

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

Comparación de un reactor de membrana catalítica y un reactor de lecho fijo para la obtención de anhídrido maleico a partir de butano

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R A Q U I M I C A

P R E S E N T A :

MARCELA MERINO AGUILERA



MÉXICO D.F.

1999

278035

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. Hernandez Luna Martín G.

Vocal Prof. Vazquez Islas Manuel

Secretario Prof. Viveros García Tomas

1er. Suplente Prof. Vicente Hinestroza Luis Alberto

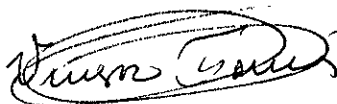
2er. Suplente Prof. Herrera Najera Rafael

Sitio donde se desarrollo el tema

Universidad Autónoma Metropolitana
Departamento de Ingeniería Química

Asesor del tema

Tomas Viveros García



Supervisor Técnico:

Sustentante :

Marcela Merino Aguilera



A mis padres por todo el amor, apoyo y enseñanzas que me han permitido llegar a ser lo que soy. Mi tesis la dedico en especial para ustedes, Gracias por todo.

Gracias, a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la facultada de Química y en especial a todos los maestros y compañeros que la forman, por todo lo que aprendí durante mis años de universidad.

Al Dr. Tomas Viveros por ser mi profesor, asesor y amigo, por nunca darme las respuestas facilmente sino enseñarme a buscarlas, por haberme ayudado y apoyado a realizar este trabajo, y aunque no pueda estar en mi examen y vaya a leer esto hasta dentro de un año, Prof. Muchas Gracias.

A mis hermanos por lo que hemos vivido juntos

A Marcy, Cas, Arturo y Marco por su amistad y todo lo que aprendí de ustedes en los años que prácticamente vivimos juntos, gracias y siempre ocuparán un lugar muy especial en mi vida.

A J.J. por tu apoyo de siempre y por estos meses tan felices, te amo.

A Martín, Esiquio, Hector y Eduardo por haberme ayudado tanto en mi tesis y por permitirme conocerlos y considerarlos mis amigos.

A todos mis demás amigos y compañeros por su amistad y por tan buenos momentos compartidos.

Este no es el final.
Ni siquiera es el principio del final.
Pero es el final del principio.

Winston Churchill

INDICE

	Pag.
Introducción	
Objetivos	
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 Reactores de Lecho Empacado	1
1.2 Reactores de Membrana Catalítica	4
1.3 Esquema de reacción para la obtención de Anhídrido Maleico	12
1.4 Modelo Cinético	14
Capítulo 2. Modelo del Reactor de Lecho Empacado	
2.1 Balance de Materia	18
2.1.1 Balance General de Materia	18
2.1.2 Reactores Tubulares	21
2.1.3 Reactor Catalítico Heterogéneo de Lecho Fijo	23
2.1.4 Reactor Catalítico de Lecho Empacado para la obtención de Anhídrido Maleico. Operación Isotérmica	26
2.2 Balance de Energía	30
2.2.1 Balance General de Energía	30
2.2.2 Reactor Catalítico Heterogéneo de Lecho Empacado	31
2.2.3 Reactor Catalítico de Lecho Empacado para la obtención de Anhídrido Maleico. Operación No Isotérmica - No Adiabática	34
Capítulo 3. Modelo del Reactor de Membrana Catalítica	
3.1 Balance General de Materia	38
3.2 Reactor de Membrana Catalítica para la obtención de Anhídrido Maleico. Operación Isotérmica	40
3.2.1 Modelo Global	40
3.2.2 Modelo Local	44
Capítulo 4. Simulación y Análisis de Resultados del Reactor de Lecho Empacado	
4.1 Análisis de Resultados. Operación Isotérmica	53
4.1.1 Concentración de Butano en la alimentación	55
4.1.2 Temperatura de Operación	58
4.1.3 Presión Total	60
4.1.4 Flujo de alimentación	62
4.2 Análisis de Resultados. Operación No Isotérmica - No Adiabática	63

4.2.1	Concentración de Butano en la alimentación	64
4.2.2	Presión Total	65
4.2.3	Flujo de alimentación	67
4.2.4	Temperatura de Entrada	68
4.2.5	Temperatura del Baño	71
4.2.6	Coefficiente de Transferencia de Calor	73

Capítulo 5. Simulación y Análisis de Resultados del Reactor de Membrana Catalítica

5.1	Espesor de la Membrana	80
5.2	Radio del Poro	82
5.3	Concentración de Butano en la alimentación	87
5.4	Flujos de Operación	88
5.5	Temperatura de Operación	92
5.6	Presión Total	94
5.7	Comparación entre el Reactor Empacado y el de Membrana Catalítica en condiciones isotérmicas	98

Conclusiones		102
---------------------	--	-----

Apéndices

<i>Apéndice A</i>	Métodos Numéricos	i
<i>Apéndice B</i>	Programa para el Reactor Empacado Operación Isotérmica	xviii
<i>Apéndice C</i>	Programa para el Reactor Empacado Operación No Isotérmica	xxiii
<i>Apéndice D</i>	Programa para el Reactor Membrana Catalítica	xxx

Notación		xl
-----------------	--	----

Bibliografía		xliii
---------------------	--	-------

INTRODUCCION

En este trabajo de tesis el principal objetivo es llevar a cabo una simulación de un reactor de membrana catalítica para la obtención de anhídrido maleico a partir de la oxidación parcial de butano, y analizar la operación de este tipo de reactores

Primeramente en el capítulo de antecedentes se presenta el esquema de reacción a seguir, el cuál es un sistema triangular, y en seguida se presenta la cinética para dicho esquema. También, este capítulo contiene información general de los reactores de lecho empacado y los de membrana catalítica, la de estos últimos es más amplia ya que los reactores de membrana son menos conocidos.

Para lograr los objetivos de este trabajo se plantearon modelos matemáticos para describir la operación, tanto de el reactor de lecho fijo como la de el de membrana, para llevar la reacción de interés. Para el reactor de lecho fijo se planteo el modelo para el caso isotérmico y el no isotérmico - no adiabático, y para el reactor de membrana catalítica solo se plantea el caso isotérmico.

El planteamiento de el modelo matemático de el reactor de lecho fijo, se encuentra desarrollado en el capítulo 2. El modelo obtenido es un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden con condiciones iniciales, el cual se resuelve mediante el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden. Para llevar a cabo la resolución se desarrolla un programa en Fortran.

Mientras que el desarrollo de el modelo matemático de el reactor de membrana está en el capítulo 3. Este ultimo es un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden con condiciones iniciales para los lados de alimentación y permeable, y un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden con valores a la frontera para la membrana catalítica. Los sistemas de ecuaciones se acoplan y el sistema de primer orden se resuelve por medio de un Runge-Kutta de cuarto orden, y el sistema de segundo orden se resuelve

por el método de colocación ortogonal en polinomios continuos por intervalos (splines). Para el método numérico de Runge-Kutta se utiliza el mismo programa desarrollado para el reactor empacado, y para el método de colocación se usa la subrutina llamada COLSYS, que también se encuentra en Fortran.

Una vez establecido la forma de solución de cada uno de los modelos, se procede a realizar un análisis paramétrico. En los capítulos 4 y 5, se encuentra una breve descripción del algoritmo utilizado en la simulación de los modelos matemáticos del reactor de lecho empacado y del reactor de membrana, respectivamente, y posteriormente se encuentra del análisis de resultados de cada una de las variables estudiadas. Y en base a éste se comparan el reactor de lecho fijo y el reactor de membrana catalítica.

En apéndice A se presentan los métodos numéricos utilizados para la resolución de los modelos matemáticos presentados en los capítulos anteriores. También se presenta una breve descripción de la subrutina Colsys, utilizada para la solución de el modelo local de la membrana. Y en los apéndices B, C y D de este trabajo se encuentran los programas, en lenguaje Fortran, desarrollados para la aplicación de los métodos numéricos.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo de tesis es realizar la simulación de un Reactor de Membrana Catalítica y analizar la posibilidad para la obtención de anhídrido maleico a partir de la oxidación parcial de butano en este tipo de reactores.

Para alcanzar el objetivo principal se tendrán que cumplir los siguientes objetivos particulares :

- Desarrollar modelos matemáticos que describan adecuadamente el comportamiento del reactor empacado y de membrana catalítica.
- Estudiar los métodos numéricos necesarios para resolver los modelos planteados
- Desarrollar algoritmos y programas de computación para la resolución de los modelos matemáticos.
- Realizar el análisis paramétrico para cada uno de los reactores ocupando prácticamente los mismos rangos en las variables de operación para poder llevar a cabo la comparación entre los dos tipos de reactores y determinar las ventajas que podría brindar el reactor de membrana catalítica a este proceso.
- Comparar los resultados obtenidos de la simulación del Reactor de Membrana Catalítica con los obtenidos para un Reactor de Lecho Empacado, el cual es utilizado en la industria para la obtención de anhídrido maleico.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Reactor Catalítico de lecho fijo

El descubrimiento de los catalizadores sólidos y su aplicación en los procesos químicos provocaron una revolución en la industria química. Desde entonces, la industria ha crecido y se ha diversificado en una forma espectacular en el desarrollo de nuevos o rejuvenecimiento de procesos ya establecidos, principalmente basados en el uso de catalizadores sólidos.

La mayor parte de estos procesos catalíticos son llevados a cabo en reactores de lecho fijo. En la tabla 1.1 (Froment y col. 1990) se mencionan los principales procesos en la industria química y de refinación del petróleo que se llevan a cabo con el uso de los catalizadores sólidos.

Tabla 1.1 Principales Procesos en Reactores Empacados		
Industria Química Básica	Industria Petroquímica	Refinación del Petróleo
Reformación	primaria	Oxido de Etileno
	secundaria	Reformación Catalítica
Conversion de CO	Dicloro-Etileno	Isomerización
Metanación de CO	Acetato de vinilo	Polimerización
Amoniaco	Butadieno	Hidrosulfurización
Acido Sulfúrico	Anhídrido Maleico	Cracking
Metanol	Síntesis	Anhídrido ftálico
Oxo		Ciclohexano
	Estireno	
	Hidroalquilación	

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: cilíndricas, esféricas, granulares, etc. En algunos casos particulares, como en los catalizadores metálicos (por ejemplo: platino), se presentan en forma de mallas de alambre, como las que se emplean para la oxidación del amoníaco (Smith, 1996). El lecho catalítico consiste en un conjunto de capas de estos materiales.

Los reactores de lecho fijo multitubulares consisten en varios tubos empacados engarzados en un solo cuerpo como se ilustra en la figura 1.1 (Smith 1996). En estos reactores las operaciones para añadir o remover calor se llevan a cabo con mayor facilidad gracias al uso de tubos de diámetros pequeños. El intercambio energético con lo alrededores se obtiene circulando, o algunas veces hirviendo un fluido en el espacio que hay entre los tubos. Si el efecto calorífico es considerable, los tubos internos del reactor deben ser pequeños para evitar temperaturas excesivas en la mezcla reaccionante, como es el caso de los reactores industriales para la síntesis del Anhídrido Maleico (AM), cuyas reacciones son altamente exotérmicas, de modo que el reactor necesita de mucha superficie para la transferencia de calor. Estos reactores son enfriados haciendo circular sales fundidas. Los reactores utilizados para la obtención del AM constan aproximadamente de 10,000 tubos de 2.5 cm de diámetro y 4 metros de largo (Froment y col. 1990).

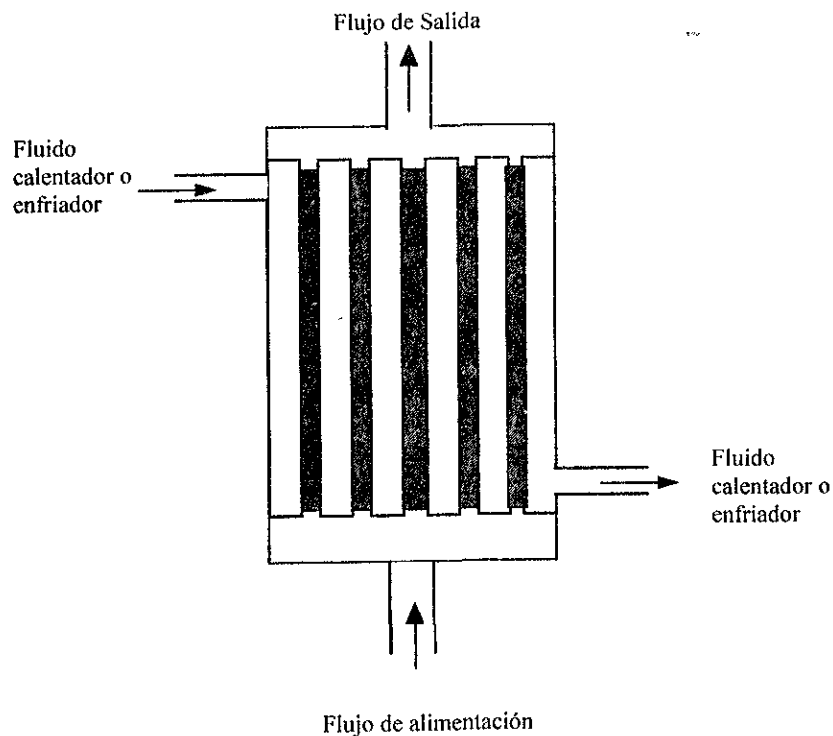


Figura 1.1 Reactor de Lecho Empacado Multitubular

Entre muchas de las innovaciones tecnológicas de los últimos años están los siguientes ejemplos (Froment y col. 1990):

- La introducción de mejores materiales de construcción que soportan mayores temperaturas de operación.
- Mejor diseño de los interiores del reactor, mejorando el flujo y la uniformidad de remoción de calor por sales fundidas.
- Mejores técnicas de construcción que permiten fabricar reactores multitubulares de grandes diámetros que contengan hasta 20,000 tubos.
- Mejoras en los equipos auxiliares, como compresores
- El diseño de sistemas de control.

