primer 8 % de la longitud del reactor para luego ser muy similares el resto del intervalo simulado. Esta situación se debe a que a partir del 10 % de la longitud del reactor la diferencia de temperatura entre el gas y el sólido es casi imperceptible (figs. 5.06 y 5.07).

Para el tercer caso de simulación se nota un comportamiento poco drástico también, pero con la diferencia de que la máxima concentración en la vecindad inmediata del sólido supera a la que se alcanza para el segundo caso, ya que se observa un valor de 0.625 contra uno de 0.58 respectivamente. Esta situación se puede interpretar como una menor tasa de adsorción debido a que en este último caso la llegada del catalizador al reactor se produce a su temperatura de operación. Aún así, el desempeño del reactor bajo estas condiciones es muy similar al de los otros dos casos con el consiguiente ahorro de energía al operar el regenerador a una temperatura menor.

Las conversiones a producto (fig. 5.03) muestran un comportamiento muy similar al alcanzarse el estado estacionario de cualquiera de los tres casos simulados, aunque el arranque se produce de formas diferentes. Para el primer caso simulado se nota la influencia de la temperatura de alimentación del catalizador, ya que el cambio de los perfiles a lo largo del tiempo se muestra mas drástico que para cualquiera de los otros dos casos, teniéndose una situación análoga en los perfiles medidos en la vecindad del sólido (fig. 5.04). Para las simulaciones de los casos 2 y 3 el cambio en los perfiles a lo largo del tiempo es muy suave, tanto para los medidos en el seno de la fase gas como para aquellos medidos en la vecindad del sólido y, nuevamente, las conversiones finales obtenidas cuando ya se alcanzó el estado estacionario no difieren de manera significativa, ya que se tiene de 0.67 para el caso 1, 0.695 para el caso 2 y 0.697 para el caso

3, lo cual da un valor de selectividad hacia el producto deseado de 0.89 para el caso 1, 0.91 para le caso 2 y 0.90 para el caso 3. Esto manifiesta que el caso 3 es la mejor opción de los casos simulados, ya que con un gasto energético menor y un sistema mas simple exhibe un desempeño similar al del segundo caso.

Los Pefiles de Sitios Activos

Analizando ahora los perfiles para los sitios activos (fig. 5.05) se nota que la diferencia en las temperaturas de alimentación de sólidos, respecto de la temperatura de operación del reactor, provoca para los casos 1 y 2 un cambio mas drástico a lo largo del tiempo que el que se observa para el caso 3, pero a pesar de ello, se nota que a la entrada del reactor hay una mejor utilización de los sitios para el último caso ya que la pendiente del perfil es mayor que en los otros dos casos, *i.e*, los perfiles se localizan a una mayor conversión de reactivo e inclusive, a la salida del reactor se obtiene un valor menor de θ_s para este caso respecto al obtenido para los casos 1 y 2 con valores de 0.016, 0.037 y 0.040 respectivamente. Este hecho está indicando que dado que el caso 3 no favorece las reacciones de oxidación total a la entrada del reactor, situación del caso 1 y quizá del caso 2, y además al inicio la adsorción del reactivo se realiza a mayor concentración que en el caso 2; este primer paso de la cinética, uno de los mas importantes, se realiza de mejor manera para el caso 3, resultando que se tiene una mejor cinética global. Así, a pesar de que la fracción θ_s a la entrada del reactor es menor para el caso 3, debido a la buena utilización de sitios activos, se nota un resultado equivalente a cualquiera de los otros dos casos que utilizan una mayor cantidad de energía para su operación.

Al observar los perfiles de temperatura de la corriente gaseosa (fig. 5.06) se nota un cambio sumamente drástico a la entrada del reactor para el caso 1, el cual es controlado por el baño de sales fundidas (recordando que este sistema no funciona de manera adiabática), lo que provoca que una vez alcanzado el estado estacionario, dado que el punto de producción mas importante es el

principio del reactor, se tenga una operación "fria" del aparato, que aunado a la mala utilización de los sitios activos no favorece a la cinética. Esta situación sugiere que seguir esta política de operación es un error, ya que una buena parte del calor que se suministró al sólido en el regenerador debe ser eliminado por la chaqueta del reactor teniéndose un desperdicio de energía. Para el caso 2 la situación es completamente diferente, ya que el estado estacionario se alcanza casi de inmediato, teniéndose cambios solo en el primer 10 % de la longitud del reactor. La llegada del sólido mas caliente provocó un aumento de temperatura de tan solo un 4 % (15°C) según se esperaba, dado que la operación se manifestó practicamente isotérmica para todos los casos. Para el tercer caso de simulación el aumento registrado en la temperatura en la fase gas fue de tan solo un 0.5 % (2°C), lo cual está de acuerdo con los resultados publicados para oxidación parcial de o-xileno en presencia de oxígeno gaseoso [Wainwrigth y Hoffman (1974)], reacción que pudiese resultar mas exotérmica aún.

Los Perfiles de Temperatura

Los perfiles de temperatura en la superficie del sólido (fig. 5.07) muestran nuevamente comportamientos drásticos para los casos de simulación 1 y 2 y un cambio muy suave para el caso 3. A la salida del reactor se tiene que el sólido presenta una temperatura casi imperceptiblemente superior a la del gas [$(T_s - T) < 3°C$] en todos los casos, lo que indica que la parte final del aparato, donde las reacciones ya no son tan importantes, funciona como un intercambiador de materia y energía entre fases, lo cual es opuesto a lo que sucede a su entrada.

Los Perfiles de Regeneración

Los perfiles de regeneración (fig. 5.08) manifiestan que el tamaño superior del regenerador influye en la dinámica global del sistema, ya que aunque en el caso 3 su temperatura de referencia es de 380°C (653.15°K), a diferencia de los otros dos casos cuyo valor es de 450°C (723.15°K), los perfiles adimensionales de temperatura se comportan de la misma forma. En cualquiera de los

tres casos simulados la influencia del reactor sobre el regenerador se nota a los 1.38 s, que es el momento en que los sólidos han cruzado el lecho transportado (0.88 s) mas el que les toma cruzar el tubo que comunica ambos aparatos (0.5 s) [Este último valor podría ser variado si las condiciones de diseño así lo requiriesen]. El tiempo de circulación de los sólidos entre reactores se eligió de manera que coincidiese con aquel necesario para que la película que rodea al sólido alcanzara una concentración de oxígeno casi igual a la del seno de la fase gas. En este aparato se considera una mayor fracción de sólidos que en el reactor, además de una fluidización lenta en lugar de un arrastre violento, lo que puede provocar que la película estancada gaseosa que rodea a los sólidos sea mas gruesa que en el reactor, o bien, si existe un retromezclado que los gradientes de potencial para los flujos de materia y energía (gradientes de concentración o temperatura) no sean aquellos que se estimaron como promedio, por lo que los coeficientes de transferencia de masa y calor fueron considerados con un valor menor al que se consideró en el reactor, aproximadamente del 60% de estos últimos. La dinámica observada en el regenerador es mas lenta y la cantidad de aire se suministra con un 100 % de exceso, por lo que los perfiles de concentración de oxígeno en ambas fases son muy similares.

La cantidad de sitios regenerados no difiere notablemente para los tres casos, según se observó, pero se manifestó el margen de conversión provocado por la forma del modelo cinético de regeneración, según se explicó en los capítulos anteriores. El estado estacionario alcanzado mostró ser similar para cualquiera de los casos simulados, no observándose comportamientos de disparo o apagado del regenerador en los casos 1 y 2 que reciben sólido a temperatura diferente a la de operación. El caso de simulación 3 mostró ser ventajoso de nuevo al ser utilizado el sistema acoplado RLT-RTA. Finalmente cabe notar que para todos casos simulados se obtuvo un comportamiento isotérmico para el regenerador también, ya que a lo largo del tiempo no se registraron cambios en la temperatura mayores al 0.5% (3.0°C).

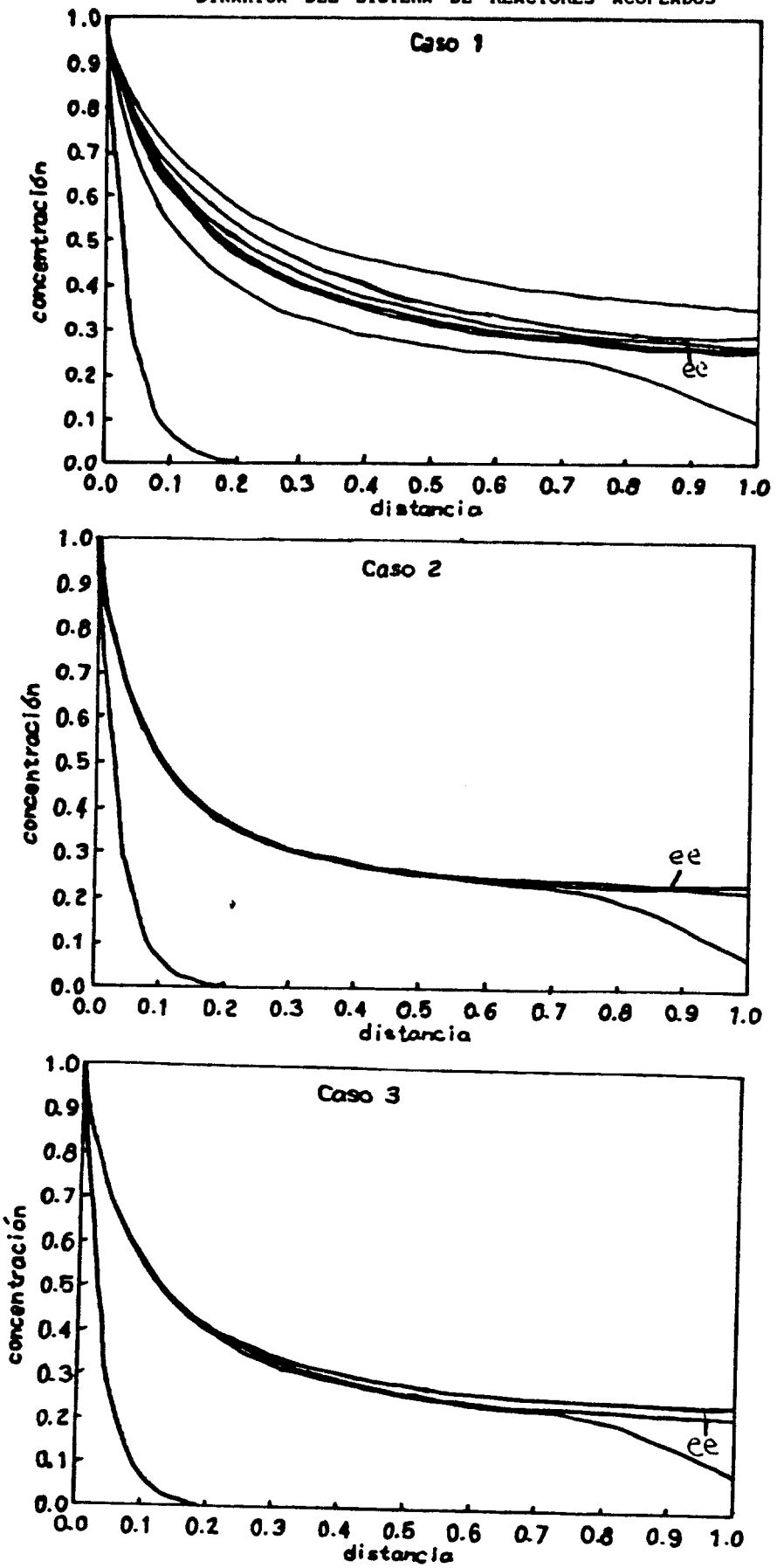


fig. 5.01. Perfiles de Concentración de Reactivo. Corriente Gaseosa

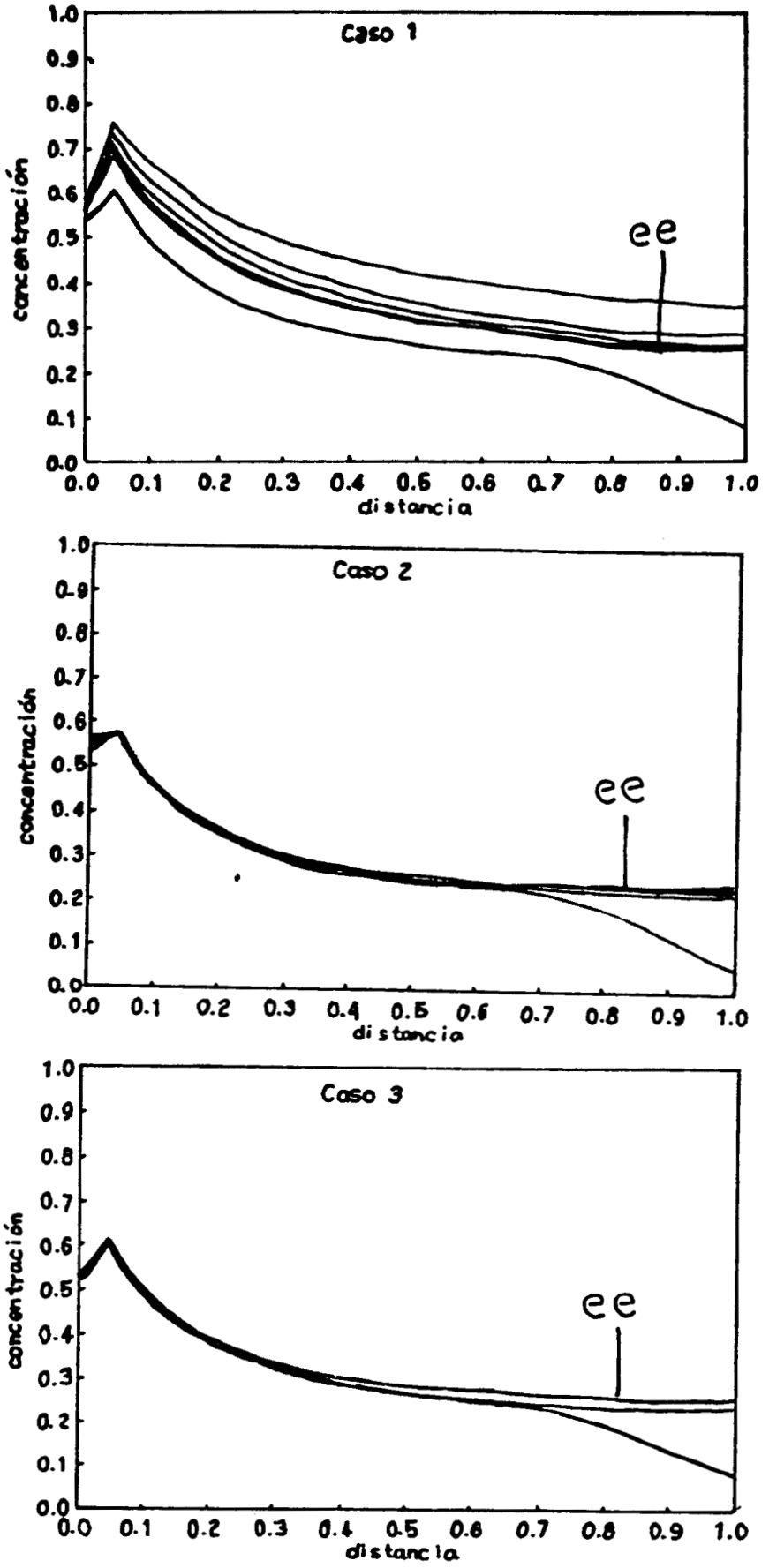


fig. 5.02. Perfiles de Concentración de Reactivo. Vecindad del Catalizador

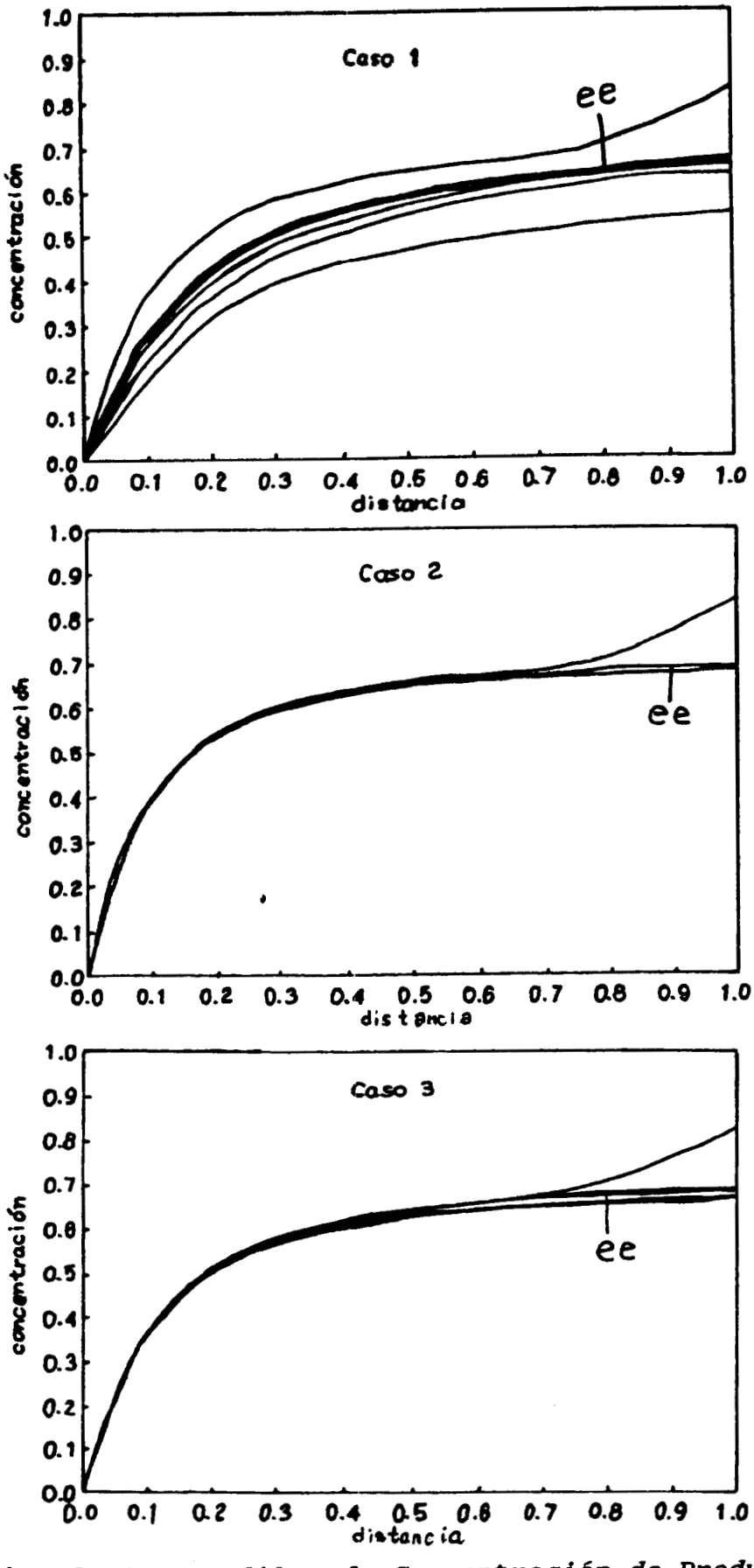