1.2 Reactores de Membrana Catalítica

A medida que los procesos químicos en la industria van buscando reducir los desperdicios y aumentar su productividad, se redefinen los reactores químicos y se convierten en equipos multifuncionales.

El estudio en los Reactores Catalíticos de Membrana se ha desarrollado últimamente. Aprovechando membranas, catalizadores y alternativas en energía térmica, estos reactores multifuncionales, brindan una mayor conversión de la reacción, debido a la separación selectiva por medio de la membrana, lo cual promete reducir costo y el tiempo necesario para las transformaciones químicas, ya que se puede evitar una secuencia de separación posterior al reactor.

Ultimamente, el interés se ha centrado en los Reactores de Membrana Inorgánica, debido a que estas pueden trabajar a altas temperaturas y soportan mejor los materiales corrosivos que las orgánicas.

Los reactores de membrana constan básicamente de dos cámaras o lados separadas entre sí por la membrana. Uno de estos lados es el de reacción, o a veces también es llamado el de alimentación, y el otro es el de separación o permeable.

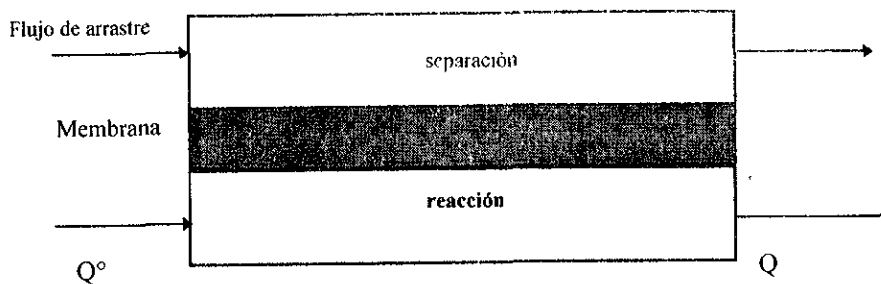


Figura 1.2 Reactor de Membrana

Como se puede observar en la figura 1.2 (Itoh, y col. 1990) la cámara de reacción es a donde entra la corriente de alimentación, se lleva a cabo la reacción y tiene una corriente de salida, la cual lleva los productos que no son permeables y los reactivos que no terminaron de convertirse.

En el lado de separación es en donde va el compuesto permeable, el cual va a ser arrastrado por una corriente de gas inerte o por medio de una diferencia de presiones

(generado por una bomba) dependiendo del modelo, los cuales se explicaran posteriormente.

Como ya se mencionó, las membranas inorgánicas presentan ciertas ventajas sobre las orgánicas, principalmente para su uso en las reacciones industriales, como es el caso de la reacción utilizada en este trabajo. Por lo tanto, a continuación se presenta la configuración de este tipo de membranas.

Las membranas inorgánicas pueden ser divididas (Hsieh, 1991), primero en: porosas y no porosas, y en: soportadas (asimétricas) y no soportadas (simétricas).

Por lo tanto, hay tres posibilidades de configuraciones de membrana:

- Membrana Porosa : Esta puede actuar como catalizador, o un catalizador puede ser impregnado en la superficie interna de la membrana.
- Membrana No Porosa : Esta puede actuar como catalizador, o un catalizador puede ser impregnado en la superficie interna o externa de la membrana.
- Membrana Inerte Porosa o No Porosa : En esta configuración, la superficie interior o exterior aloja a un catalizador de una gran área superficial.

Generalmente, las membranas no porosas están hechas de metales (por ejemplo, aleaciones de Pd o Ag) o electrolitos sólidos (por ejemplo, zirconio estabilizado), los cuales solo son permeables al hidrógeno y al oxígeno. Para las membranas de cerámica porosas, los materiales más usados son: capas de sol-gel de alumina, zirconia y titanio, y membranas de vidrio Vycor (Hsieh, 1991). Las membranas de electrolitos sólidos y de vidrio Vycor generalmente son simétricas, mientras que se necesita una estructura asimétrica para los otros materiales, para optimizar su permeoselectividad, permeabilidad y resistencia mecánica.

Las principales características de las membranas porosas son prácticamente las mismas que las de los catalizadores porosos, y son :

1.- Porosidad .- Puede ser medida por medio de un porosímetro de mercurio. Una alta porosidad significa una estructura de poro más abierta, lo que provoca una mayor permeabilidad de la membrana, y esto, por lo general, disminuye la selectividad de la misma.

2.- Tamaño de Poro .- El tamaño de poro juega un importante papel en la determinación de la permeabilidad y permeoselectividad de la membrana.

3.- Permeabilidad y Propiedades de Retención .- Estos parámetros no solo dependen de la distribución del tamaño de los poros, sino también de las interacciones entre la superficie de los poros y la o las corrientes.

4.- Area Superficial .- El área superficial de las membranas inorgánicas porosas es frecuentemente afectado por la temperatura del tratamiento de calentamiento.

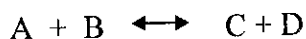
5.- Factor de Tortuosidad .- A diferencia de las membranas no porosas, las porosas presentan una microestructura asimétrica, y dependiendo de los métodos de preparación, es mayor o menor la tortuosidad.

Principales Ventajas de los Reactores de Membrana Catalítica

En seguida se presenta una breve explicación de las principales ventajas que presentan los Reactores de Membrana Catalítica, sobre los otros reactores.

La idea fundamental de los Reactores de Membrana es el llevar a cabo la reacción y parte de, sino es que todo, el proceso de separación en un mismo equipo. El llevar a cabo en un solo aparato las operaciones de reacción y de separación, trae consigo una serie de ventajas, principalmente la reducción de costos. Los costos de separación pueden, en algunos procesos, alcanzar hasta un 70% de los costos de toda la planta. Además, esta ventaja es principio para las que se mencionarán a continuación.

Si se tiene un proceso en el cual la reacción es reversible, como por ejemplo



Este tipo de reacciones tiene un límite en la conversión debido al equilibrio de la misma. Esta limitante, en principio, puede ser eliminada rompiendo el equilibrio (Gobina, y col. 1995), por ejemplo, creando una deficiencia en uno o en los dos productos. Cuando alguno o los dos productos, pero no los reactivos, son removidos por la membrana, la reacción procede en el sentido de la formación de más productos. Por lo tanto, la permeoselectividad de la membrana por los productos sobre los reactivos puede incrementar la conversión. Este aumento en la conversión brinda la posibilidad de alcanzar una conversión dada a una menor temperatura de operación o llevar a cabo una reacción que no es termodinámicamente favorable.

La selectividad de una sola reacción deseada también puede ser lograda por la habilidad de la membrana para separar los componentes de una reacción. Por ejemplo, si alguno de los dos productos de la reacción anterior, en este caso C, con suficiente tiempo de contacto con la parte de los reactivos que no han terminado de convertirse, puede dar lugar a la formación de algún compuesto intermediario no deseado. Por lo tanto, por medio de la rápida eliminación de C a través de la membrana, se puede prevenir que se den otras reacciones.

En los reactores tradicionales de lecho empacado, el perfil de concentración de los reactivos va en decremento desde la entrada hasta la salida del reactor. Cuando un reactivo es suministrado a través de la membrana, su concentración dentro del reactor puede mantenerse lo suficientemente baja (para el caso de que la reacción lo requiera) o a un nivel constante.

También, pueden traer ventajas de seguridad. En reactores que trabajan a muy altas temperaturas se puede tener a los reactivos separados uno del otro, y así lograr una adición controlada de los mismos. Por ejemplo, en el caso en el que la reacción sea muy rápida y exotérmica, como una combustión. La controlada adición de un reactivo a los otros componentes, minimiza la posibilidad de una repentina generación de una gran cantidad de energía.

El concepto de reactor de membrana puede ser extendido hasta algunos casos, donde dos diferentes, pero interrelacionadas, reacciones ocurren en los dos lados de un reactor de membrana, por lo cual se puede considerar a cada lado como un reactor.

Un producto, por ejemplo hidrógeno, generado de un lado del reactor es selectivamente permeable a través de la membrana, y entra al otro lado del reactor como reactivo.

También se puede tener un acoplamiento de energía (Itoh, 1987), por ejemplo, el calor generado de una reacción exotérmica, es transferido a través de la membrana al otro lado del reactor, en donde se está llevando a cabo una reacción endotérmica.

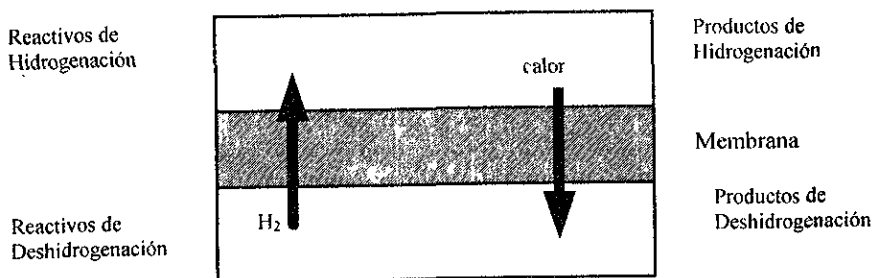


Figura 1.3 Acoplamiento de reacciones

En el acoplamiento de reacciones la membrana tiene múltiples funciones (Figura 1.3), separa el producto de la mezcla de reacción, y por lo tanto desplaza el equilibrio provocando una mayor conversión, y también sirve como medio de transferencia de calor.

Todas las ventajas anteriores han sido estudiadas en los Reactores de Membrana llevando a cabo reacciones de deshidrogenación de benceno, ciclohexano y algunos otros alcanos, utilizando membranas de paladio y platino (Itoh, 1987, 1990, Itoh, y col. 1990, Ziaka y col. 1993). Pero existen muy pocos trabajos acerca de reacciones de oxidación en este tipo de reactores, es por lo que se decidió que en este trabajo se estudiará las ventajas de estos reactores para una reacción de oxidación .

Existen varias combinaciones posibles de configuraciones de membrana/catalizador (Itoh, y col. 1990 y Itoh, 1992), como ya se mencionó anteriormente, y de modos de diseño y operación de los reactores, los cuales se presentan a continuación.

1) Modelo a cocrriente

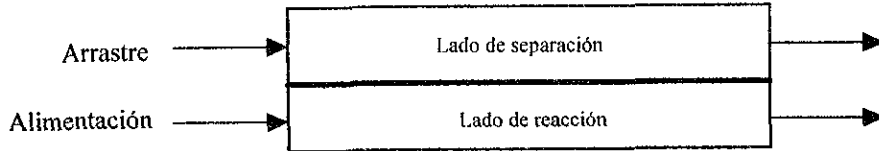


Figura 1.4 Reactor de Membrana a Cocrriente

En este caso, el gas de arrastre fluye en la misma dirección que el gas de alimentación. En este modelo, el cual es ideal, se está considerando un flujo tapón en los dos lados de la membrana .

2) Modelo a contracorriente

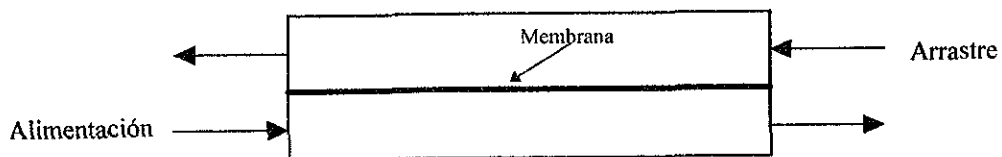


Figura 1.5 Reactor de Membrana a Contracorriente

En este caso, como se puede observar en el esquema, el gas de arrastre fluye en dirección contraria al gas de alimentación. Este modelo, también se considera un flujo tapón, en los dos lados de la membrana.

3) Modelo tapón-mezclado

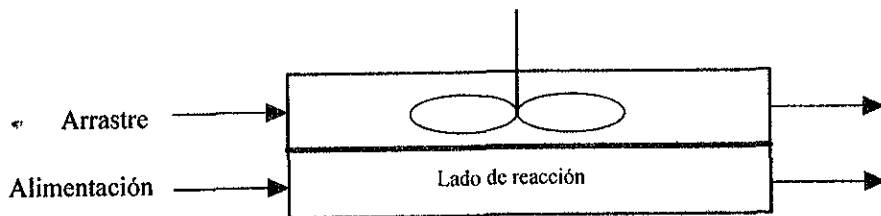


Figura 1.6 Reactor de Membrana de tapón-mezclado

Este es un modelo en el que se considera al flujo del gas de alimentación, como un flujo tapón, y al flujo que va por el lado de separación, como de mezclado perfecto. Por lo tanto, la concentración del gas permeable (por ejemplo hidrógeno), es constante en cualquier punto de la corriente del lado de separación.

4) Modelo mezclado-tapón

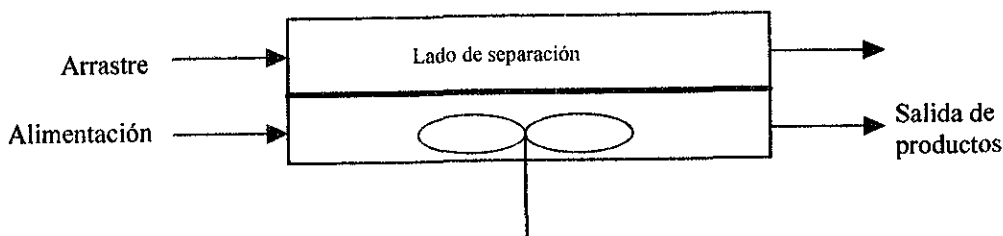


Figura 1.7 Reactor de Membrana de tapón-mezclado

Este modelo es al contrario del anterior, entonces, la composición en cualquier punto del lado de reacción es idéntica a la composición de la corriente de salida de los productos.