fig. 5.03. Perfiles de Concentración de Producto. Corriente Gaseosa

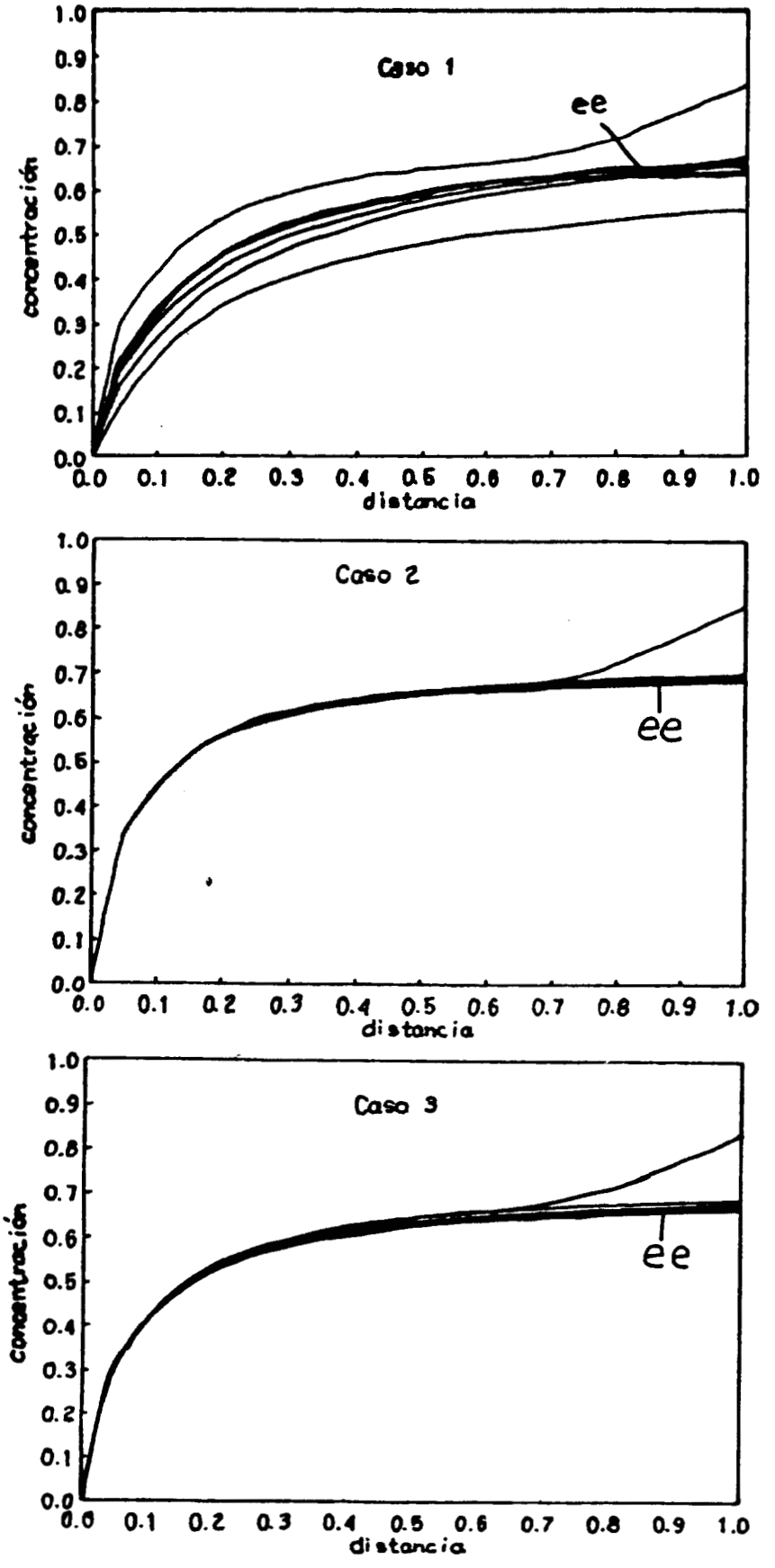


fig. 5.04. Perfiles de Concentración de Producto. Vecindad del Catalizador

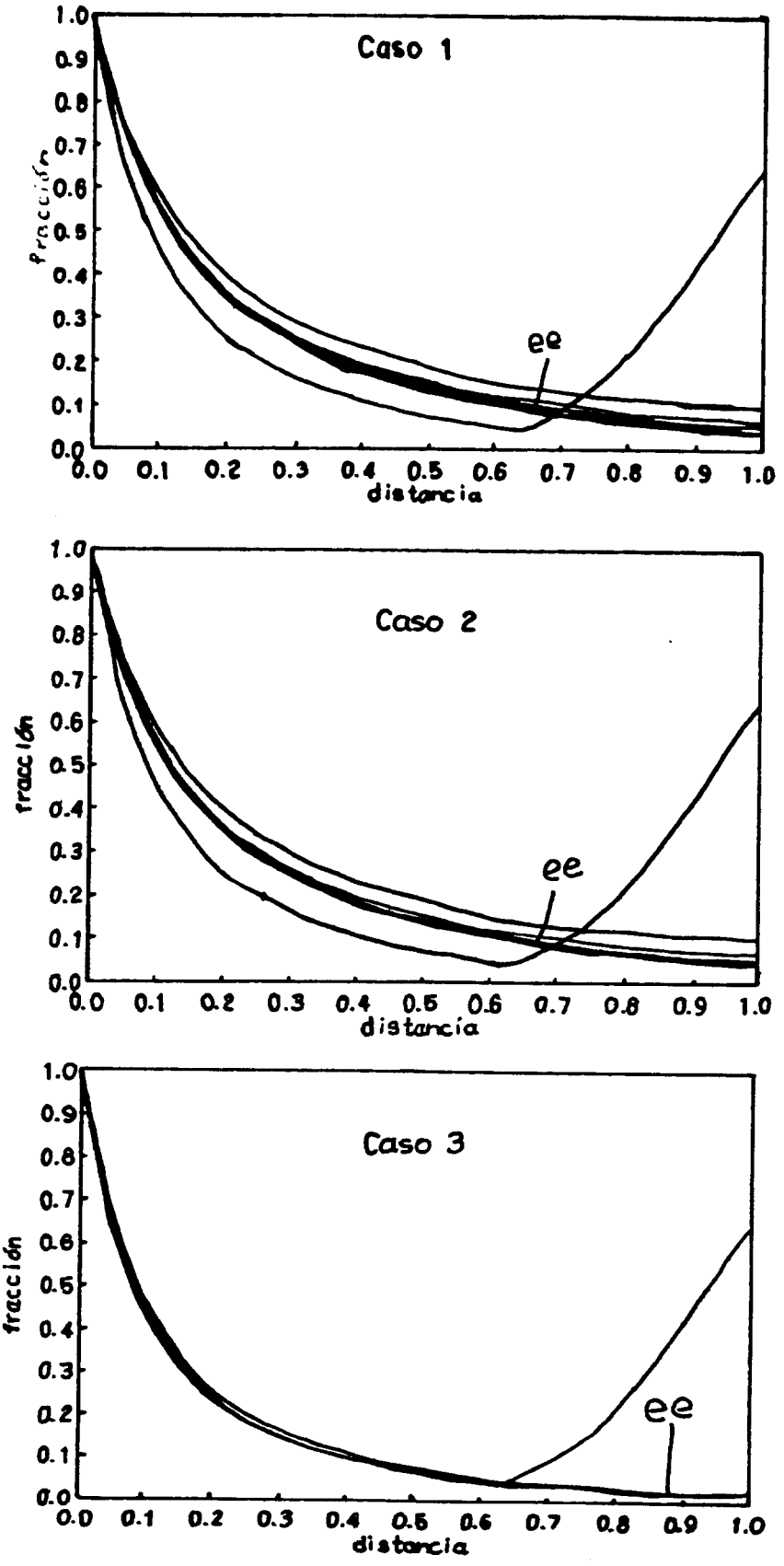
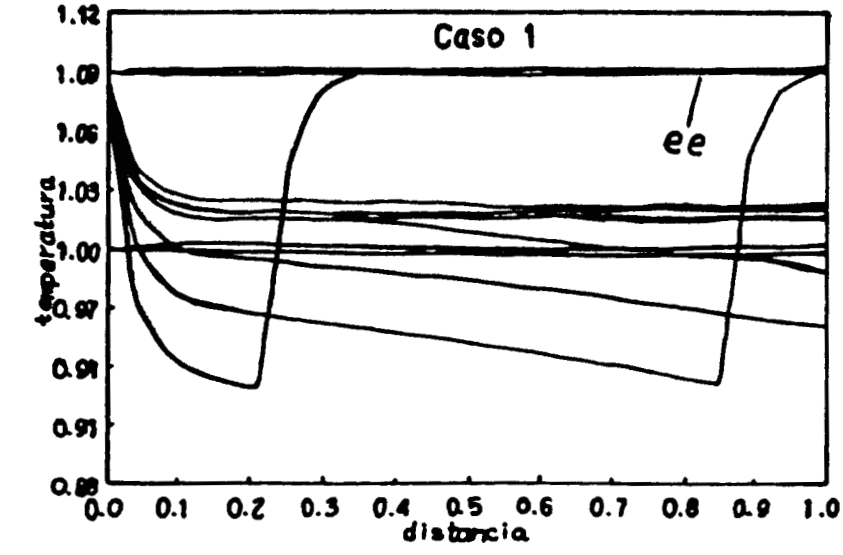
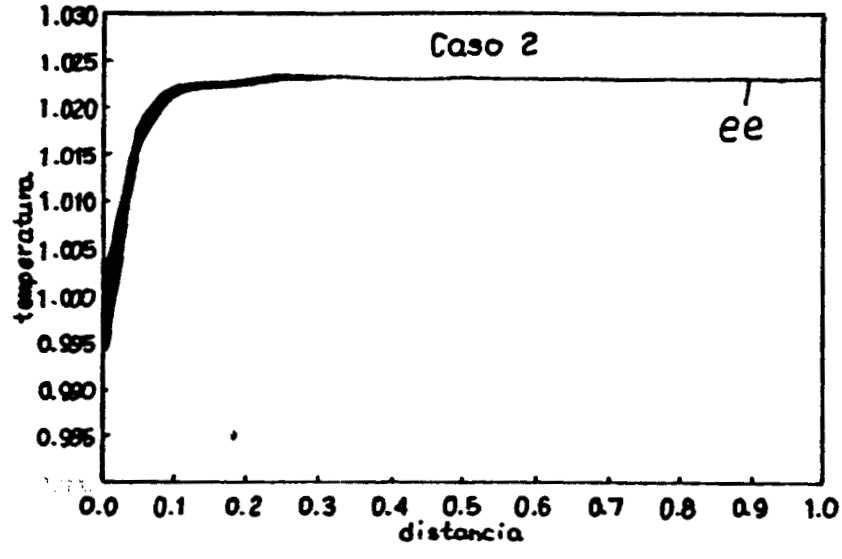


fig. 5.05. Perfiles de Sitios Activos





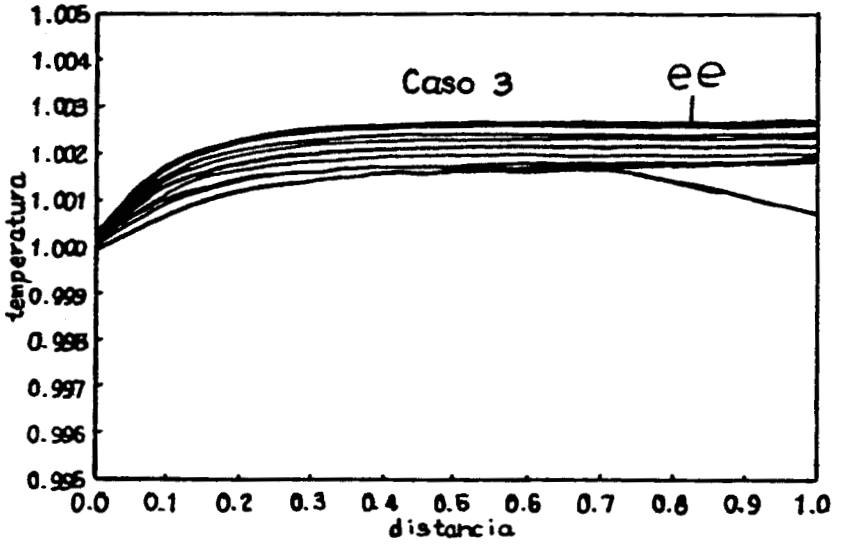


fig. 5.06. Perfiles de Temperatura. Corriente Gaseosa

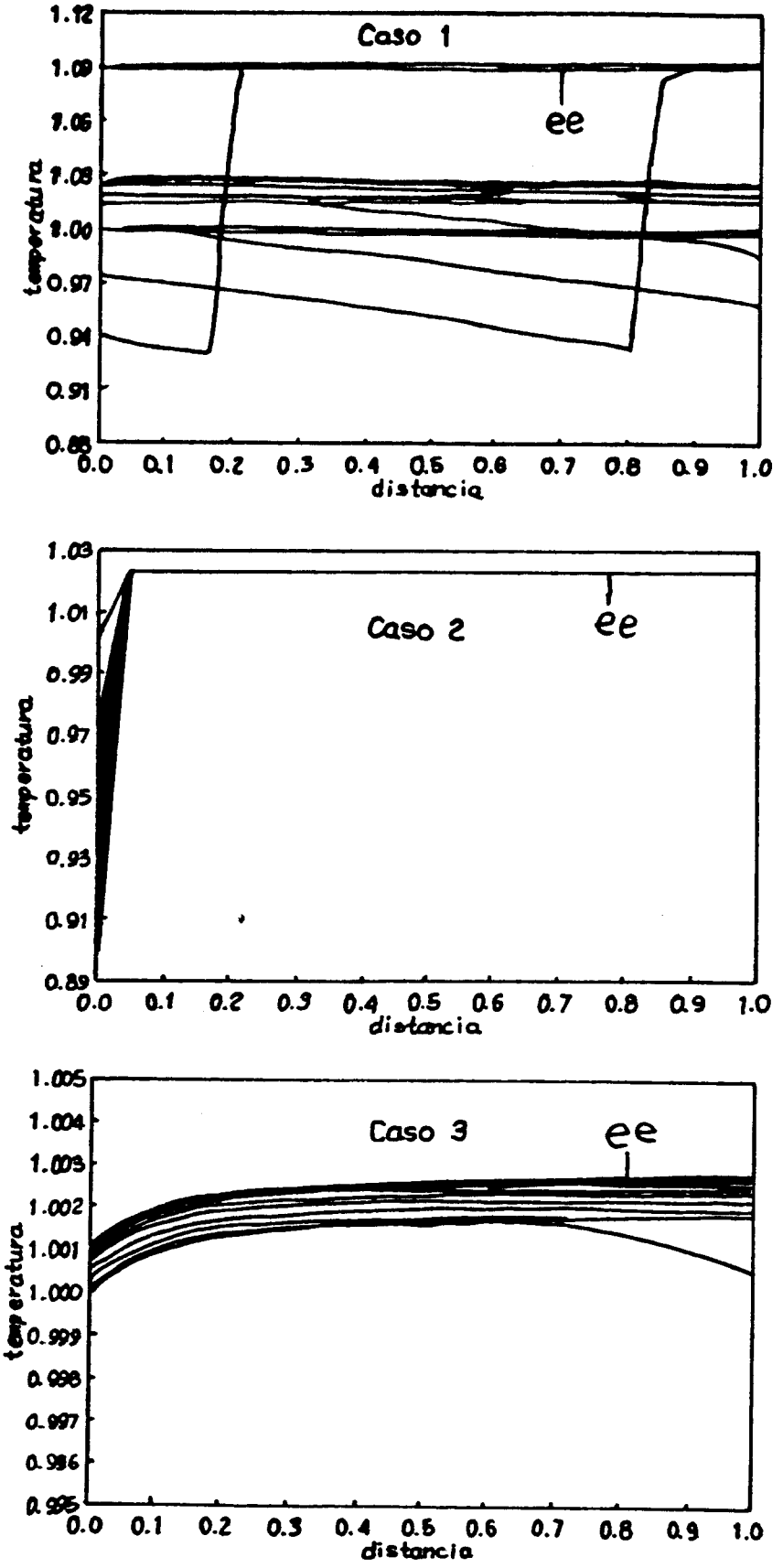
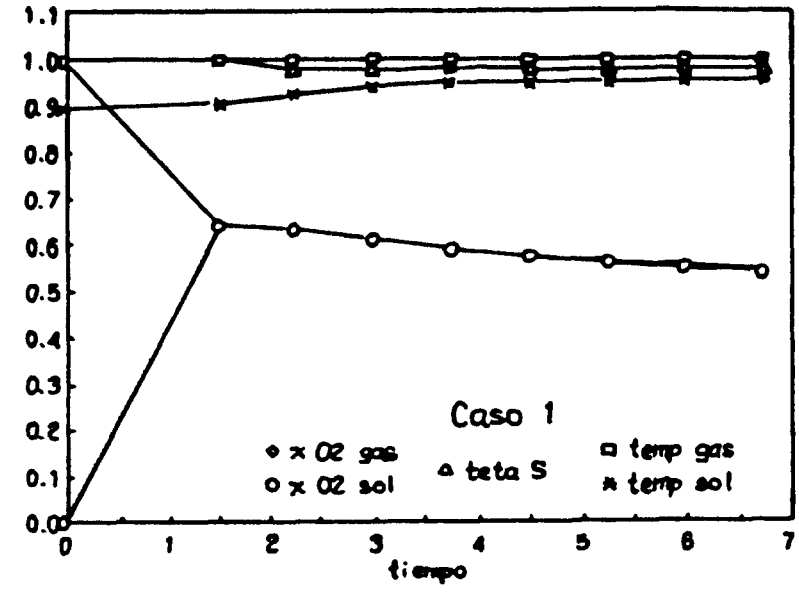
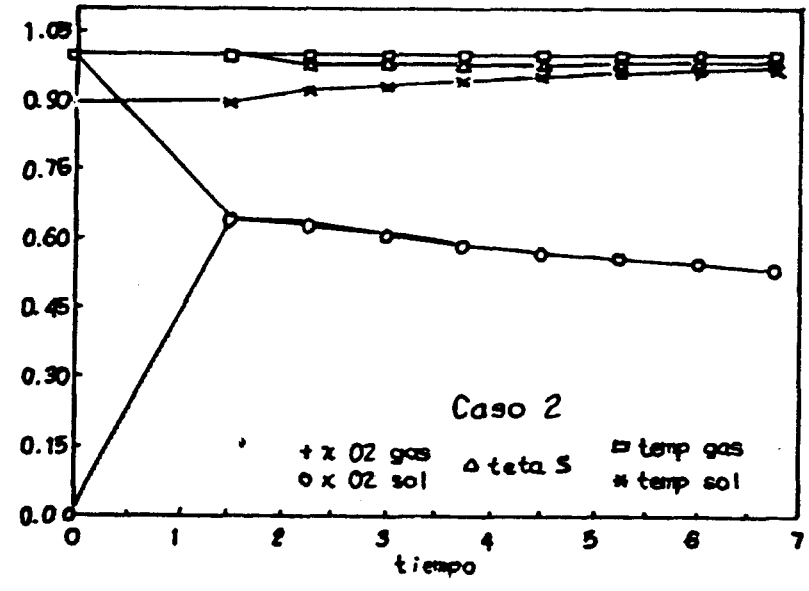


fig. 5.07. Perfiles de Temperatura. Superficie del Catalizador





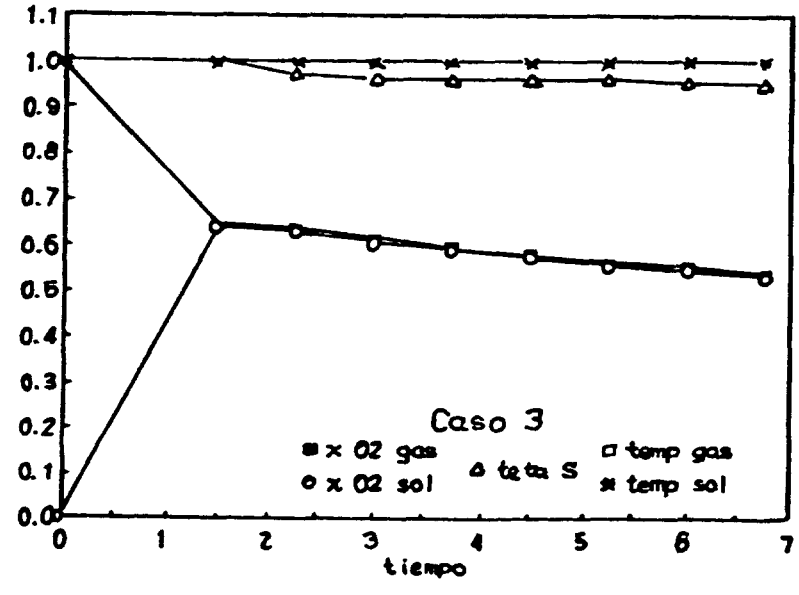


fig. 5.08. Perfiles de Regeneración

5.2 Simulación de perturbaciones al caso base

Una vez elegido el caso base de operación del sistema de reactores se procedió a analizar su respuesta a tres perturbaciones típicas probables a suceder en el sistema:

a) aumento en función escalón de la concentración del reactivo en la alimentación del reactor a un valor del doble del caso base, las demás condiciones permanecen inalteradas,

b) aumento de la temperatura del gas alimentado al reactor siguiendo una función rampa, hasta alcanzar un valor del 115% del que se tiene para el caso base en un tiempo adimensional de 6 veces el tiempo de residencia, esto representa 57°C,

c) mismo que en el inciso b), pero además el regenerador recibe una perturbación análoga.

5.2.1 Resultados de los casos de perturbación

A continuación se muestran los perfiles de concentración, sitios activos y temperatura obtenidos mediante la solución simultánea de las ecuaciones del modelo desarrollado, contemplando las perturbaciones descritas para las variables seguidas.

Las figs. 5.09 muestran la comparación de los perfiles de concentración de reactivo en la corriente gaseosa y en la vecindad inmediata a la superficie catalítica con respecto de la posición axial y como función del tiempo, variables todas adimensionales. El perfil establecido en la corriente gaseosa presenta la forma típica obtenida en un reactor tubular y, además, se mantiene casi sin modificación ante las perturbaciones simuladas. La fig. 5.09c posee una diferente escala para contemplar la entrada; sin embargo, se puede notar que la cantidad convertida del reactivo es casi la misma que para los otros dos casos. El perfil en la superficie del catalizador muestra un comportamiento interesante

al inicio de reactor, ya que el sólido proveniente del regenerador se alimenta limpio, y por lo tanto se tiene una competencia entre el tiempo de adsorción y la reacción superficial, reflejándose en un rápido ascenso seguido de un perfil similar al de la corriente gaseosa, presentándose comportamientos muy semejantes para cualquiera de los tres casos.

El perfil de concentración del producto se muestra en las figs. 5.10, estableciéndose como se espera para un reactor tubular. También en este caso se nota la estabilidad del sistema a las perturbaciones, y además se observa que la buena selectividad no se pierde para ninguno de los tres casos.

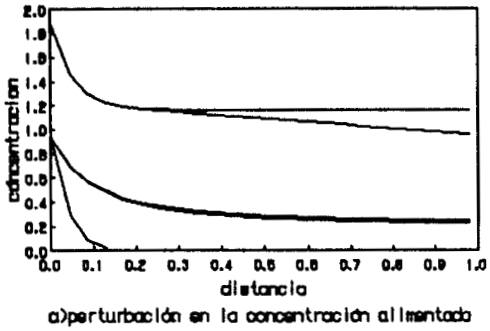
El perfil de fracción de sitios activos en el reactor mostrado en las figs. 5.11 revela que esta variable posee una gran influencia sobre la dinámica global del sistema, ya que al tenerse reacciones muy rápidas se establece un delicado juego entre la velocidad de transferencia de masa en la interfase y la tasa neta de reacción la cual, sin embargo, se ve frenada por la reducción en el valor de la fracción efectiva de sitios disponibles para reacción, los cuales no se regeneran *in situ* (fig 5.11 a). Estos perfiles presentan la misma forma que los de concentración del reactivo, debido a que no se tiene su regeneración.

Los perfiles de temperatura muestran, en las figs. 5.12, que para los casos con y sin perturbar la concentración de alimentación el sistema de reactores se puede considerar como isotérmico. En el caso mostrado en la fig. 5.12b se nota que dada la amplia diferencia entre las capacitancias calorificas de las fases presentes, el sistema se aleja del estado estacionario inicial a una velocidad sumamente lenta, lo cual le confiere la estabilidad observada en los resultados para las demás variables.