5) Modelo mezclado-mezclado

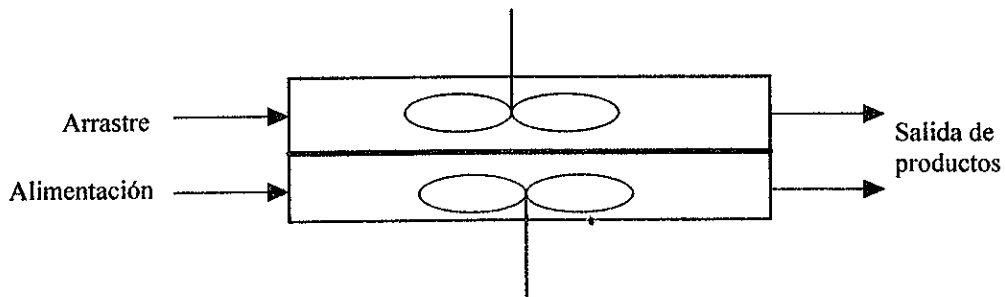


Figura 1.8 Reactor de Membrana de mezclado-mezclado

En este modelo, como la composición de las corrientes de cada lado de la membrana es uniforme en cualquier instante de tiempo, son consideradas idénticas a las composiciones de las corrientes de salida del reactor.

6) Modelo uniforme de un-lado (one-side uniform model)

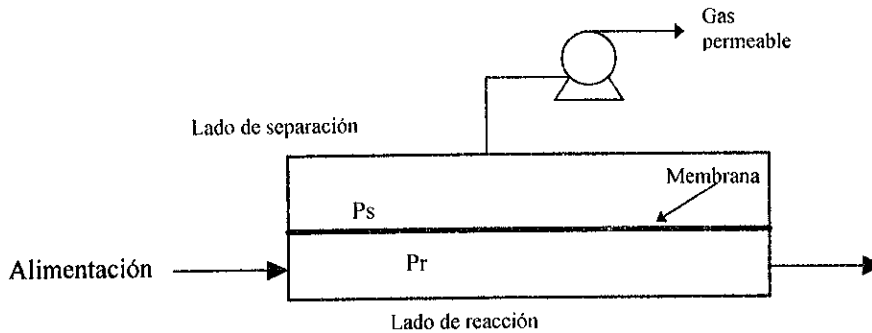


Figura 1.9 Reactor de Membrana uniforme de un lado

En este modelo, a diferencia de los anteriores, la fuerza motora para la transferencia a través de la membrana, es una diferencia de presiones y no un gas de arrastre.

El método heterobárico consiste en aplicar una diferencia de presiones entre los lados de reacción y de separación, como se ilustra en la figura 1.9, donde P_r es mayor que P_s ($P_r > P_s$). En este caso, la única especie presente en el lado de separación es el gas permeable, por ejemplo hidrógeno, y por lo tanto no existe una distribución de concentraciones.

Este modelo considera un mezclado perfecto en el flujo de baja presión (lado de separación).

7) Modelo de membrana inerte y lado de reacción empacado

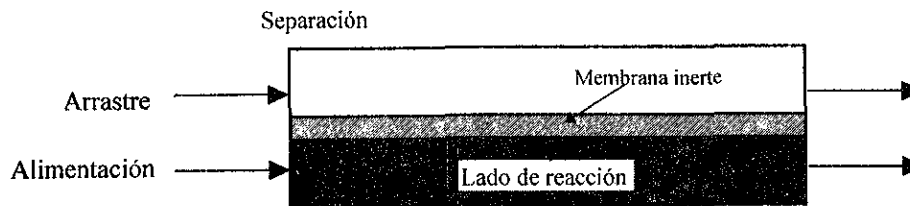


Figura 1.10 Reactor de Membrana Inerte

En este caso tenemos que el lado de reacción está empacado con partículas de catalizador, y la membrana únicamente se ocupa para la separación.

Para este trabajo de tesis solo se trabajará con un solo modelo y se eligió el modelo del Reactor de Membrana Catalítica operado a cocorriente (figura 1.4), es decir, los flujos de alimentación y de arrastre fluyen en la misma dirección y la reacción se lleva a cabo en la membrana.

1.3 Esquema de Reacción para la Obtención del Anhídrido Maleico

Por un periodo de aproximadamente cuarenta años, empezando en 1933 cuando el anhídrido maleico (AM) se produce comercialmente, la vía de obtención era por la oxidación selectiva de benceno sobre catalizadores VP (vanadio-fósforo). Pese al continuo incremento en el precio del benceno y a las pocas innovaciones de la ingeniería, este proceso se ha mantenido económicamente factible, y en gran parte debido al desarrollo de catalizadores más eficientes (Budi, y col. 1982). Pero a principios de los años setentas, en varias partes del mundo, la tecnología del anhídrido maleico ha sido sometida a un análisis, motivado por la posibilidad de un proceso a partir de la oxidación parcial de las fracciones de butanos (C_4), las cuales presentan una substancial diferencia en cuanto a costo con respecto al benceno (Wohlfahrt, y col. 1980).

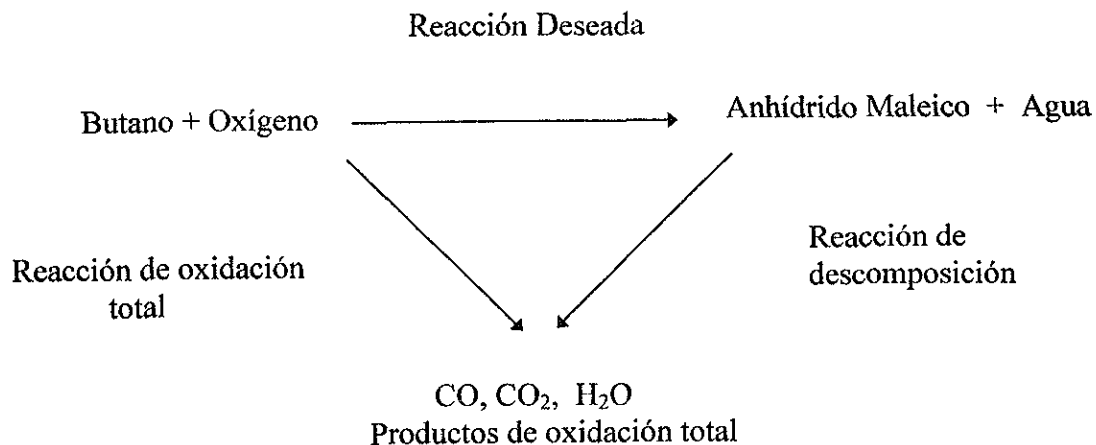
Las principales causas por las cuales se empezó a tomar en cuenta el butano como materia prima para la producción de AM son :

1. La legislación sobre el control de contaminantes, y por lo tanto las emisiones a la atmósfera de benceno, el cual es un contaminante altamente tóxico.
2. El continuo incremento en el precio del petróleo crudo, el cual afecta directamente en el precio del benceno.
3. La ventaja teórica en convertir materia prima de cuatro-carbonos a productos de cuatro-carbonos.

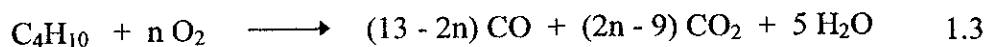
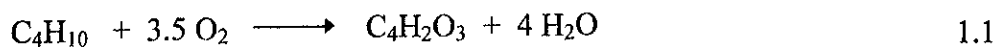
Por las razones anteriores, cada uno de los productores de AM debe evaluar sus materias primas para mantenerse competitivo. Por lo tanto, en este trabajo se analizará la obtención del anhídrido maleico a partir de la reacción de oxidación parcial de butano. Utilizando el modelo del reactor de lecho empacado, el cual es que se ocupa actualmente en la industria, y el modelo del reactor de membrana catalítica, se analizarán las ventajas que presenta cada uno de ellos para este proceso.

Para la realización de este trabajo, se va a considerar un esquema de reacción simplificado (Sharma y col., 1991) y consistente con la literatura y trabajos anteriores.

El modelo consiste en un sistema triangular, donde la reacción deseada de butano a anhídrido maleico está en paralelo con la reacción de oxidación completa del butano, la cual no es deseada. La descomposición del AM hacia los productos de oxidación cierra la serie de reacciones.

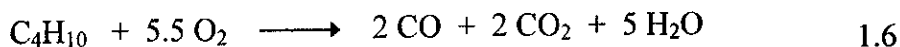
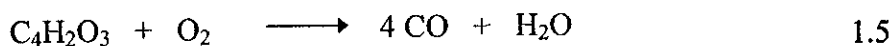
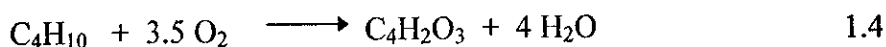


Las ecuaciones estequiométricas de las reacciones son las siguientes :



Los coeficientes estequiométricos n y p dependen del catalizador utilizado y son determinados por medio de mediciones cinéticas, basándose en las referencias se considerarán p=1 y n=5.5, con los cuales se puede observar la mayor concordancia entre los resultados y los datos experimentales (Sharma y col., 1991).

Por lo tanto las tres reacciones quedan de la siguiente manera :



1.4 Modelo Cinético para la oxidación parcial de butano a anhídrido maleico

A partir de el esquema de reacción triangular para la oxidación parcial del butano a anhídrido maleico, existen muchos trabajos en los que se presenta el modelo cinético para esta reacción.

Principalmente se han propuesto dos tipos de modelos para obtener las expresiones de rapidez de reacción que mejor representen los datos obtenidos experimentalmente. Investigadores como Buchanan y Sundaresan (1986) y Bej y Rao (1991) han propuesto modelos tipo Redox, y otros como Escardino y col. (1973), Wohlfahrt y Hofmann (1980), Centi y col. (1985), y Sharma y col. (1991) lo han hecho con modelos Langmuir-Hinshelwood.

Escardino y col. (1973) encontraron que a bajas presiones parciales de hidrocarburo, el comportamiento cinético de la oxidación de butano puede ser descrito por reacciones de pseudo-primer orden.

Wohlfahrt y Hofmann (1980) extendieron el rango de concentraciones de hidrocarburo y oxígeno de los estudios de Escardino y col. (1973), y encontraron que el n-butano se oxida de acuerdo a la siguiente ecuación de rapidez:

$$r_B = \frac{k p_B p_O^{0.285}}{1 + K p_B}$$

donde k es la constante de rapidez, K es la constante de adsorción y los subíndices B y O indican butano y oxígeno respectivamente.

Sin embargo, la temperaturas necesarias para obtener actividad catalítica tenían que ser muy elevadas (alrededor de 500 °C), además de que el rendimiento máximo obtenido era muy bajo (cerca del 20%). Por lo que para obtener datos más comparables con los de los procesos industriales los siguientes estudios de cinética fueron utilizando los nuevos catalizadores VPO, los cuales son más activos y selectivos. En el trabajo de Centi y col. (1985) se utilizó un reactor tubular de lecho empacado, con partículas catalíticas de forma y tamaño muy similar a las usadas en los reactores industriales. Y la ecuación propuesta por este último es:

$$r_B = \frac{k_1 K_B c_B c_O^\alpha}{1 + K_B c_B}$$

Como se puede observar en los trabajos de Wohlfahrt y Hofmann (1980), Centi y col. (1985), y Sharma y col. (1991), que se presenta más adelante, se proponen expresiones muy similares para la rapidez de reacción del butano a AM. En ellos se llega a una ecuación dependiente de la concentración de butano de la forma Langmuir-Hinshelwood. Las

diferencias en los modelos cinéticos de los diversos autores mencionados anteriormente se presentan en las ecuaciones de rapidez para las reacciones paralelas de oxidación total.

Haciendo una comparación más extensa en los dos trabajos más recientes, Centi y col. (1985) y Sharma y col. (1991), se observa que los dos autores trabajan los mismos rangos de operación, para la concentración de alimentación del butano y la temperatura. La concentración de butano en un rango de 1.8 a 3 % mol y la temperatura de 350° a 400 °C. Y también se observa que los resultados son comparables.

Por lo tanto la decisión que llevó a elegir la cinética del trabajo de Sharma y col. (1991), fué que en este último, a diferencia de el de Centi y col. (1985), se modela tanto la operación isotérmica como la no isotérmica.

Sharma y col. (1991) para el desarrollo de su modelo, se basa en datos cinéticos realizados en reactores catalíticos de lecho fluidizado, en los cuales se ha demostrado que estando arriba de un 15% de oxígeno en la alimentación, las rapidezces de reacción son independientes de la concentración de oxígeno para conversiones de butano de hasta un 70%.

También, en trabajos preliminares en reactores isotérmicos se ha encontrado que el término de adsorción del anhídrido maleico, es necesario para una mejor descripción de los perfiles de concentración en el reactor.

Las expresiones propuestas por Sharma y col. (1991), que mejor modelan el comportamiento del reactor son:

1.7	$r_1 = \frac{k_1 P_1^{\alpha_1}}{(1 + K_2 P_2)}$	Oxidación parcial de butano a AM Reacción Deseada
1.8	$r_2 = \frac{k_2 P_2}{(1 + K_2 P_2)^2}$	Oxidación total de AM a CO y CO ₂ Reacción de Descomposición
1.9	$r_3 = k_3 P_1^{\alpha_1}$	Oxidación total de butano a CO y CO ₂ Reacción de Oxidación Total

donde P indica presión parcial, los subíndices 1 y 2 corresponden al butano y el anhídrido maleico respectivamente, y los subíndices de r , $j= 1, 2$ y 3 indican el paso del esquema de reacción.

Los parámetros de las ecuaciones anteriores se presentan en la tabla 1.2, estos valores están en las unidades reportadas en el trabajo de Sharma y col. (1991).