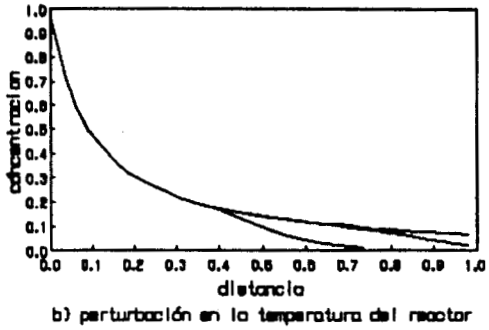
Las figs. 5.13 muestran el comportamiento del regenerador, el cual es casi el mismo para cualquiera de los tres casos simulados. En la fig. 5.13b se nota nuevamente el efecto de la diferencia de

capacitancias caloríficas al no lograrse alejar notoriamente el comportamiento del estado estacionario que se alcanza sin perturbaciones.

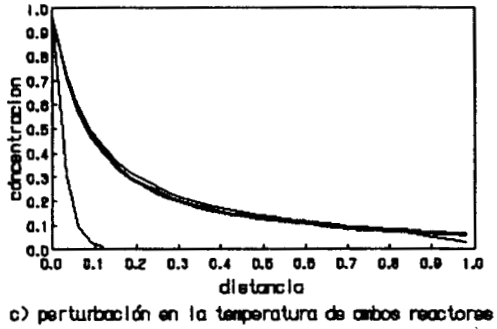
De los resultados hasta aqui expuestos se puede notar que el efecto neto, en este sistema en particular, de tener un sistema de circulación de sólidos es el de incluir un arrastre de entalpía, generada en las reacciones exotérmicas de oxidación y consumida en la reacción endotérmica de regeneración de los sitios activos, lo cual no permite que el sólido actue como un acumulador de energía, evitándose asi la formación de puntos calientes y el correspondiente disparo del reactor como sucede en los reactores de lecho fijo [Lee et al (1985)]. Además, dado que el número de sitios activos disponibles en el catalizador determina el tiempo que se utiliza para reacción química, esto añade que el tiempo en el que el sólido puede acumular energía sea corto. Desde el punto de vista de la selectividad, se observó que fue mejor aún que cuando se utiliza al reactor de lecho transportado únicamente [Wainwright y Hoffman (1974)], *i.e*, cuando se realiza la oxidación en presencia de oxígeno gaseoso con regeneración *in situ* del catalizador.



a)perturbación en la concentración alimentada

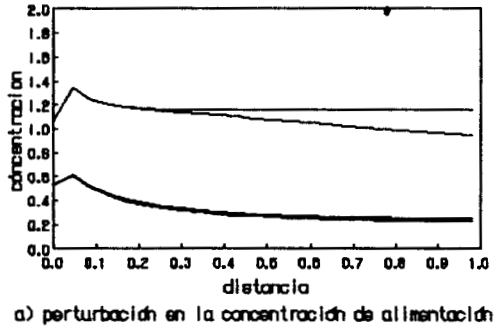


b) perturbación en la temperatura del reactor

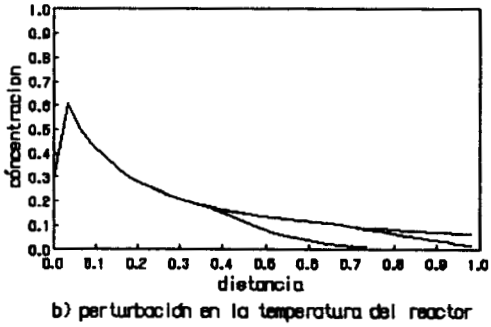


c) perturbación en la temperatura de ambos reactores

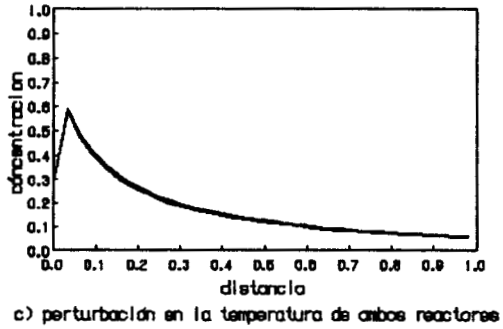
fig. 5.09-1:
Perfiles de concentración del reactivo en el gas



a) perturbación en la concentración de alimentación

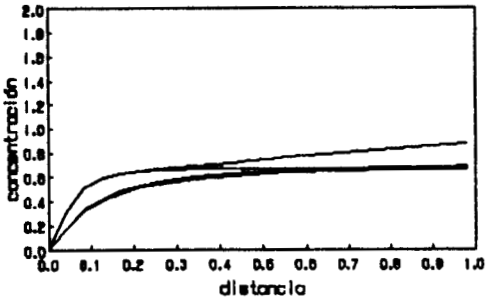


b) perturbación en la temperatura del reactor

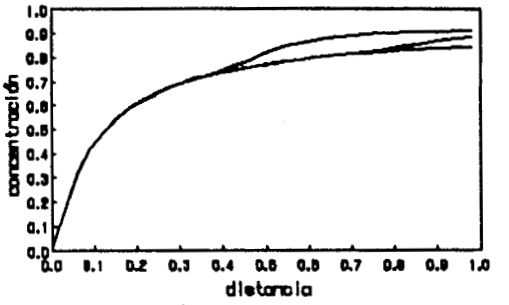


c) perturbación en la temperatura de ambos reactores

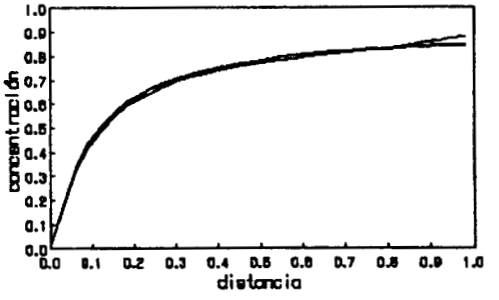
fig. 5.09-2: Perfiles de concentración
del reactivo en la vecindad del sólido



a) perturbación en la alimentación del reactor

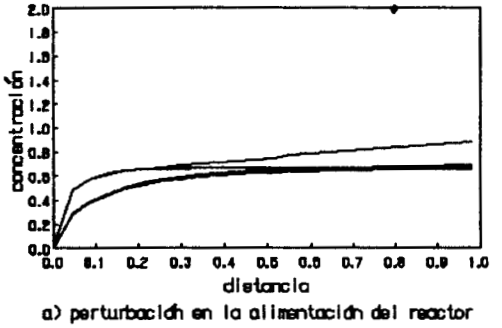


b) perturbación en la temperatura del reactor

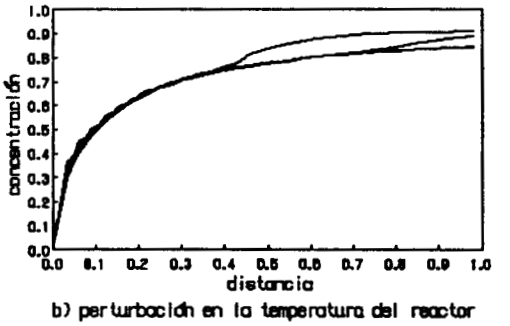


c) perturbación en la temperatura de ambos reactores

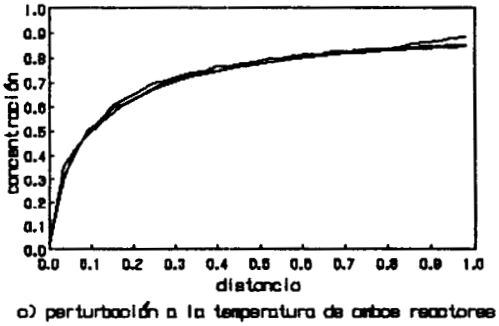
fig. 5.10-1:
Perfiles de concentración del producto en el gas



a) perturbación en la alimentación del reactor

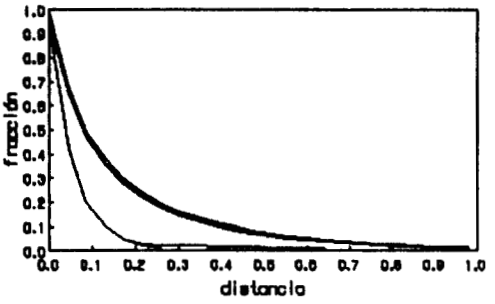


b) perturbación en la temperatura del reactor

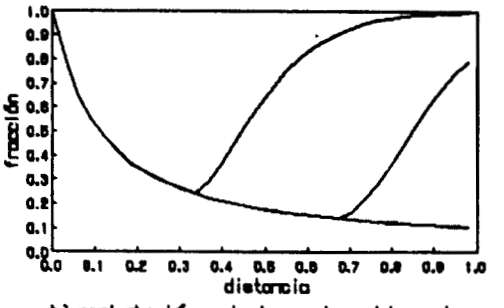


a) perturbación a la temperatura de ambos reactores

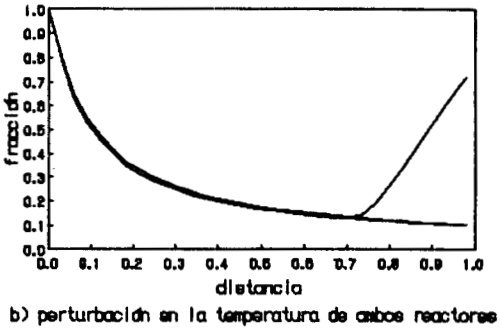
fig. 5.10-2: Perfiles de concentración
del producto en la vecindad del sólido



a) perturbación en la concentración de alimentación

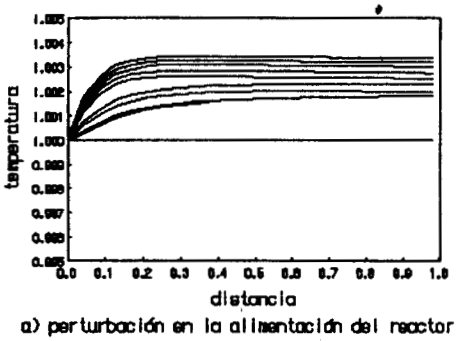


b) perturbación en la temperatura del reactor

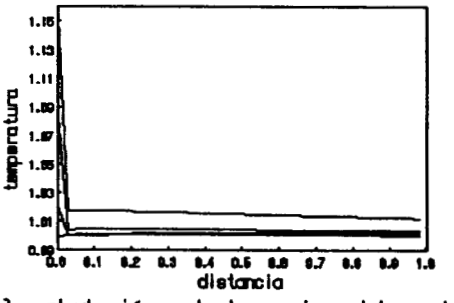


b) perturbación en la temperatura de ambos reactores

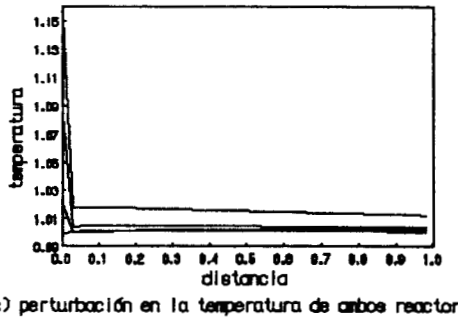
fig. 5.11: Perfiles de fracción de sitios activos



a) perturbación en la alimentación del reactor

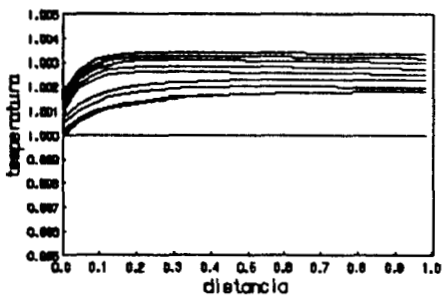


b) perturbación en la temperatura del reactor

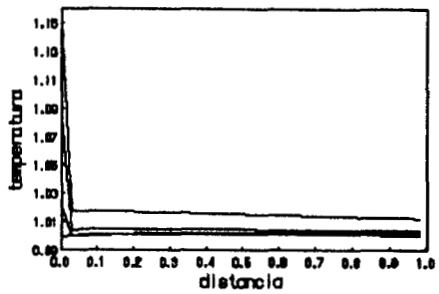


c) perturbación en la temperatura de ambos reactores

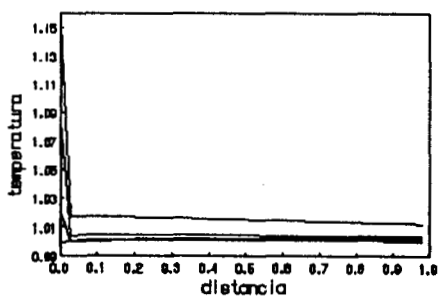
fig. 5.12-1. Perfiles de temperatura
de la corriente gaseosa



a) perturbación en la alimentacion del reactor

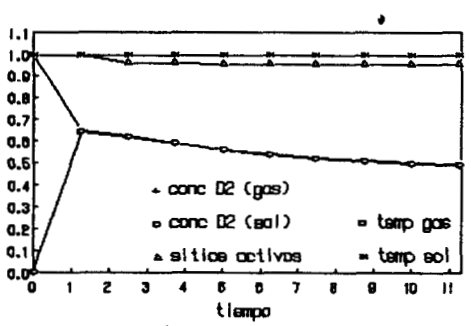


b) perturbación en la temperatura del reactor

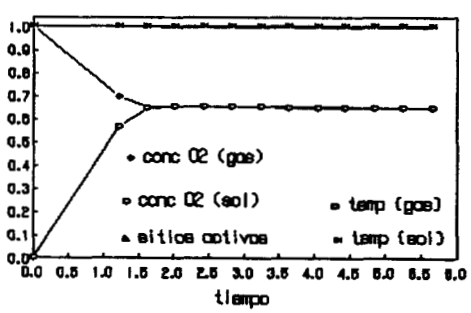


c) perturbación en la temperatura de ambos reactores

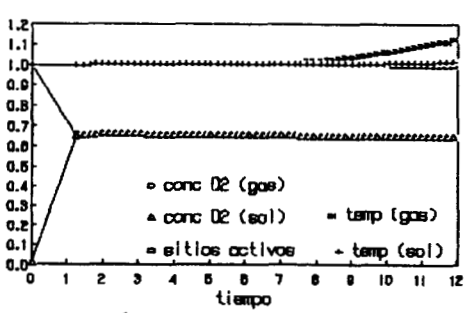
fig. 5.12-2. Perfiles de temperatura en la vecindad del sólido



a) perturbación en la alimentación del reactor



b) perturbación en la temperatura del reactor



c) perturbación en la temperatura de ambos reactores

fig. 5.13. Perfiles de regeneración

5.3 Conclusiones

1) El sistema de reactores propuesto para realizar la oxidación parcial de n-butano es factible, aunque el análisis aquí realizado se limita a una producción de aproximadamente 70 kg/día de anhídrido maleico, una escala piloto del proceso.

2) Los sistemas de ecuaciones del modelo se pueden tratar de manera numérica, aún utilizando métodos sencillos de integración como es el caso del Runge-Kutta de 4o. orden, debido a la particular isotermicidad de la operación presentada por el sistema, la cual está respaldada por resultados experimentales.

3) La evolución en el tiempo de los perfiles de concentración, temperatura y fracción de sitios activos es diferente para cada uno de los tres casos simulados; sin embargo, el resultado global de la operación es muy similar, por lo tanto, para llegar a tener un conocimiento profundo de la operación del sistema es necesario analizar el comportamiento dinámico, a lo largo de la longitud característica para el caso del sistema de parámetro distribuido (RLT) y del tiempo para ambos, de tal forma que se puedan interpretar los resultados de una forma integral, *i.e*, la explicación de la diferente influencia de las condiciones sobre los resultados obtenidos solo se puede conocer analizando la interacción entre las variables dentro de los reactores, y no solo a la salida de estos.

4) La conversión del reactivo es del orden de la que se puede obtener utilizando un reactor de lecho fijo pero la selectividad hacia el producto deseado y el cotrol de la temperatura hacen que este sistema se note ventajoso sobre los sistemas que utilizan un solo reactor.

5) El sistema de circulación de sólidos proporciona estabilidad a los reactores al llevar a cabo un arrastre neto de entalpía, permitiendo así un control mas sencillo de la

temperatura de operación y además, garantiza que la selectividad no se pierda. Además, se dispone de un tiempo limitado de generación y acumulación de calor por el sólido, ya que se presenta el agotamiento de los sitios activos, los cuales no son regenerados *in situ*, y la consiguiente caida en la tasa de reacción. Este efecto provoca que la fracción de sitios activos del catalizador pueda ser tratada de manera análoga a un reactivo.

6) Este modelo permite estimar, de manera independiente, las cinéticas de oxidación parcial del hidrocarburo y de reducción oxidación de los sitios catalíticos del catalizador en un sistema prácticamente isotérmico. Dado que experimentalmente se ha comprobado que las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos proceden via el mecanismo *REDOX* [Simard et al (1955)], la implementación del modelo del sistema de reactores, incluyendo a la cinética de la reacción como un submodelo, permite que mediante la medición de las variables a lo largo de la posición axial del lecho transportado se tengan estimaciones del proceso de transferencia de materia interfacial y reacción química. Dado que el primero de ellos ,puede ser estimado también de manera independiente, e inclusive correlacionado, se sigue que la estimación individual de la cinética de la reacción es posible. Si además se puede proponer que los patrones de flujo en el lecho fluidizado son modelables como si se tratara de un reactor contínuo de tanque agitado, o bién, si se tiene un modelo satisfactorio para este aparato, entonces se sigue que en este aparato también es factible obtener de manera independiente, *i.e*, sin tener involucrada a la transferencia de masa interfacial, la cinética de la reacción de reoxidación del catalizador.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

El modelo desarrollado para el sistema de reactores acoplados contempla, entre sus características importantes, la de ser dinámico y heterogéneo, *i.e*, las condiciones de operación en el estado estacionario se obtuvieron mediante la integración de los sistemas de ecuaciones que describen a cada reactor a lo largo de un intervalo de tiempo largo (de 600 a 1200 veces el tiempo de residencia del gas en el reactor, el cual es el tiempo base de las simulaciones realizadas, asi como de la adimensionalización de los modelos), pudiéndose observar fenómenos como la isotermicidad de la operación, eplicada en los capítulos anteriores; además, se pudieron variar las relaciones de velocidad entre el gas y el sólido, teniéndose con ello una interpretación de casos de diferente tiempo de contacto entre las fases, parámetro sumamente importante para los fenómenos de transporte interfaciales, ya que determina el tiempo real del que se dispone para llevar a cabo la reacción (debido al control por transferencia de masa que retarda la respuesta del sistema), así como para la transferencia de calor en la interfase, de la que depende la isotermicidad de la operación.

La comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con aquellos que se obtienen al considerar al sistema constituido por reactores seudo-homogéneos [López-Isunza (1990)] demostró que bajo este otro enfoque el incremento de temperatura durante la simulación del arranque del reactor puede ser mayor, llegándose a obtener valores de hasta 12°C para las condiciones de operación del caso 1 modelado en este trabajo. Además, aún incluyendo en el modelo el movimiento de la fase sólida, la variación de la velocidad relativa entre fases no se puede implementar de manera simple, ya que la seudofase reaccionante cambia sus propiedades netas en función de esta velocidad, *i.e*, cuando se disminuye la relación (u_s / u_g) tanto la densidad como la capacidad calorífica de la fase se ven incrementadas. Además, el tiempo de transferencia de masa se ve incrementado por esta situación, por lo que debe ser incluída como un posible mejoramiento en la

efectividad del sistema reaccionante, pero con la consiguiente disminución proporcional en la cantidad de sitios disponibles, ya que según se demostró, el aumentar el tiempo de residencia del sólido en el reactor tiene un efecto similar a perder sitios catalíticos debido al agotamiento acelerado de éstos. Por ello, se puede afirmar que la implementación de los modelos heterogéneos, a pesar de aumentar el número de ecuaciones que se deben resolver simultaneamente, es ventajosa desde el punto de vista de la simplicidad para ponderar las propiedades de la mezcla reactiva y la capacidad interpretativa que se gana.

6.1 Compendio de Conclusiones

1) El sistema de reactores propuesto es novedoso, ya que a la fecha, aún no se dispone de modelos matemáticos satisfactorios publicados.

2) El sistema de reacción propuesto está formado por un mecanismo triangular complejo, para el cual aún no se han publicado expresiones cinéticas satisfactorias. Además, no se ha publicado el modelo de un sistema de reactores que separe los pasos *RED* y *OX* del mecanismo de la reacción de oxidación parcial de *n*-butano.

3) Se propuso el modelamiento de reactores en los cuales el catalizador posee movimiento, se construyeron además los perfiles de sitios catalíticos (activos y adsorbidos tanto de producto como de reactivo) a lo largo tanto de la longitud axial del reactor asi como del tiempo para ambos tipos de reactores, pudiendose profundizar en el comportamiento de éstos.

4) La dinámica seguida por las especies en movimiento es mas compleja que para el caso de reactores de lecho fijo (desde un punto de vista matemático) dado que se introduce a la velocidad de la fase sólido como una nueva variable, lo cual implica de manera directa, tomar en cuenta el flujo másico tanto del gas reactivo

como de los sólidos que llevan los sitios catalíticos, esto a su vez da la posibilidad de caracterizarlos tanto en posición como en tiempo, obteniéndose un mejor conocimiento del aparato. Gracias a esto pueden ser explicados inclusive resultados inesperados, como es el caso de la isotermicidad en la operación.

5) A pesar de haberse manejado reacciones altamente exotérmicas, como es el caso de las oxidaciones de hidrocarburos, la formulación del modelo en base al movimiento de ambas fases y a la auscencia de oxígeno gaseoso da la capacidad de explicar el comportamiento isotérmico de este tipo de aparatos, aún en el caso de considerar a cada reactor como adiabático. esto es debido a que la fracción de sitios activos de catalizador es la cantidad de la que depende la tasa de reacción, y al no tenerse su regeneración *in-situ* se consumen como lo hace un reactivo; siendo así, el tiempo de acumulación de calor del que dispone el sólido es mucho menor al observado en otro tipo de reactores. Aunado a esto está el fenómeno de remoción de calor debido al movimiento de la fase sólida.

6) La cantidad de sitios catalíticos disponibles en el sólido fija los parámetros de tiempo de residencia de gas y sólidos en el reactor, ya que la incorrecta utilización de sitios activos disminuye la productividad del sistema. Una mala preparación del catalizador repercute en pérdidas de eficiencia, por lo tanto, el diseño del sistema se basa en este parámetro, N_V, inferido como función de las conversiones obtenidas. En este punto cabe aclarar que el modelo de los sitios activos para explicación de la actividad catalítica no es mas que una proposición que a la fecha ha funcionado, sin embargo el presente estudio se encuentra abierto a recibir mejores interpretaciones del fenómeno de la catálisis, asi como del entendimiento de las reacciones químicas.