Tabla 1.2 Parámetros para el modelo cinético Reactor Isotérmico (T = 673 K)		
$k_1 =$	0.96×10^{-6}	$\text{mol} / (\text{g}^* \text{s} * \text{atm}^{0.54})$
$k_2 =$	0.29×10^{-5}	$\text{mol} / (\text{g}^* \text{s} * \text{atm})$
$k_3 =$	0.15×10^{-6}	$\text{mol} / (\text{g}^* \text{s} * \text{atm}^{0.54})$
$K_2 =$	310	atm^{-1}
$\alpha_1 =$	$\alpha_3 =$	0.54

En la tabla 1.3 se presentan los parámetros en las unidades adecuadas para los balances de materia y energía del reactor que se presentarán más adelante. La densidad del catalizador se calculó a partir de volumen del reactor y el peso total de catalizador, reportado en el mismo trabajo.

Tabla 1.3 Parámetros para el modelo cinético Reactor Isotérmico (T = 673 K)		
$k_1 =$	1.704	$\text{mol} / (\text{m}^3 * \text{s} * \text{atm}^{0.54})$
$k_2 =$	5.1475	$\text{mol} / (\text{m}^3 * \text{s} * \text{atm})$
$k_3 =$	0.2662	$\text{mol} / (\text{m}^3 * \text{s} * \text{atm}^{0.54})$
$K_2 =$	310	atm^{-1}
$\rho_c =$	1.775×10^6	g / m^3
<i>Peso Cat.</i>	1800	g
ε	0.44	

Para el caso de la operación no isotérmica se necesitan las constantes de rapidez en función de la temperatura. La relación entre k y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius,

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad 1.10$$

donde A es el factor preexponencial y E es la energía de activación. En el trabajo de Sharma y col. (1991) las constantes de rapidez fueron reparametrizadas y se tienen de la siguiente forma:

$$k_{j,t} = k_{j,673} \exp\left[\frac{E_j}{673\mathfrak{R}}\left(1 - \frac{673}{T}\right)\right] \quad 1.11$$

donde $k_{j,673}$ es el valor de la constante de rapidez k_j a la temperatura de referencia de 673 K.

En la tabla 1.4 se presentan los valores reportados de las energías de activación para cada una de las reacciones.

Tabla 1.4 Parámetros para el modelo cinético		
Energías de Activación		
$E_1 = E_3$	93.1×10^3	J/mol
$E_2 =$	155×10^3	J/mol

CAPITULO 2. MODELO DEL REACTOR CATALÍTICO DE LECHO EMPACADO

2.1 Balance de Materia

2.1.1 Balance General de Materia

Para desarrollar un balance de materia, primero se tienen que definir las fronteras del sistema. El volumen que encierren dichas fronteras será conocido como el volumen del sistema. El balance de materia se debe hacer con respecto a una especie i en el volumen del sistema, donde la especie química i representa un reactivo o producto de particular interés. La deducción de las ecuaciones de balance de materia para el reactor de lecho empacado, presentada a continuación, esta basado en el desarrollo realizado por Scott, (1992).

El balance de materia para la especie i en cualquier instante en el tiempo t , esta dado por la siguiente ecuación :

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{entran al sistema} \\ \text{(mol/tiempo)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{reaccionan en el} \\ \text{sistema} \\ \text{(mol/tiempo)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{salen del sistema} \\ \text{(mol/tiempo)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que se} \\ \text{acumulan en el} \\ \text{sistema} \\ \text{(mol/tiempo)} \end{array} \right] \\
 & F_{i0} \quad + \quad G_i \quad - \quad F_i \quad = \quad \frac{d(n_i)}{dt} \quad 2.1
 \end{aligned}$$

donde n_i es igual al número de moles de la especie i en el sistema al tiempo t .

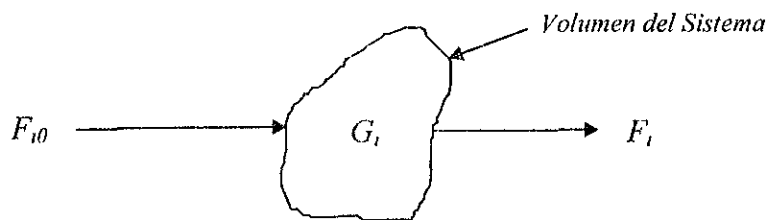


Figura 2.1 Esquema del sistema

Si todas las variables del sistema, por ejemplo temperatura, concentración de la especie química, son espacialmente uniformes en todo el volumen del sistema, la cantidad de la especie i que reacciona, es igual al producto del volumen del reactor, V , y la rapidez total de reacción para la especie i , R_i .

$$G_i = R_i \cdot V \quad 2.2$$

La velocidad de una reacción se define como el cambio del número de moles (debido a la reacción) de una especie i , por unidad de tiempo y unidad de volumen,

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_{ji}} \frac{dn_i}{dt} \quad 2.3$$

donde ν_{ji} es el coeficiente estequiométrico de la especie i para la reacción j .

Sí se considera densidad constante y el volumen del reactor no cambia con el tiempo, la velocidad de reacción también se puede expresar como

$$r_j = \frac{1}{\nu_{ji}} \frac{dC_i}{dt} \quad 2.4$$

Cuando se tiene un sistema de reacciones múltiples, se habla de una rapidez total de reacción para la especie i , que se define como la sumatoria de todas las ecuaciones de rapidez de las reacciones en donde aparece la especie i , multiplicadas por el coeficiente estequiométrico ν_{ji} . (Froment, 1990). Si la especie i aparece en q ecuaciones,

$$R_i = \sum_{j=1}^q \nu_{ji} r_j \quad 2.5$$

Ahora si la rapidez de reacción de la especie i varía con la posición en el sistema de volumen.

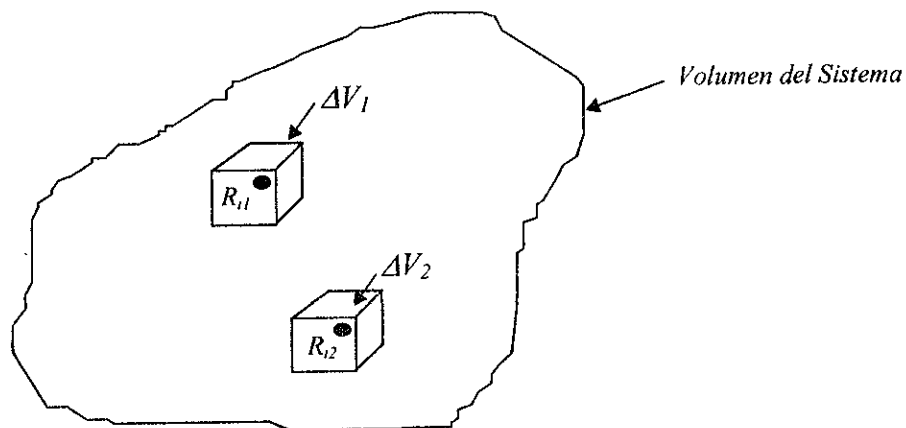


Figura 2.2 Esquema para un sistema en el cual la rapidez de reacción varía con la posición

Esto es que R_{i1} tiene un valor en el punto 1, el cual es rodeado por un pequeño volumen, ΔV_1 , en el cual la rapidez es uniforme. De igual manera, la rapidez de reacción tiene un valor R_{i2} en el punto 2 y esta asociada a un volumen ΔV_2 (figura 2.2). El término de reacción para el punto 1 es

$$\Delta G_{r1} = R_{i1} \cdot \Delta V_1 \quad 2.6$$

Una expresión similar puede ser escrita para el punto 2 y para los otros subvolúmenes del sistema, ΔV_k . La rapidez total de reacción en el sistema es igual a la suma de todas las rapidezces de reacción en cada uno de los subvolúmenes. Si el sistema estuviera dividido en un total de M subvolúmenes, la rapidez total sería

$$G_r = \sum_{k=1}^M \Delta G_{rk} = \sum_{k=1}^M R_{ik} \Delta V_k \quad 2.7$$

Tomando como límites, $M \rightarrow \infty$ y $\Delta V \rightarrow 0$, y usando la definición de la integral, se puede reescribir la ecuación como

$$G_r = \int^V R_i dV \quad 2.8$$

En esta ecuación se observa que R_i es función indirecta de la posición, debido a que las propiedades de los reactivos pueden tener diferentes valores en distintas posiciones del reactor.

Sustituyendo la ecuación 2.8 en la 2.1,

$$\boxed{F_{i0} - F_i + \int^V R_i dV = \frac{d(n_i)}{dt}} \quad 2.9$$

Esta es la ecuación básica para la ingeniería de reactores. A partir de esta ecuación de balance de materia, se puede desarrollar la ecuación para diseñar los diversos tipos de reactores industriales: intermitente (batch), semi-continuo y de flujo continuo. Dentro de los reactores de flujo continuo tenemos a los de tanque continuo agitado, los tubulares y los de lecho empacado.

2.1.2 Reactores Tubulares

La ecuación de balance de materia para los reactores tubulares y empacados son muy parecidas, ya que los dos consisten en un tubo cilíndrico normalmente operados a estado estacionario. Por lo tanto, la deducción de ambos reactores puede hacerse casi de la misma manera, así que primero se desarrollarán el balance para el reactor tubular, y en base a él se obtendrá el del reactor empacado.

Para los propósitos de este trabajo, la primera consideración es un flujo tapón, es decir que no hay una variación de la concentración con respecto al radio. En este tipo de reactores, los reactivos son continuamente consumidos a lo largo del reactor, por lo tanto, la concentración irá variando en la dirección axial del reactor. En consecuencia, la rapidez de reacción, que es una función de la concentración, también variará axialmente.

Para desarrollar la ecuación de diseño del reactor tubular a partir del balance de masa generalizado (ecuación 2.9), se “dividirá” el reactor en un número de subvolúmenes, de tal manera que cada subvolumen sea ΔV , como se muestra en la figura 2.3.

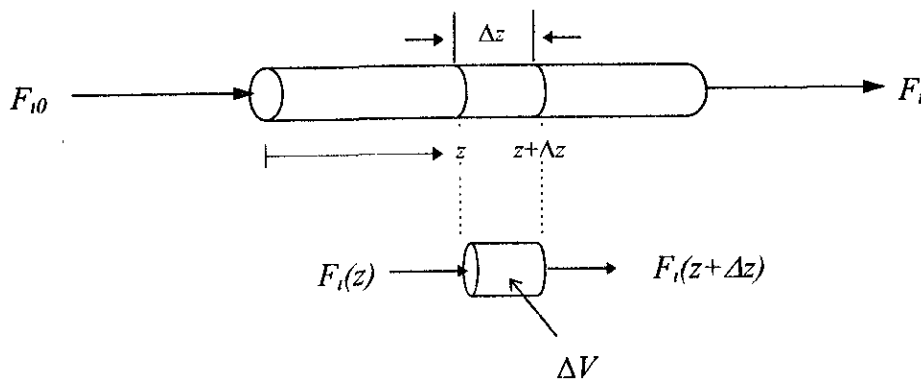


Figura 2.3 Reactor tubular

Este subvolumen ΔV se puede considerar como un pequeñísimo tanque agitado, es decir, que la concentración va a ser la misma en cualquier parte del volumen ΔV , por lo tanto la rapidez de reacción va a ser constante en este volumen. Entonces integrando el término de reacción de la ecuación de balance de materia 2.9, queda

$$\int_{\Delta V} R_i dV = R_i \Delta V \quad 2.10$$

Ahora, en el subvolumen ΔV que se encuentra a una distancia z de la entrada del reactor, $F_i(z)$ representa el flujo molar de la especie i en z que entra al volumen ΔV , y $F_i(z+\Delta z)$ el flujo molar de la especie i en el punto $(z+\Delta z)$ que sale del volumen.

Y recordando que el reactor opera a estado estacionario, es decir

$$\frac{d(n_i)}{dt} = 0$$

Entonces la ecuación del balance de materia para el volumen ΔV queda,

$$F_i(z) - F_i(z + \Delta z) + R_i \Delta V = 0 \quad 2.11$$

en esta expresión R_i es una función indirecta de z , ya que R_i es una función de la concentración de reactivos, la cuál, a su vez, es función de la posición z a lo largo del reactor.

El volumen ΔV es el producto del área transversal Ω del reactor (la cuál es constante a lo largo de todo el reactor) y la longitud Δz .

$$\Delta V = \Omega \cdot \Delta z$$

Si se substituye en la ecuación 2.11 y dividiendo entre Δz , se obtiene

$$-\left[\frac{F_i(z + \Delta z) - F_i(z)}{\Delta z} \right] = -\Omega \cdot R_i \quad 2.12$$

Así que, tomando el límite cuando Δz tiende a cero y dividiendo la ecuación entre -1 , se tiene

$$\frac{dF_i}{dz} = \Omega \cdot R_i \quad 2.13$$

Para expresar de nuevo la ecuación en términos del volumen del reactor, se substituye por $dV = \Omega dz$, a fin de obtener una de las formas de la ecuación de diseño de un reactor tubular:

$$\boxed{\frac{dF_i}{dV} = R_i} \quad 2.14$$

y con base en esta misma se obtendrá la del reactor empacado.

2.1.3 Reactor Catalítico Heterogéneo de lecho fijo (Reactor Empacado)

La principal diferencia entre el reactor de lecho empacado y el reactor tubular radica en que en el primero se lleva a cabo una reacción heterogénea (fluido-sólido), y en el tubular la reacción es homogénea (una sola fase).

En las reacciones heterogéneas gas-sólido, una reacción en fase gaseosa es promovida por un catalizador sólido, por lo que generalmente las velocidades de reacción para este tipo de casos, están expresadas por unidad de masa de catalizador W , en vez del volumen del Reactor V .

$$r_j = \frac{\text{mol}}{\text{tiempo} * \text{masa de catalizador}}$$

En la figura 2.4 se puede observar que el reactor empacado es, en realidad, un reactor tubular en donde el volumen del cilindro esta ocupado por una cama catalítica.

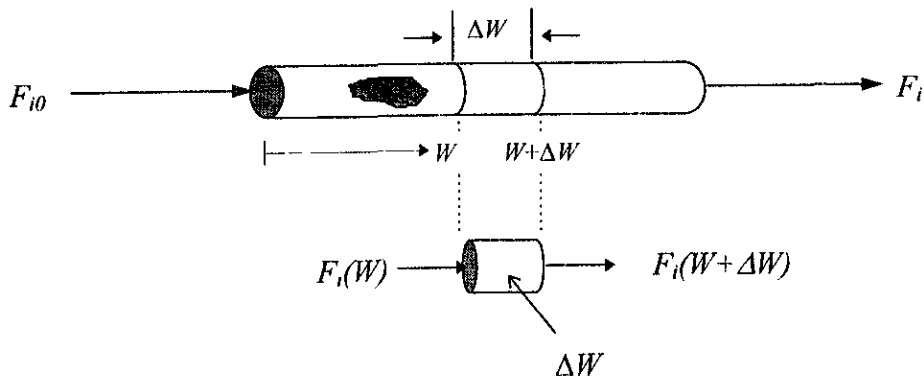


Figura 2.4 Reactor de lecho empacado

De manera que la deducción del balance de materia para el reactor empacado es análoga a la que se realiza para el reactor tubular. Se divide el reactor y se hace el balance en un elemento diferencial, pero a diferencia con el reactor tubular no es en base al volumen del reactor, sino a la masa de catalizador.

El balance general de materia para la especie i para el reactor empacado, en estado estacionario es:

$$F_i(W) - F_i(W+\Delta W) + R_i \Delta W = 0 \quad 2.15$$

$$[\text{entrada}] - [\text{salida}] + [\text{reacción}] = [\text{acumulación}]$$

Después de dividir por ΔW , y tomando el límite cuando $\Delta W \rightarrow 0$

$$\frac{dF_i}{dW} = R_i \quad 2.16$$

Se puede observar que la ecuación es de la misma forma que la ecuación 2.14.

También se puede expresar la ecuación anterior en términos del volumen del reactor. El volumen del reactor y la masa de catalizador están relacionadas por la siguiente ecuación

$$W = V_{\text{empacado}} * \rho_c = (1 - \varepsilon)V * \rho_c \quad 2.17$$

donde ε es la fracción de espacios vacíos o porosidad.

La porosidad se define como

$$\varepsilon = \frac{\text{volumen de espacios vacíos}}{\text{volumen total de la cama catalítica}} \quad 2.18$$

Por lo tanto, $(1 - \varepsilon)$ es la fracción de espacios ocupados

$$1 - \varepsilon = \frac{\text{volumen de sólido}}{\text{volumen total de la cama catalítica}} \quad 2.19$$

De manera que dW es igual a

$$dW = (1 - \varepsilon)\rho_c \cdot dV \quad 2.20$$

Y substituyendo esta última ecuación en 2.16,

$$\frac{dF_i}{dV} = (1 - \varepsilon)\rho_c \cdot R_i \quad 2.21$$

La densidad de catalizador, ρ_c , se puede incluir en R_i , multiplicándolo previamente por la constante de rapidez. Cambiando así las unidades de la misma (Tabla 1.3), y obteniendo R_i en términos de volumen.

Entonces la ecuación queda

$$\boxed{\frac{dF_i}{dV} = (1 - \varepsilon)R_i} \quad 2.22$$

Esta es la ecuación de balance de materia que se utilizará para plantear el modelo del reactor catalítico heterogéneo de lecho fijo para la obtención del anhídrido maleico.

2.1.4 Modelo del Reactor Catalítico de lecho empacado para la obtención de Anhídrido Maleico a partir de Butano Operación Isotérmica

La descripción de todos los fenómenos físicos y químicos que se presentan en un reactor de lecho empacado para la obtención de anhídrido maleico, resulta en un modelo matemático demasiado complejo para su resolución o a veces hasta irresoluble. Por lo que debemos plantear un modelo balanceado entre la complejidad y una excesiva simplificación, que nos permita predecir adecuadamente el comportamiento del reactor. Así, primero se trabajará con un reactor que opera isotérmicamente, ya que el modelo resulta más sencillo. La operación isotérmica, implica que a todo lo largo del reactor la temperatura se mantiene constante e igual a la del flujo de entrada.

De tal manera que no es necesario plantear el balance de energía para describir el comportamiento de un reactor isotérmico. En este caso el balance de energía sirve para obtener la cantidad de energía que se necesitará suministrar o retirar, para mantener constante la temperatura en el reactor. Como en la obtención de anhídrido maleico, todas las reacciones que ocurren son exotérmicas, se necesita retirar el calor. Industrialmente esto se lleva a cabo por medio de un baño de sales.

Para desarrollar el modelo del reactor isotérmico solo es necesario basarse en los balances de materia para reactores empacados (2.22) que se dedujeron anteriormente.

Como se puede observar en la sección 1.3, la obtención del AM a partir de butano implica un esquema triangular, entonces substituyendo en la ecuación anterior la definición de la rapidez total de reacción, ecuación 2.5, se obtiene

$$\frac{dF_i}{dV} = (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^3 v_{ij} \cdot r_j \quad 2.23$$

El coeficiente estequiométrico, v_{ij} , será de signo negativo si la especie i es un reactivo y positivo si se trata de un producto.

Recordando que el flujo molar es igual al flujo volumétrico por la concentración, es decir

$$F_i = Q \cdot C_i$$

En este caso se va a considerar el flujo volumétrico constante, debido a que el rango de la concentración de reactivo limitante (butano 1.82-2.7 % mol) con la que se trabaja es muy pequeña. Por lo tanto, las variaciones que se producirán en el valor del flujo volumétrico a medida que va llevando a cabo la reacción, pueden ser despreciables.

Si el volumen es igual a

$$V = \Omega \cdot z$$

substituyendo las dos ecuaciones anteriores en la de balance de materia, ecuación 2.23, ésta queda de la siguiente forma

$$\frac{dC_i}{dz} = \frac{\Omega \cdot (1 - \varepsilon)}{Q} \sum_{j=1}^3 v_{j,i} \cdot r_j \quad 2.24$$

Tomando en cuenta que el sistema es gaseoso, y que las ecuaciones de rapidez de reacción están expresadas en función de las presiones parciales de las especies químicas (1.7 a la 1.9), es conveniente poner los balances de materia en términos de las mismas variables. Así que utilizando la consideración de gas ideal se substituye la concentración de la especie i por

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{\mathfrak{R}T} \quad 2.25$$

y se substituye en la ecuación 2.24

$$\boxed{\frac{dP_i}{dz} = \frac{\Omega(1 - \varepsilon)\mathfrak{R}T}{Q} \sum_{j=1}^3 v_{j,i} \cdot r_j} \quad 2.26$$

Esta es la ecuación general de balance de materia para la especie i que se utilizará para resolver el reactor catalítico de lecho fijo para la obtención de anhídrido maleico.

Como se presentó anteriormente en la sección 1.4, las ecuaciones de rapidez de reacción están en función de las presiones parciales tanto del butano (reactivo), como del AM (producto). Por lo tanto, se necesita plantear, al menos dos balances de materia, uno para ir calculando la presión parcial del butano en cada punto del reactor, y otro para el perfil del AM. Pero también se considera importante obtener los perfiles para el CO y el CO₂, porque son útiles para evaluar ciertas variables en el reactor, como la selectividad. Así es como se obtiene un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales de la forma de la ecuación 2.26 para modelar el reactor en cuestión.

Desarrollando la ecuación 2.26, el sistema a resolver es el siguiente :

$$\frac{dP_1}{dz} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\mathcal{R}T}{Q}[-r_1 - r_3] \quad 2.27$$

$$\frac{dP_2}{dz} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\mathcal{R}T}{Q}[r_1 - r_2] \quad 2.28$$

$$\frac{dP_3}{dz} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\mathcal{R}T}{Q}[2r_3] \quad 2.29$$

$$\frac{dP_4}{dz} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\mathcal{R}T}{Q}[4r_2 + 2r_3] \quad 2.30$$

y las condiciones iniciales son :

$$\text{en } z=0 \quad P_1(0) = P_{1,0} \quad 2.27a$$

$$P_2(0) = P_{2,0} \quad 2.28a$$

$$P_3(0) = P_{3,0} \quad 2.29a$$

$$P_4(0) = P_{4,0} \quad 2.30a$$

donde los subíndices $i = 1,2,3,4$ indican butano, anhídrido maleico, dióxido de carbono y monóxido de carbono, respectivamente. Los coeficientes estequiométricos, ν_{ji} , corresponden a los mostrados en la reacciones presentadas en la sección 1.3.

Como se puede observar las ecuaciones de sistema anterior, son ecuaciones diferenciales de primer orden, y contando con los datos de entrada al reactor (Sharma y col., 1991), se tiene un problema de valor inicial. Uno de los métodos más precisos para resolver este tipo de problemas, es el de Runge-Kutta de cuarto orden, de tal manera que será el que se utilice para resolver el modelo del reactor empacado. Este método se describe en la Apéndice A.

Las ecuaciones diferenciales fueron adimensionalizadas empleando las variables adimensionales que se encuentran resumidas en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Variables Adimensionales Reactor de Lecho Empacado	
$\zeta = \frac{z}{L}$	Longitud adimensional
$p_i = \frac{P_i}{P_T}$	Presión parcial adimensional de la especie i
$\varphi_i = \frac{p_i}{p_{1,0}}$	Presión parcial acotada de la especie i

Las ecuaciones de rapidez de reacción quedan de la siguiente forma, y se distinguirán de las anteriores con un apóstrofe.

$$r_1' = \frac{k_1 (P_T p_{1,0})^\alpha \varphi_1^\alpha}{(1 + K_2 P_T p_{1,0} \varphi_2)} \quad 2.31$$

$$r_2' = \frac{k_2 (P_T p_{1,0}) \varphi_2}{(1 + K_2 P_T p_{1,0} \varphi_2)^2} \quad 2.32$$

$$r_3' = k_3 (P_T p_{1,0})^\alpha \varphi_1^\alpha \quad 2.33$$

Por lo tanto, el sistema a resolver en funciones de las variables adimensionales queda,

$$\frac{d\varphi_1}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\Re TL}{QP_T p_{1,0}} [-r_1' - r_3'] \quad 2.34$$

$$\frac{d\varphi_2}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\Re TL}{QP_T p_{1,0}} [r_1' - r_2'] \quad 2.35$$

$$\frac{d\varphi_3}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\Re TL}{QP_T p_{1,0}} [2r_3'] \quad 2.36$$

$$\frac{d\varphi_4}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\Re TL}{QP_T p_{1,0}} [4r_2' + r_3'] \quad 2.37$$

y las condiciones iniciales son:

$$\text{en } \zeta = 0 \quad \varphi_1(0) = \varphi_{1,0} \quad 2.34a$$

$$\varphi_2(0) = \varphi_{2,0} \quad 2.35a$$

$$\varphi_3(0) = \varphi_{3,0} \quad 2.36a$$

$$\varphi_4(0) = \varphi_{4,0} \quad 2.37a$$

2.2 Balance de Energía

2.2.1 Balance General de Energía

Para el diseño de reactores no isotérmicos se requiere la resolución simultánea del balance de energía con las ecuaciones de conservación de masa, desarrolladas anteriormente. La deducción del Balance de Energía para el reactor de lecho empacado está basada en Scott, 1992.

Al igual que en el caso del balance de materia, se puede escribir un enunciado similar para la conservación de la energía :

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{Energía de la} \\ \text{corriente de} \\ \text{entrada} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Flujo de calor al} \\ \text{sistema de los} \\ \text{alrededores} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Trabajo realizado} \\ \text{por el sistema en} \\ \text{los alrededores} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Energía de la} \\ \text{corriente de} \\ \text{salida} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{Energía en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right] \\
 \\
 & F_{ent}E_{ent} + q - W_s^* - F_{sal}E_{sal} = \frac{dE}{dt} \quad 2.38
 \end{aligned}$$

Este es el enunciado de la primera ley de la termodinámica aplicado a sistemas abiertos (Figura 2.5).

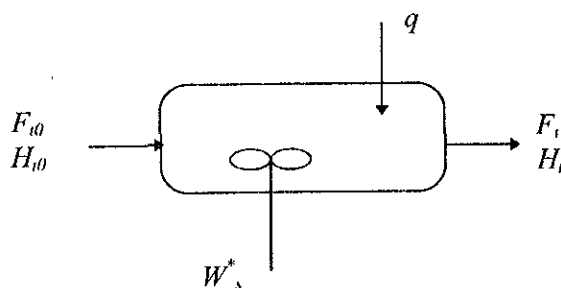


Figura 2.5 Balance de Energía en un sistema abierto

De manera que la ecuación para el balance general de energía para un sistema de p especies, cada una entrando y saliendo del sistema a su respectivo flujo molar F_i (mol/tiempo) y sus respectivas energías E_i ($\text{joules/mol de } i$) es

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{sM} = q - W_s^* + \sum_{i=1}^p E_i F_i \Big|_{ent} - \sum_{i=1}^p E_i F_i \Big|_{sal} \quad 2.39$$

Expresando la ecuación en términos de entalpía y considerando estado estacionario, el balance de energía se puede escribir como :

$$q - W_s^* + \sum_{i=1}^p F_{i,0} (H_{i,0} - H_i) - \Delta H_r rV = 0 \quad 2.40$$

La entalpía de la especie i a la temperatura T en términos de la entalpía de formación es

$$H_i = H_i^o(T_R) + \int_{T_R}^T C_{p,i} dT \quad 2.41$$

donde $C_{p,i}$ es el calor específico de la especie i .