7) En los casos particulares simulados, el regenerador se comporta como un sistema controlado por transferencia de masa por lo que no es necesario que su temperatura de operación sea mucho

mas alta que la del reactor. Inclusive, dado que la energía de activación de la reacción de reoxidación del sitio es baja (6.02 * 10^4 J/mol) el rango de temperatura de operación puede ser similar al del reactor.

8) En el intervalo de operación propuesto, el regenerador se comporta de manera prácticamente isotérmica debido a las pequeñas cantidades de sitios adsorbidos θ_A y θ_B, los cuales determinan la cantidad de reactivos disponibles para las reacciones de oxidación indeseadas (formación de CO y CO_2), lo que a su vez determina la cantidad de CO que se oxida de manera homogénea, reacciones todas que son altamente exotérmicas.

9) El sistema de reactores propuesto para realizar la oxidación parcial de n-butano es factible, aunque el análisis aqui realizado se limita a una producción de aproximadamente 70 kg/día de anhídrido maleíco. En caso de proponerse una producción mayor, haciéndose necesario aumentar el tamaño del equipo, el nuevo sistema de reactores podría requerir de modelos mas complicados.

10) Aunque los sistemas de ecuaciones del modelo son complejos, se pueden tratar de manera numérica, aún utilizando métodos sencillos de integración como es el caso del Runge-Kutta de 4o. orden, dada la isotermicidad presentada para las condiciones utilizadas en particular, lo cual permite considerar al sistema de ecuaciones como si fuese semilineal.

11) La evolución en el tiempo de los perfiles de concentración, temperatura y fracción de sitios activos es diferente para cada uno de los tres casos simulados, sin embargo, el resultado global de la operación es muy similar; por lo tanto, para llegar a tener un conocimiento profundo de la operación del sistema es necesario analizar el comportamiento dinámico, a lo largo de la longitud característica para el caso del sistema de parámetro distribuido (RLT) y del tiempo para ambos, de tal forma que se puedan interpretar los resultados de una forma integral,

i.e, la explicación de la diferente influencia de las condiciones sobre los resultados obtenidos solo se puede conocer analizando la interacción entre las variables dentro de los reactores, y no solo a la salida de estos.

12) El modelo desarrollado es útil como una herramienta de diseño de sistemas Reactor-Regenerador acoplados, en los cuales se lleven a cabo reacciones que requieran de la presencia de un catalizador sólido.

13) Al considerar el sistema de reactores en base al intercambio de materia, energía y de manera menos detallada de cantidad de movimiento, se tiene una mejor representación de la realidad que en los modelos que consideran a estos sistemas como seudohomogéneos.

14) El control de temperatura en este tipo de sistemas de reactores no representa un problema de diseño, ya que al tenerse un movimiento del sólido dentro del sistema, se tiene un transporte neto de entalpía. Este movimiento provoca a su vez que el tiempo del cual dispone el sólido para acumular el calor generado por la reacción química sea menor al caso de la operación en lecho fijo (en la que prácticamente es infinito), y por tanto se mejora el control de la temperatura. Aún en el caso de que se tuviese un calentamiento efectivo del sólido mayor al aqui obtenido, se podría implementar un sistema intermedio de enfriamiento, el cual a su vez estuviese incuido en alguna ley de control para el sistema. Además, al no tenerse una regeenración *in situ* del catalizador utilizado se obtiene que la fracción de sitios activo presente un comportamiento análogo al de un reactivo, llegándose éstos a agotar, lo que provoca una disminución en la tasa de reacción y, por lo tanto, frena la generación y acumulación de calor.

15) Dadas las características exhibidas por el sistema modelado, a las condiciones particulares utilizadas, la

implementación de un sistema de control no parece necesaria, al menos en el intervalo de condiciones de operación simulado. Sin embargo, este control se haría necesario en el caso de que el catalizador exhibiese una desactivación irreversible, o bien, sufriese un arrastre neto hacia afuera del sistema (debido a que la atrición hiciese menos eficiente su recuperación en el (los) separador(es) ciclónico(s)).

16) La derivación de los modelos, en la forma aqui propuesta, permite, en el caso de disponerse de datos experimentales detallados, estimar de manera independiente cada paso del mecanismo *REDOX* seguido durante la oxidación parcial del *n*-butano en un sistema que es practicamente isotérmico.

6.2 Sugerencias para Estudios Posteriores

1) Modelar sistemas con esquemas de reactores semejantes, pero de tamaño diferente, a fin de poder comparar contra datos de operación reales, un ejemplo de estos procesos es FCC.

2) Emplear modelos mas complejos para el regenerador, *i.e*, considerarlo con un comportamiento real más cercano a un lecho fluidizado.

3) Complementar el modelo para el reactor de lecho transportado, incluyendo perfiles de radiales de velocidad de ambas fases. Estimar su magnitud en base a resultados experimentales publicados.

4) Modelar fenómenos de dispersión y retromezclado en caso de que experimentalmente se obtuviese un comportamiento de bifurcación en el reactor de lecho transportado, proponer el lecho fluidizado como un reactor con recirculación, teniéndose asi la capacidad de implementar un sistema de control de suministro de sólidos.

5) Proponer otras cinéticas de prueba para poder modelar otro tipo de procesos, p. ej. fraccionamiento catalítico de gasóleos, o bien, procesos de reformación e isomerización que requieran de la presencia de un catalizador sólido. Estas cinéticas podrían incluir de manera explícita términos de desactivación, requiriendo con ello un controlador para retiro y suministro de catalizador al sistema de reactores.

6) Proponer de manera explícita en las ecuaciones del modelo la funcionalidad del coeficiente de transferencia de masa, k_g, respecto a la velocidad relativa interfacial, $(u_g - u_s)$, además, es conveniente implementar una estimación, por medio de correlaciones, para la velocidad de la fase solido, o bien de δ, como función de u_g, ρ_s, ρ_g, etc.

NOTACIÓN

1.1) Variables dimensionales latinas

a_b - área específica efectiva de transferencia de calor por la pared interna del regenerador (cm^2/cm^3)

a_v - [$6/D_p$] área específica de transferencia interfacial (cm^2/cm^3)

C_j - concentración de la j-ésima especie en la fase gas (mol / $cm^3{}_g$)

C_{js} - concentración de la j-ésima especie en la fase sólido (mol / $cm^3{}_{cat}$)

C_{pg} - calor específico a presión constante para la fase gas (J / g_g °K)

C_{ps} - calor específico a presión constante para la fase sólida (J / g_s °K)

D_t - diámetro del reactor (cm)

D_p - diámetro de la partícula (cm)

ΔH_{rxn} - entalpía de reacción (J / mol)

E_i - energía de activación de la i-ésima reacción (J / mol)

h - coeficiente de transferencia de calor interfase (J / s cm^3 °K)

k_g - coeficiente de transferencia de masa (cm / s)

k_j - constante cinética de la j-ésima reacción (consistentes)

1.1 (continuación)

k_{j0} - factor de frecuencia de la j-ésima reacción (consistentes)

$\dot{m}_s$ - flujo másico de sólidos (g_{cat} / s)

Ms_1 - Cantidad total de sólido en el reactor (g_{cat})

Ms_2 - Cantidad total de sólido en el regenerador (g_{cat})

N_v - número de sitios activos por volumen de partícula sólida (mol / cm^3_{cat})

R_g - constante universal de los gases (J / mol ^oK)

R_i o r_i - tasa de la i-ésima reacción (mol / s g_{cat})

t - tiempo (seg)

T - temperatura (^oK)

$T_{ee\ ref}$ - temperatura del estado estacionario de referencia (^oK)

t_{res} - tiempo de residencia del gas en el reactor (L / u_g) (s)

$tres_2$ - tiempo de residencia del gas en el regenerador ($\varepsilon_2 V_2$ / v_i) (s)

t_{sol} - tiempo de residencia del sólido en el regenerador (Ms_2 / $\dot{m}_s$) (s)

$t_{transhbg}$ - tiempo característico de transferencia de calor entre la fase gas y la pared interna del regenerador ($\rho_g C_{pg}$ / $U_{bg}\ a_b$) (s)

1.1 (continuación)

$t_{transhbs}$ - tiempo característico de transferencia de calor entre la fase sólida y la pared interna del regenerador (ρ_s C_{ps} / U_{bs} a_b) (s)

$t_{trans\ m}$ - tiempo característico de transferencia de masa entre fases (1 / k_g a_v) (s)

$t_{trans\ hg}$ - tiempo característico de transferencia de calor entre fases, evaluado para la fase gas (ρ_g C_{pg} / h a_v) (s)

$t_{trans\ hs}$ - tiempo característico de transferencia de calor entre fases evaluado para la fase sólido (ρ_s C_{ps} / h a_v) (s)

t_{rxn} - tiempo característico de referencia para reacción química (1 / ρ_s k_{ao}) (s)

U_{bg} - coeficiente de transferencia de calor entre el gas y la pared interna del reactor (J / s cm^2 °K)

U_{bs} - coeficiente de transferencia de calor entre el sólido y la pared interna del reactor (J / s cm^2 °K)

u_g - velocidad de desplazamiento del gas (cm / s)

u_s - velocidad de desplazamiento del sólido (cm / s)

V_2 - volumen del regenerador (cm^3)

z - variable de longitud axial del reactor (cm)

1.2) Variables dimensionales griegas

ε_1 - fracción de volumen ocupada por la fase gaseosa en el reactor (cm^3_g / cm^3_{total})

ε_2 - fracción de volumen ocupada por la fase gaseosa en el regenerador (cm^3_g / cm^3_{total})

ρ_g - densidad de la fase gas (g_g / cm^3_g)

ρ_s - densidad de la fase sólido (g_s / cm^3_s)

2.1) Variables adimensionales latinas

Da_1 - número de Damkhöler (reactor) (t_{res} / t_{rxn})

Da_2 = número de Damkhöler (regenerador) (ρ_s k_{oxo} Co_2^{n-1} tres1)

Constantes cinéticas adimensionales

$K_{ao} = k_{ao}\ C_{A\ ee\ ref} / k_{ao}'$

$K_{hom} = k_{hom_0}\ Co_{2ee}^{\nu+\lambda-1} / \rho_s\ k_{oxo}$

$K_{ox}' = k_{ox_0}'\ Co_{2ee}^{n-1} / k_{oxo}$

$K_{1a} = k_{1o}' / k_{ao}\ C_{A\ ee\ ref}$

$K_{2a} = k_{2o} / k_{ao}$

$K_{2a}' = k_{2o}' / k_{ao}\ C_{A\ ee\ ref}$

2.1 (continuación)

$K_3 = k_{30}\ Co_2ee^{n-1} / k_{oxo}$

$K_4 = k_{4o}\ Co_2ee^{n-1} / k_{oxo}$

$K_{3a} = k_{3o} / k_{ao}\ C_{A\ ee\ ref}$

$K_{4a} = k_{4o} / k_{ao}\ C_{A\ ee\ ref}$

---

m - coeficiente cinético de la reacción de reoxidación

n - exponente de la tasa de reoxidación

St_g - número de Stanton para la fase gas en el reactor
$(U_{bg} / \rho_g\ C_{pg}\ u_g)$