De manera que la diferencia en la entalpía ($H_i - H_{i,0}$) por el cambio de la temperatura de entrada al sistema $T_{i,0}$ a la temperatura T , sin que exista un cambio de fase, es

$$H_i - H_{i,0} = \int_{T_{i,0}}^T C_{p,i} dT \quad 2.42$$

Para el caso en que el calor específico no depende fuertemente de la temperatura, se puede calcular un calor específico medio, $\hat{C}_{p,i}$, y considerarlo independiente de la temperatura, entonces la expresión anterior se puede escribir como

$$H_i - H_{i,0} = \hat{C}_{p,i} (T - T_{i,0}) \quad 2.43$$

Substituyendo en la ecuación 2.39, se tiene la ecuación general de balance de energía para estado estacionario

$$\boxed{q - W_s^* - \sum_{i=1}^p F_{i,0} \hat{C}_{p,i} (T - T_{i,0}) - \Delta H_r rV = 0} \quad 2.44$$

2.2.2 Reactor Catalítico Heterogéneo de Lecho Fijo (Reactor Empacado)

La consideración de flujo tapón en el reactor implica que no existe variación radial. Si se considera uniforme la concentración en una sección perpendicular al flujo, es natural

que la temperatura también sea uniforme en la misma sección. Por lo tanto, la temperatura solo variará axialmente.

También, como se mencionó anteriormente, este tipo de reactores operan, generalmente, en estado estacionario, por lo que se aplicará la ecuación 2.44 sobre un elemento diferencial de masa de catalizador para obtener el balance de energía.

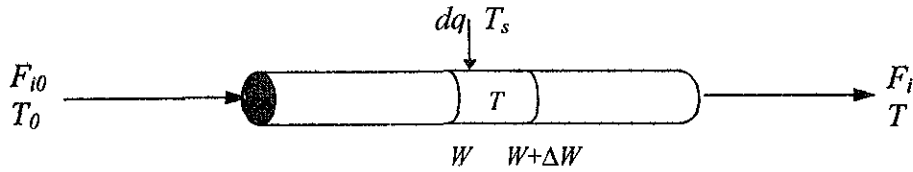


Figura 2.6 Reactor Empacado con transferencia de calor

Aplicando la ecuación 2.44 sobre un elemento diferencial de masa de catalizador, y considerando estado estacionario y al trabajo W_s^* , despreciable, el balance de energía se puede escribir como

$$dq - \left(\sum_{i=1}^p F_{i0} \hat{C}_{p_i} \right) dT - \Delta H_r r dW = 0 \quad 2.45$$

La velocidad de transferencia de calor puede expresarse en términos de un coeficiente global U_g y la temperatura del medio circundante, T_s ,

$$dq = U_g (T_s - T) dA \quad 2.46$$

donde dA es el área efectiva de transferencia de calor para el elemento diferencial.

Para expresar la ecuación 2.45 en términos del volumen del reactor, se substituyen las ecuaciones 2.46 y 2.20

$$U_g ((T_s - T) dA - \left(\sum_{i=1}^p F_{i0} \hat{C}_{p_i} \right) dT - \Delta H_r r (1 - \epsilon) dV = 0 \quad 2.47$$

Para el caso de un reactor cilíndrico y de área transversal constante, se tiene que

$$dV = \Omega dz = \frac{\pi D^2}{4} dz \quad y$$

$$dA = \pi D dz$$

Substituyendo estas últimas ecuaciones en 2.47, y reacomodando los términos

$$\boxed{\frac{\left(\sum_{i=1}^p F_{i0} \hat{C}_{P_i}\right)}{\Omega} \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_r) \cdot (1 - \varepsilon)r - \frac{4U_g}{D} (T_s - T)} \quad 2.48$$

Esta es la ecuación de balance de energía que se utilizará para plantear el modelo del reactor empacado para la obtención de anhídrido maleico a partir de butano.

2.2.3 Modelo del Reactor Catalítico de lecho empacado para la obtención de Anhídrido Maleico a partir de Butano Operación No Isotérmica - No Adiabática

Debido a que en la obtención de Anhídrido Maleico se llevan a cabo reacciones altamente exotérmicas resulta interesante analizar el reactor bajo condiciones no isotérmicas y no adiabáticas.

En seguida se desarrollará el balance de energía para este caso particular, basándose en la ecuación 2.47. Dicha ecuación se planteó para cuando se lleva a cabo una sola reacción, pero en la obtención de AM son tres reacciones, por lo tanto, la ecuación queda de la siguiente forma :

$$\frac{\left(\sum_{i=1}^p F_{i0} \hat{C}_{p,i} \right)}{\Omega} \frac{dT}{dz} = (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) r_j - \frac{4U_g}{D} (T - T_s) \quad 2.49$$

Expresando la ecuación anterior en términos del flujo total, F_{t0} , y del calor específico de la mezcla, \hat{C}_{p_m} , el balance de energía se puede escribir como :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Omega(1 - \varepsilon)}{F_{t0} \hat{C}_{p_m}} \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_i) r_i - \frac{4U_g \Omega}{F_{t0} \hat{C}_{p_m} D} (T - T_s) \quad 2.50$$

El C_p medio de la mezcla se puede considerar constante e igual a \hat{C}_{p_m} debido a que la concentración de los reactivos es tan pequeña que el cambio en el calor específico ocasionado por la reacción es despreciable.

Al igual que en el balance de materia, se puede substituir el flujo molar en términos del flujo volumétrico, pero debido a que la temperatura no es constante a lo largo del reactor, es más conveniente expresar la ecuación en términos de flujo másico, el cual no varía con la temperatura.

$$F_{t0} = \frac{G_{m0}}{MW} \quad 2.51$$

La variación del peso molecular de la mezcla, MW , a medida que se lleva a cabo la reacción se puede considerar despreciable.

Substituyendo la expresión anterior en el balance de energía la ecuación queda,

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)MW}{G_{m0} \hat{C}_{p_m}} \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) r_j - \frac{4U_g \Omega MW}{G_{m0} \hat{C}_{p_m} D} (T - T_s) \quad 2.52$$

Expresando la ecuación 2.26 de balance de materia en términos del flujo másico

$$\frac{dP_i}{dz} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)\mathcal{R}T\rho}{G_{m0}} \sum_{j=1}^3 v_{j,i} r_j \quad 2.53$$

Considerando gas ideal, la densidad se puede substituir por

$$\rho = \frac{P_i MW}{\mathcal{R}T} \quad 2.54$$

Por lo tanto, la ecuación del balance de materia se puede escribir como

$$\frac{dP_i}{dz} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)P_i MW}{G_{m0}} \sum_{j=1}^3 v_{j,i} r_j \quad 2.55$$

Se puede observar que el balance de energía está acoplado con el de materia por el término de reacción, y como se mencionó anteriormente, se resuelven simultáneamente.

Utilizando las variables de la tabla 2.1 y substituyendo en los balances anteriores,

$$\frac{d\phi_i}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)MW \cdot L}{G_{m0} P_{1,0}} \sum_{j=1}^3 v_{j,i} r_j \quad 2.56$$

$$\frac{dT}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon) \cdot MW \cdot L}{G_{m0} \hat{C}_{p_m}} \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) r_j - \frac{4U_g \Omega MW \cdot L}{G_{m0} \hat{C}_{p_m} D} (T - T_s) \quad 2.57$$

Estas son las ecuaciones generales para el modelo del reactor empacado no isotérmico y no adiabático para la obtención de AM a partir de butano.

Los calores de reacción fueron calculados a la temperatura de referencia, $T_R=673\text{K}$, mediante la siguiente ecuación

$$\Delta H_j(T_R) = \sum_{i=1}^p \nu_{ji} \Delta H_i(T_R) \quad 2.58$$

donde $\Delta H_i(T_R)$ es el calor de formación de la especie i a la temperatura de 673 K. Los valores de ΔH se encuentran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Calores de Reacción		
$T_R = 673 \text{ K}$		
$\Delta H_1 =$	1.2606×10^6	J/mol
$\Delta H_2 =$	2.8817×10^5	J/mol
$\Delta H_3 =$	2.0640×10^6	J/mol

El cambio del ΔH de reacción con la temperatura se va a considerar despreciable en el rango de trabajo.

De modo que planteando los balances de materia, para butano, AM, CO_2 y CO , y el balance de energía, el sistema es el siguiente

$$\frac{d\phi_1}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)MW \cdot L}{G_{m0}P_{1,0}} [-r_1' - r_3'] \quad 2.59$$

$$\frac{d\phi_2}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)MW \cdot L}{G_{m0}P_{1,0}} [r_1' - r_2'] \quad 2.60$$

$$\frac{d\phi_3}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)MW \cdot L}{G_{m0}P_{1,0}} [2r_3'] \quad 2.61$$

$$\frac{d\phi_4}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)MW \cdot L}{G_{m0}P_{1,0}} [4r_2' + r_3'] \quad 2.62$$

$$\frac{dT}{d\zeta} = \frac{\Omega(1-\varepsilon)MW \cdot L}{G_{m0} \hat{C}_{p_m}} [(-\Delta H_1)r_1 + (-\Delta H_2)r_2 + (-\Delta H_3)r_3] - \frac{4U_g \Omega MW \cdot L}{G_{m0} \hat{C}_{p_m} D} (T - T_v) \quad 2.63$$

y las condiciones iniciales son:

en $\zeta = 0$

$$\varphi_1(0) = \varphi_{1,0}$$

2.59a

$$\varphi_2(0) = \varphi_{2,0}$$

2.60a

$$\varphi_3(0) = \varphi_{3,0}$$

2.61a

$$\varphi_4(0) = \varphi_{4,0}$$

2.62a

$$T(0) = T_0$$

2.63a

El sistema anterior es de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden con valores iniciales, de modo que se utilizará nuevamente el método de Runge-Kutta para su resolución.

CAPITULO 3. Modelo del Reactor de Membrana Catalítica

3.1 Balance General de Materia

De igual manera como se dedujo el balance de materia para el reactor de lecho empacado, el primer paso es plantear el balance, siendo congruente con la ley de la conservación de la materia, para la especie i en un elemento de volumen.

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{entran al sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{reaccionan en el} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{salen del sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que se} \\ \text{acumulan en el} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right]$$

En términos matemáticos la ecuación anterior no es otra cosa que la ecuación de continuidad, la cual se puede escribir para un elemento de volumen diferencial, en unidades molares, de la siguiente forma (Bird, y col. 1982) :

$$\nabla \cdot N_i + R_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad 3.1$$

El movimiento de un fluido a régimen turbulento, aún a través de tubos vacíos es rara vez ordenado y es difícil de describir. Aunque fuera conocido el verdadero patrón de flujo, la ecuación de continuidad sería irresoluble. Estos patrones de flujo y las consecuencias de mezclado que originan, son puntos difíciles en el diseño de los reactores químicos.

En los reactores de membrana que los mecanismos por los cuales la especie i puede entrar o salir del elemento de volumen son el flujo y la difusión molecular. Lo anterior se puede expresar matemáticamente por medio de la siguiente ecuación (Froment, y col., 1990.)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (u C_i) + \nabla \cdot J_i = R_i \quad 3.2$$

Donde el segundo término es la variación de la concentración de la especie i que resulta del movimiento global del fluido (término convectivo) , y el tercer término es la representación del flujo molar de difusión. El flujo difusivo, J_i , sigue “la primera ley de Fick de la difusión”(Bird, y col. 1982) :

$$J_i = -D_{AB} \nabla \cdot C_i \quad 3.3$$

Para el reactor de membrana catalítica se tiene una membrana microporosa de manera que la difusividad presente tiene un comportamiento tipo Knudsen, D_{iK}

Substituyendo la ecuación 3.3 en la ecuación de continuidad 3.2 obtenemos la forma

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (u C_i) = D_{iK} \nabla^2 \cdot C_i + R_i \quad 3.4$$

considerando la difusividad constante. A partir de ésta forma de la ecuación de continuidad, se obtendrán los balances para el reactor de membrana catalítica.

La siguiente figura 3.1 representa el esquema del reactor de membrana catalítica, el cual consiste en dos tubos concéntricos, por el lado de alimentación entra la misma mezcla de butano y aire que es alimentada en el reactor de lecho empacado, y por el lado permeable se alimenta gas inerte (nitrógeno), el cual es utilizado para arrastrar los productos y lo que no reaccione de los reactivos que pasen por la membrana.

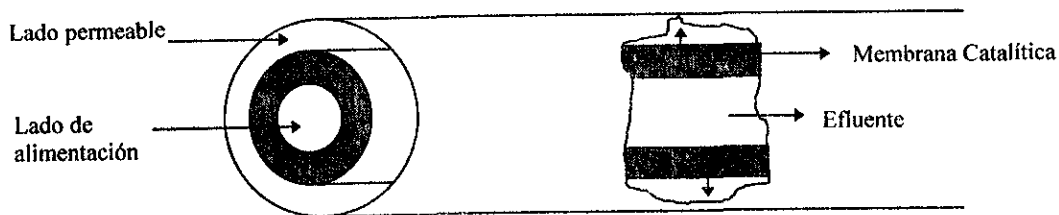


Figura 3.1 Reactor de Membrana Catalítica

Debido a la forma del problema es necesario plantear un balance local o en la membrana y uno global en cada uno de los lados de los tubos del reactor, lo que significa que se tiene que plantear un balance de materia en cada una de las partes del reactor arriba mencionadas.

En este trabajo sólo se analizará el reactor de membrana catalítica en operación isotérmica, por lo que sólo es necesario plantear los balances de materia para describir su comportamiento.