St_s - número de Stanton para la fase sólido en el reactor
$(U_{bs} / \rho_s\ C_{ps}\ u_g)$

St_{g_2} - número de Stanton para la fase gas en el regenerador
$(t_{res_2} / t_{transhbg})$

St_{s_2} - número de Stanton para la fase sólido en el regenerador
$(t_{res} / t_{transhbs})$

y - temperatura adimensional de la fase gas $(T / T_{ee\ ref})$

y_s - temperatura adimensional de la fase sólida $(T_s / T_{ee\ ref})$

y_b - temperatura adimensional del baño de sales $(T_b / T_{ee\ ref})$

2.2) Variables adimensionales griegas

β_{hom} - entalpía adimensional de reacción homogénea en el regenerador $((-\Delta H_{rxn})_{hom}\ Co_{2ee} / \rho_g\ Cp_g\ T_{ee_2})$

β_j = entalpía adimensional de reacción heterogéna en el reactor $((-\Delta H_{rxn})_j\ C_{A\ ee} / \rho_s\ Cp_s\ T_{ee})$

β_{j_2} - entalpía adimensional de reacción heterogénea en el regenerador $((-\Delta H_{rxn})_j Co_{2ee} / \rho_s\ Cp_s\ T_{ee_2})$

γ_1 - número de Arrhenius $(E_1 / R_g\ T_{ee\ ref})$

δ - relación de velocidades (u_s / u_g)

θ - fracción de sitios

λ - exponente de la tasa de reoxidación del sitio catalítico

Λ - relación de áreas de transferencia en el reactor $(4\ L / D_t)$

μ - relación de tiempos de residencia (t_{res1} / t_{sol})

ν - exponente de la tasa de reoxidación del sitio catalítico

ν_{v_1} - concentración adimensional de sitios en el reactor $(N_v / C_{Aee\ ref})$

ν_{v_2} - concentración adimensional de sitios en el regenerador $(N_v / C_{Aee\ ref})$

ψ_{hg} - relación de tiempos característicos $(t_{res} / t_{trans\ hg})$

ψ_{hs} - relación de tiempos característicos $(t_{res} / t_{trans\ hs})$

2.2 (continuación)

ψ_m - relación de tiempos característicos $(t_{res} / t_{trans\ m})$

ϕ - relación de tiempos de residencia (t_{res_1} / t_{res_2})

τ - tiempo adimensional en base al reactor (t / t_{res_1})

X_i - concentración adimensional respecto a la alimentación del reactor $(C_i / C_{A\ ee\ ref})$

X_{o_2} - concentración de oxígeno en la fase gas, adimensional respecto a la alimentación del regenerador $(Co_2 / Co_{2\,ee})$

$X_{o_{2s}}$ - concentración de oxígeno en la fase sólido, adimensional respecto a la alimentación del regenerador $(Co_{2s} / Co_{2\,ee})$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bej, S. y Rao, M. (1991). "Selective Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride. 1. Optimization Studies. 2. Identification of Rate Expression for the Reaction. 3. Modeling Studies". Ind. and Eng. Chem. Res. (30). pp. 1819-1832.

Bergna, H. (1988). U.S. Patent # 4,769,477. DuPont de Neumars & Co. Wilmington, Delawere.

Burden, R. y Faires, D. *Análisis Numérico*. 3a. ed. Edit. Iberoamérica. México D.F. 1985. 721 pág.

Contractor, R.; Bergna, H.; Horowitz, H.; Blackstone, C.; Malone, B.; Torardi, C.; Griffiths, B.; Chowdhry, U.; Sleight, A. (1987). "Butane oxidation to maleic anhydride over vanadium phosphate catalyst". E. I. du Pont de Nemars & Co. Central Research and Development Research. Aparecido en: Catalysis Today. 1. pp. 49 - 58.

Denn, M. *Processes Modeling*. Edit. Longman Sci & Tech. N.Y. (1986)

Emig, G.; Martin, F. (1987). "Economics of Maleic Anhydride Production from C_4 Feedstoks". Catal. Today. 1 pp. 477-498.

Fiolitakis, E.; Schmid, M.; Hoffman, H. (1983). " Investigation of the catalytic oxidation of benzene to maleic anhidride by wave front analysis with respect to the application of periodic operation ". Can. Jour. Chem. Eng. (61). pp. 703-709.

Hodnet, B. (1985). " Vanadium-phosphorous oxide catalysts for the selective oxidation of C_4 hidrocarbons to maleic anhydride ". Cat. Rev. Sci. Eng. Vol. (23). 3. pp. 373-424.

Lankshmanan, C.; Potter, O. (1987). "Cinematic Modeling of dynamic of solids mixing in fluidized beds". I&ECh Res. (26). 1. pp. 292-296.

Lapidus, L. *Digital Computations for Chemical Engineers*. Mc Graw Hill B.C. N.Y. (1962).

Lee, K.; Song, J.; Lee, W. (1985) "Adaptive control of a packed-bed reactor for the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. I. Unsteady-state model and dynamics of the reactor". Inter. Chem. Eng. (25), 2. pp. 347-354.

López-Isunza, F. (1990). *Trabajo no publicado.*

Luyben, C. *Modelling, Simulation and Control for Chemical Engineers*. Edit. Mc Graw Hill B.C. N.Y. (1972).

Mars, P.; van Krevelen, D. (1954). "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts". Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci. 3. pp. 41-46.

Martin, F. y Emig, G. (1989). "Kinetik der n-Butan-Oxidation in der Wirbelschicht". Chem. Ing. Tech. (61) 10, pp. 819-822.

Maya, R.; Vizcarra, M.; Aréchiga, U. (1989). Desarrollo de un Simulador Computacional para un Reactor de Lecho Fluidizado Gas-Sólido para Oxidación Parcial de Propileno, y su Utilización como Herramienta de Diseño. Proyecto Terminal de Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. México, D.F. MÉXICO.

Miyauchi, T.; Furusaki, S.; Morooka, S. Ikeda, Y. (1981). "Transport phenomena and reaction in fluidized catalyst beds". Adv. Chem. Eng. (11). pp. 275-448.

Ogata, K. *Ingeniería de Control Moderna*. Edit. Prentice Hall Iberoamericana. México. (1980)

Perlmutter, D. *Stability of Chemical Reactors*. Edit. Prentice Hall Int. N. J. (1972)

Sharma, R.; Cresswell, D.; Newson, E. (1984)."Selective oxidation of benzene to maleic anhidride at commercially relevant conditions". I. Chem. E. Symp. Series. (8). pp 353-360.

Simard, G.; Steger, J.; Amott, R.; Siegel, L. (1955). "Vanadium oxides as oxidation catalysts". Ind. Eng. Chem. (47). 7. pp. 1424-1430.

Stergiou, L.; Laguerie, C.; Gilot, B. (1984) "A discrimination between some fluidized bed reactor models for ammoxidation of propylene to acrylonitrile". Chem.Eng.Sci. (39) pp 713-730.

Wainwright, M.; Hoffman, T. (1974) "The oxidation of o-xylene in a transport bed reactor". Symp.Rev.Am.Chem.Soc. (1) pp. 57-74.

Wohlfahrt, K.; Emig, G. (1980). "Compare maleic anhydride routes". Hydrocarb. Proc. 59 (6) pp. 83-90.

Wohlfahrt, K.; Hofmann, H.,. (1980). "Kinetik der synthese von maleinsäureanhydrid aus n-butan". Chem. Ing. Tech. (52) 10. pp. 811-814.

APÉNDICE A

PARÁMETROS UTILIZADOS

En este apartado se listan los parámetros, sus valores y sus unidades para el caso mencionado como base de las simulaciones realizadas.

simbolo	valor	unidades
a_b	606	cm^{-1}
a_v	4710	cm^{-1}
C_{Aee}	$2.52*10^{-6}$	mol/cm^3
Co_2^{ee}	$2.809*10^{-4}$	mol/cm^3
C_{pg}	1.09	J/g °K
C_{ps}	1.05	J/g °K
D_p	$1.274*10^{-3}$	cm
D_t	2	cm
δ	0.85	1
ΔH_a	$-1.85*10^3$	J/mol
ΔH_1	$-1.4*10^5$	J/mol
ΔH_2	$-1.83*10^5$	J/mol
ΔH_3	$-1.86*10^5$	J/mol
ΔH_4	$-2.02*10^5$	J/mol

símbolo	valor	unidades
ΔH_{hom}	$-1.75*10^{5}$	J/mol
ΔH_{oxo}	$+4.67*10^{3}$	J/mol
$\Delta\tau_1$ integración	$2.5*10^{-3}$	1
$\Delta\tau_2$ integración	$1.25*10^{-3}$	1
E_a	$4.68*10^{4}$	J/mol
E_a'	$3.95*10^{5}$	J/mol
E_1	$6.89*10^{4}$	J/mol
E_2	$4.73*10^{4}$	J/mol
E_2'	$3.15*10^{5}$	J/mol
E_3	$9.16*10^{4}$	J/mol
E_4	$9.20*10^{4}$	J/mol
E_{hom}	$1.46*10^{5}$	J/mol
E_{oxo}	$6.02*10^{4}$	J/mol
E_{oxo}'	$8.67*10^{5}$	J/mol
ε_1	0.90	cm^3_g/cm^3_t
ε_2	0.65	cm^3_g/cm^3_t
h_g	$3.75*10^{-5}$	$J/cm^2\ s\ ^{\circ}K$

simbolo	valor	unidades
hg_2	$6.90*10^{-5}$	$J/cm^2\ s\ ^oK$
k_{ao}	$2.90*10^{5}$	$cm^3/s\ g_s$
k_{ao}'	$7.802*10^{-3}$	$mol/s\ g_s$
k_1	830	$cm^3/s\ g_s$
k_2	100	$cm^3/s\ g_s$
k_2'	1020	$mol/s\ g_s$
k_3	$2.2*10^{-5}$	$mol/s\ g_s$
k_4	$2.21*10^{-5}$	$mol/s\ g_s$
k_g	0.125	cm/s
kg_2	0.065	cm/s
k_{hom}	$1.05*10^{10}$	$mol/cm^3\ s$
k_{oxo}	$2.921*10^{5}$	$cm^3/s\ g_s$
k_{oxo}'	131	$mol/s\ g_s$
L_1	350	cm
λ	1.0	1
m	3.5	1
μ_g	$3.33*10^{-4}$	g/cm s

simbolo	valor	unidades
n	1.0	1
Nv	$2.05*10^{-5}$	mol/cm^3
ν	1.0	1
ρ_g	$5.5*10^{-4}$	g/cm^3
ρ_s	2.31	g/cm^3
T_b	653.15	^oK
Tb_2	723.15	^oK
Tee	653.15	^oK
Tee_2	723.15	^oK
θ_{so} reactor	1.0	1
Ubg	$4.0*10^{-5}$	J/cm^2 s ^oK
Ubs	$4.0*10^{-5}$	J/cm^2 s ^oK
ug	466.67	cm/s
v_i	390	cm^3/s
V_2	1150	cm^3