3.2 Modelo del Reactor de Membrana Catalítica para la obtención de Anhídrido Maleico

La primera consideración para el modelo es que se trabaja a condiciones de estado estacionario o régimen permanente, de manera que el término de la variación de la concentración con respecto al tiempo se elimina. También como se puede observar en la figura 3.1 el reactor es operado a cocorriente, y otra consideración básica es que se tiene flujo tapón, tanto en el lado de alimentación como en el lado permeable, lo anterior físicamente implica que todo el fluido se mueve paralelamente en una sola dirección y con la misma velocidad. En este caso el flujo es en dirección axial, es decir en la coordenada z , de modo que no se tienen ó se pueden considerar despreciables los movimientos radiales del fluido.

3.2.1 Modelo Global o en los tubos

Para el planteamiento de los balances se presenta la figura 3.2 para ilustrar mejor, la cual representa un elemento de volumen diferencial del reactor.

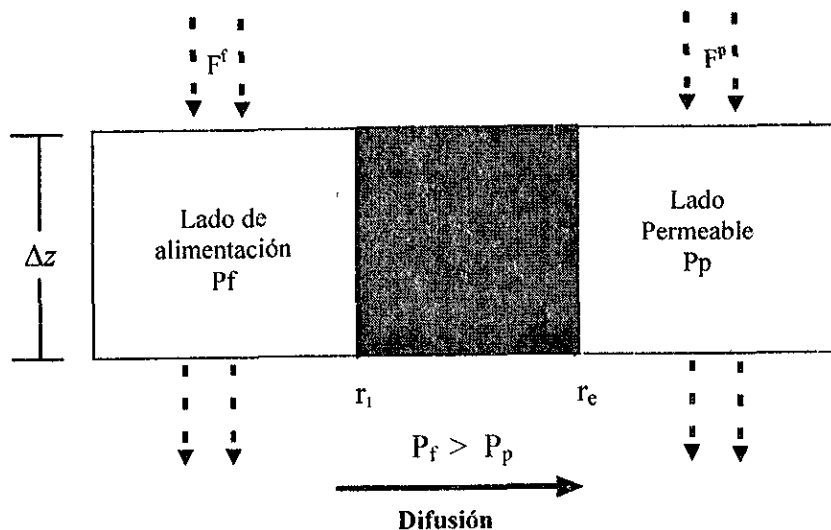


Figura 3.2 Esquema del Reactor de Membrana Catalítica

Al igual que en el diseño de un reactor tubular, el elemento diferencial de volumen se puede considerar como un pequeñísimo tanque agitado (Sun y col. 1990), lo cual implica que la concentración en cualquier punto del ΔV es la misma, por lo tanto la concentración

en los límites de la membrana, tanto en el lado de alimentación como en el permeable, es la misma que en el seno del fluido. Para poder realizar la simplificación anterior, se considerará que la resistencia a la transferencia de masa en los lados de los tubos es igual a cero, lo que se puede llevar a cabo debido a que este fenómeno es muy pequeño en comparación al que se presenta dentro de la membrana, por lo cual se puede despreciar.

Por otro lado se tiene que, como el nombre del reactor lo indica, es de membrana catalítica, de modo que las reacciones solo se llevan a cabo en ella y en los lados de los tubos no se presenta ninguna reacción, por lo tanto, en los balances globales el término de reacción es igual a cero. De manera que el balance de materia en el lado de los tubos se puede escribir de la siguiente forma (Sun y col. 1990) :

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{entran} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{salen} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{moles de } i \text{ que} \\ \text{se difunden a la} \\ \text{membrana} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{array} \right]$$

$$F_{iz} - F_{iz+\Delta z} = SJ_i$$

3.5

Dependiendo de el lado del reactor que se esté tratando, es el signo del término de las moles difundidas a través de la membrana, es decir, de el lado de alimentación las moles se difunden hacia la membrana, y para el lado permeable el flujo es de la membrana hacia el tubo, lo cual se representa en las siguientes ecuaciones.

El balance anterior se puede escribir como

Para el lado de alimentación

$$F_{iz}^f - F_{iz+\Delta z}^f = SJ_i \quad 3.6$$

Para el lado permeable

$$F_{iz}^p - F_{iz+\Delta z}^p = -SJ_i \quad 3.7$$

donde S es la superficie de transferencia de la membrana, y es igual al perímetro de la membrana por la longitud del reactor.

$$S = 2\pi r \Delta z \quad 3.8$$

Cabe mencionar que el valor de S es diferente para el balance en el lado de alimentación y en el permeable, debido a que se tiene un radio diferente, ya sea el interno, r_i , o el externo, r_e , dependiendo del caso.

Y como ya se mencionó, J_i es el flux de moles difundidas a través de la membrana, y es constante para cada punto a lo largo del reactor. Este flux esta dado por la diferencia de concentraciones existente en el límite de la membrana. Por lo que matemáticamente se representa como la ley de Fick valuada en los límites de r .

$$J_i = -\mathcal{D}_{iK} \left. \frac{dC_i}{dr} \right|_r \quad 3.9$$

Substituyendo las ecuaciones 3.8 y 3.9 en la ecuación 3.6 y 3.7 se obtiene el balance para la especie i de la forma, para el lado de alimentación

$$F_{iz}^J - F_{iz+\Delta z}^J = -2\pi\Delta z r_i \mathcal{D}_{iK} \left. \frac{dC_i}{dr} \right|_{r=r_i} \quad 3.10$$

y en el lado permeable

$$F_{iz}^P - F_{iz+\Delta z}^P = 2\pi\Delta z r_e \mathcal{D}_{iK} \left. \frac{dC_i}{dr} \right|_{r=r_e} \quad 3.11$$

Dividiendo las ecuaciones entre Δz y tomando el límite cuando Δz tiende a cero, se puede aplicar la definición de la derivada (2.13) y las ecuaciones quedan (Champagnie, y col. 1992)

$$\frac{dF_i^J}{dz} = 2\pi \mathcal{D}_{iK} \left(r \frac{dC_i}{dr} \right) \Big|_{r=r_i} \quad 3.12$$

$$\frac{dF_i^P}{dz} = -2\pi \mathcal{D}_{iK} \left(r \frac{dC_i}{dr} \right) \Big|_{r=r_e} \quad 3.13$$

Para resolver estas ecuaciones se necesita una condición inicial, es decir cuando $z=0$

$$F_i^J = F_{i0}^J \quad 3.12a$$

$$F_i^P = F_{i0}^P \quad 3.13a$$

Como el sistema se encuentra muy diluido, resulta más conveniente trabajar la ecuación con fracciones mol, además lo anterior permite considerar un flujo total constante a lo largo de todo el reactor.

$$F_i^r = x_i F^P \quad 3.14$$

$$F_i^p = y_i F^p \quad 3.15$$

siendo x_i la fracción mol de la especie i en el lado de alimentación y y_i la fracción en el lado permeable.

Y para el término difusivo, por el balance en la membrana, es mejor expresarlo en presiones parciales. De manera que la ecuación resultante es :

$$\left. \frac{dx_i}{dz} = \frac{2\pi \mathcal{D}_{iK}}{F^j \mathcal{R}T} \left(r \frac{dP_i}{dr} \right) \right|_{r=r_i} \quad 3.16$$

$$\left. \frac{dy_i}{dz} = \frac{2\pi \mathcal{D}_{iK}}{F^p \mathcal{R}T} \left(r \frac{dP_i}{dr} \right) \right|_{r=r_e} \quad 3.17$$

y las condiciones de frontera en $z = 0$

$$x_i = x_{i0} \quad 3.16a$$

$$y_i = y_{i0} \quad 3.17a$$

Para desarrollar el sistema de ecuaciones para el reactor se tomará la misma nomenclatura que en el modelo anterior donde $i = 1, 2, 3$ y 4 indican butano, anhídrido maleico, dióxido de carbono y monóxido de carbono, respectivamente. Y se desarrollaran ecuaciones para las especies que sean necesarias, ya sea por el cálculo de las demás ecuaciones o para el análisis paramétrico.

Como ya se mencionó al describir el problema el sentido del flujo por difusión es del lado de alimentación hacia el permeable, de modo que en el primero sólo se puede plantear el balance para el butano, debido a que no existe flujo de productos de la membrana hacia el lado de alimentación, esto por el gradiente de presiones que existe entre los lados. En cambio en el lado permeable si hay que plantear las cuatro ecuaciones. Por lo tanto el sistema a resolver es

en el lado de alimentación

$$\left. \frac{dx_1}{dz} = \frac{2\pi \mathcal{D}_{1K}}{F^j \mathcal{R}T} \left(r \frac{dP_1}{dr} \right) \right|_{r=r_i} \quad 3.18$$

en el lado permeable

$$\left. \frac{dy_1}{dz} = \frac{2\pi \mathcal{D}_{1K}}{F^p \mathcal{R}T} \left(r \frac{dP_1}{dr} \right) \right|_{r=r_e} \quad 3.19$$

$$\left. \frac{dy_2}{dz} = \frac{2\pi \mathcal{D}_{2K}}{F^p \mathcal{R}T} \left(r \frac{dP_2}{dr} \right) \right|_{r=r_e} \quad 3.20$$

$$\frac{dy_3}{dz} = \frac{2\pi D_{3K}}{F^p \mathcal{R}T} \left(r \frac{dP_3}{dr} \right) \Big|_{r=r_c} \quad 3.21$$

$$\frac{dy_4}{dz} = \frac{2\pi D_{4K}}{F^p \mathcal{R}T} \left(r \frac{dP_4}{dr} \right) \Big|_{r=r_c} \quad 3.22$$

y las condiciones iniciales son
en $z = 0$

$$x_1 = x_{10} \quad 3.18a$$

$$y_1 = y_{10} \quad 3.19a$$

$$y_2 = y_{20} \quad 3.20a$$

$$y_3 = y_{30} \quad 3.21a$$

$$y_4 = y_{40} \quad 3.22a$$

Como se recordará en el lado permeable se alimenta solo gas inerte, por lo que las condiciones iniciales son

$$y_{10} = y_{20} = y_{30} = y_{40} = 0 \quad 3.23$$

3.2.2 Modelo Local o en la Membrana

Para el desarrollo de la ecuación del balance en la membrana o local se plantea otro balance de materia como si fuera otra fase. La primera consideración es el operar a régimen permanente

Debido a que la membrana es un medio poroso en el cual el movimiento del fluido es controlado principalmente por el fenómeno difusivo, el fenómeno convectivo es despreciable. Y como ya se mencionó en esta región es en la que se presenta la reacción, de manera que el balance de materia se representa matemáticamente por la ecuación de continuidad escrita de la siguiente forma

$$\nabla \cdot J_i = R_i \quad 3.24$$

El término de R_i cuando se tiene un esquema de reacción complejo, como es el caso para la obtención de AM (sección 1.3), se substituye por la ecuación 2.5.

La difusión axial dentro de la membrana es despreciable en comparación con la difusión radial, por lo tanto la ecuación de continuidad se puede escribir en derivadas totales. Entonces desarrollando la ecuación en coordenadas cilíndricas y expresando la ecuación en presiones parciales se obtiene (Sun, y col. 1990 y Champagnie, y col. 1992)

$$\frac{-\mathcal{D}_{iK}}{\mathcal{RT}} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dP_i}{dr} \right) \right) = \sum_{j=1}^3 v_{j,r_j}(P_i) \quad 3.25$$

La ecuación anterior nos da una ecuación de segundo orden, en la cual el término de primer orden se puede despreciar, ya que su contribución es pequeña en comparación con la del segundo orden.

Realizando la simplificación anterior y acomodando la ecuación

$$\frac{d^2 P_i}{dr^2} = -\frac{\mathcal{RT}}{\mathcal{D}_{iK}} \sum_{j=1}^3 v_{j,r_j} \quad 3.26$$

La ecuación 3.26 es un problema de valores a la frontera y como es una ecuación de segundo orden se necesitan dos condiciones para resolverla. Las condiciones de frontera para la ecuación son en los límites de la membrana. Para el lado permeable es igual a la presión parcial de la especie i , y en el lado de alimentación también es igual a la presión parcial pero sólo para el caso del butano, para las otras especies como no existe un flujo hacia ese lado, la condición de frontera es que el flux sea igual a cero (Sun, y col. 1990 y Champagnie, y col. 1992). Lo anterior se puede escribir como

en $r = r_e$

$$P_i = y_i P_p \quad 3.27$$

y en $r = r_i$

$$P_i = x_i P_j \quad \text{cuando } i = 1 \quad 3.28$$

$$y \quad \left. \frac{dP_i}{dr} \right|_{r=r_i} = 0 \quad \text{cuando } i = 2,3, \text{ y } 4 \quad 3.29$$

El sistema a resolver dentro de la membrana es igual a cuatro ecuaciones diferenciales de segundo orden :

$$\frac{d^2 P_1}{dr^2} = \frac{\mathcal{RT}}{\mathcal{D}_{1K}} (r_1 + r_3) \quad 3.30$$

$$\frac{d^2 P_2}{dr^2} = \frac{\mathcal{RT}}{\mathcal{D}_{2K}} (-r_1 + r_2) \quad 3.31$$

$$\frac{d^2 P_3}{dr^2} = \frac{\mathcal{RT}}{\mathcal{D}_{3K}} (-2r_3) \quad 3.32$$

$$\frac{d^2 P_4}{dr^2} = \frac{\mathcal{RT}}{\mathcal{D}_{4K}} (-4r_2 - 2r_3) \quad 3.33$$

y sus las condiciones de frontera

en $r = r_i$

$$P_1 = x_1 P_f \quad 3.30a$$

$$\left. \frac{dP_2}{dr} \right|_{r=r_i} = 0 \quad 3.31a$$

$$\left. \frac{dP_3}{dr} \right|_{r=r_i} = 0 \quad 3.32a$$

$$\left. \frac{dP_4}{dr} \right|_{r=r_i} = 0 \quad 3.33a$$

y en $r = r_e$

$$P_1 = y_1 P_p \quad 3.30b$$

$$P_2 = y_2 P_p \quad 3.31b$$

$$P_3 = y_3 P_p \quad 3.32b$$

$$P_4 = y_4 P_p \quad 3.33b$$

Para el modelo del reactor de membrana catalítica se tienen sistemas de ecuaciones de primer orden, en el balance en los tubos, y de segundo orden, en los balances dentro de la membrana, por lo tanto, se necesita un método numérico para resolver ecuaciones de primer orden y otro para las de segundo.

Se puede observar que para resolver los balances en los lado de los tubos y obtener la variación de las concentraciones a lo largo del reactor, se necesita conocer las presiones parciales en los límites de la membrana para cada punto z , y para ello se tiene que resolver el perfil de presiones dentro de la misma pero para resolver las ecuaciones de balances en la membrana se necesitan conocer las condiciones en la frontera. De manera que los dos modelos, en los tubos y en la membrana, se tienen que resolver conjuntamente.

Para el sistema de ecuaciones de valor inicial se puede utilizar el método de Euler (apéndice A) y para el sistema de ecuaciones de valores a la frontera se utilizará el método de colocación ortogonal (apéndice A). Para el funcionamiento adecuado de dichos métodos numéricos, se necesita adimensionalizar las ecuaciones. En las tablas 3.1 y 3.2 se encuentran las variables adimensionales para cada uno de los balances

Tabla 3.1 Variables para Balances Globales	
$\zeta = \frac{z}{L}$	Longitud adimensional
$\chi_i = \frac{x_i}{x_{10}}$	Fracción mol acotada de el lado de alimentación
$\psi_i = \frac{y_i}{x_{10}}$	Fracción mol acotada de el lado permeable

Tabla 3.2 Variables para Balances Locales	
$\xi = \frac{\ln\left(\frac{r}{r_i}\right)}{\delta}$	Radio adimensional
$\delta = \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)$	relación entre radios, adimensional
$p_i = \frac{P_i}{P_f}$	Presión parcial adimensional
$\varphi_i = \frac{p_i}{p_{10}}$	Presión parcial adimensional y acotada
$P_r = \frac{P_p}{P_f}$	relación de presiones totales del lado permeable y de alimentación

Las ecuaciones de rapidez de reacción también deben estar expresadas en variables adimensionales, estas ecuaciones(2.31 a la 2.33) se distinguen con un apóstrofe, y son las mismas que las presentadas para el reactor de lecho empacado.

Substituyendo las variables adimensionales, a continuación se presentan en resumen los sistemas de ecuaciones a resolver.

Balance Global

Lado de alimentación

$$\frac{d\chi_1}{d\zeta} = 2\pi \frac{\mathcal{D}_{1K}}{\mathcal{R}T} \frac{P_f L}{F^l \delta} \left(\frac{d\varphi_1}{d\xi} \right) \Big|_{\xi=0} \quad 3.34$$

y la condición inicial

$$\text{en } \zeta = 0 \quad \chi_1 = \chi_{10} \quad 3.34a$$

Lado permeable

$$\frac{d\psi_1}{d\zeta} = -2\pi \frac{\mathcal{D}_{1K}}{\mathcal{R}T} \frac{P_f L}{F^p \delta} \left(\frac{d\varphi_1}{d\xi} \right) \Big|_{\xi=1} \quad 3.35$$

$$\frac{d\psi_2}{d\zeta} = -2\pi \frac{\mathcal{D}_{2K}}{\mathcal{R}T} \frac{P_f L}{F^p \delta} \left(\frac{d\varphi_2}{d\xi} \right) \Big|_{\xi=1} \quad 3.36$$

$$\frac{d\psi_3}{d\zeta} = -2\pi \frac{\mathcal{D}_{3K}}{\mathcal{R}T} \frac{P_f L}{F^p \delta} \left(\frac{d\varphi_3}{d\xi} \right) \Big|_{\xi=1} \quad 3.37$$

$$\frac{d\psi_4}{d\zeta} = -2\pi \frac{\mathcal{D}_{4K}}{\mathcal{R}T} \frac{P_f L}{F^p \delta} \left(\frac{d\varphi_4}{d\xi} \right) \Big|_{\xi=1} \quad 3.38$$

y las condiciones iniciales son

$$\text{en } \zeta = 0 \quad \psi_1 = \psi_{10} = 0 \quad 3.35a$$

$$\psi_2 = \psi_{20} = 0 \quad 3.36a$$

$$\psi_3 = \psi_{30} = 0 \quad 3.37a$$

$$\psi_4 = \psi_{40} = 0 \quad 3.38a$$

Balance Local

$$\frac{d^2 \varphi_1}{d\xi^2} = \frac{\Re T r_i^2 \delta^2}{\mathcal{D}_{1K} P_f p_{10}} \exp(2\xi\delta) [r_1 + r_3] \quad 3.39$$

$$\frac{d^2 \varphi_2}{d\xi^2} = \frac{\Re T r_i^2 \delta^2}{\mathcal{D}_{2K} P_f p_{10}} \exp(2\xi\delta) [-r_1 + r_2] \quad 3.40$$

$$\frac{d^2 \varphi_3}{d\xi^2} = \frac{\Re T r_i^2 \delta^2}{\mathcal{D}_{3K} P_f p_{10}} \exp(2\xi\delta) [-2r_3] \quad 3.41$$

$$\frac{d^2 \varphi_4}{d\xi^2} = \frac{\Re T r_i^2 \delta^2}{\mathcal{D}_{4K} P_f p_{10}} \exp(2\xi\delta) [-4r_2 - 2r_3] \quad 3.42$$

y las condiciones de frontera son

$$\text{en } \xi = 0 \quad \varphi_1 = \chi_1 \quad 3.39a$$

$$\varphi_2 = \frac{d\varphi_2}{d\xi} = 0 \quad 3.40a$$

$$\varphi_3 = \frac{d\varphi_3}{d\xi} = 0 \quad 3.41a$$

$$\varphi_4 = \frac{d\varphi_4}{d\xi} = 0 \quad 3.42a$$

$$\text{y en } \xi = 1 \quad \varphi_1 = \psi_1 P_r \quad 3.39b$$

$$\varphi_2 = \psi_2 P_r \quad 3.40b$$

$$\varphi_3 = \psi_3 P_r \quad 3.41b$$

$$\varphi_4 = \psi_4 P_r \quad 3.42b$$

CAPITULO 4. SIMULACION Y ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentarán los resultados de la simulación llevada a cabo para el reactor de lecho fijo, operación isotérmica y no isotérmica, y el reactor de membrana catalítica.

Como se puede observar en el capítulo 2 el modelo del reactor de lecho fijo consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden con condiciones iniciales, ecuaciones 2.36 a la 2.39a y de la 2.63 a la 2.67a para el caso no isotérmico, los cuales se pueden resolver por un método de Runge-Kutta. Una breve deducción y las fórmulas de este método se presentan en el apéndice A.

En la siguiente página se presenta el algoritmo de solución, en base a este algoritmo se desarrollaron dos programas en Fortran para realizar los cálculos, uno para el caso isotérmico y el otro para el no isotérmico. Ambos programas se encuentran en el apéndice.

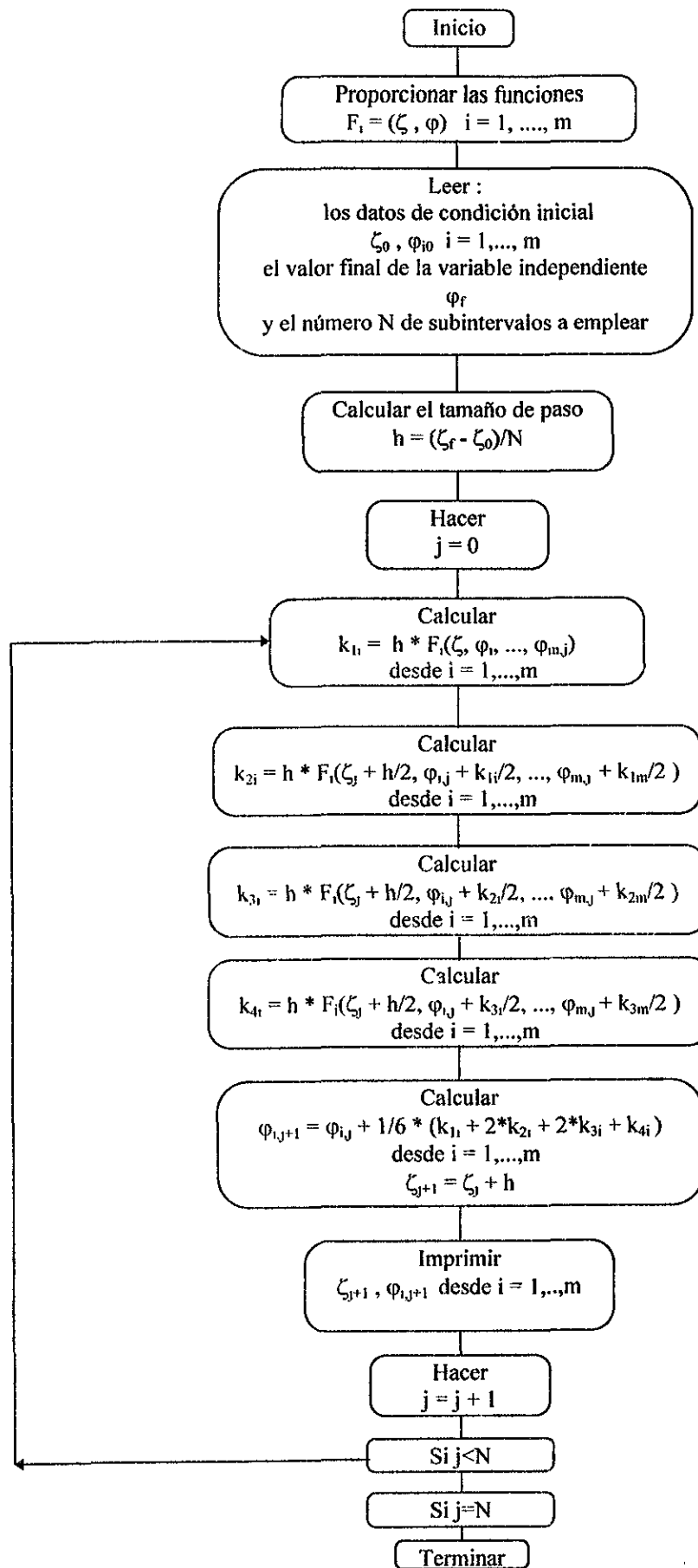
Para la realización de este trabajo las dimensiones del reactor se van a mantener constantes. En la tabla 4.1 se presentan los datos de las dimensiones a utilizar, basadas en la referencia Sharma y col. 1991.

Longitud	4 m
Diámetro Interior	0.024 m
Fracción de Espacios vacíos	0.44
Cantidad de Catalizador	1,800 g

Por lo anterior, el análisis paramétrico será sobre las siguientes variables de operación :

Para la operación Isotérmica :

- Concentración de butano en la alimentación
- Flujo de alimentación
- Presión Total
- Temperatura



y para la operación No Isotérmica :

- Concentración de butano en la alimentación
- Flujo de alimentación
- Presión Total
- Temperatura de Entrada
- Temperatura del Baño
- Coeficiente de Transferencia de Calor

Además de los perfiles de concentración, o presión parcial, a lo largo del reactor se pueden utilizar otras variables que ayudan a analizar los resultados obtenidos.

Estos parámetros son :

- Conversión, X
- Rendimiento, Y
- Selectividad, S

La conversión se obtiene con base en el reactivo limitante, que en este caso es el butano, y se define de la siguiente manera,

$$X = \frac{\text{moles de butano convertidas}}{\text{moles de butano alimentadas}} \quad 4.1$$

El rendimiento se definió en base al producto de mayor interés, el anhídrido maleico, AM.

$$Y = \frac{\text{moles de AM formadas}}{\text{moles de butano alimentadas}} \quad 4.2$$

La selectividad es una variable interesante a analizar debido a la forma del esquema de reacción (forma triangular), y se define como la razón entre el producto de interés, AM, y los secundarios, CO₂ y CO.

$$S = \frac{\text{Moles de AM formadas}}{\text{Moles de CO}_2 + \text{CO formadas}} \quad 4.3$$

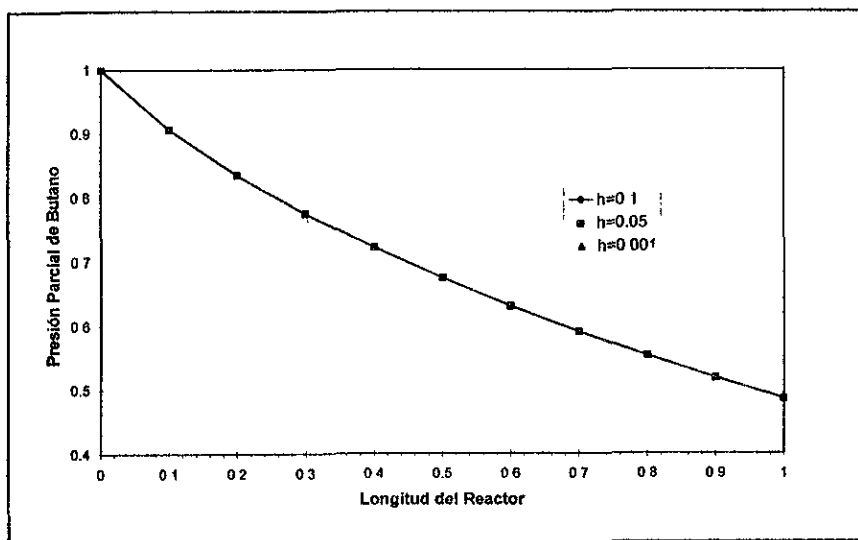
A partir del análisis de las variables de operación, y con la ayuda de las definiciones que se acaban de realizar, se deben de encontrar las mejores condiciones para el objetivo del trabajo.

4.1 Operación Isotérmica

Antes de analizar las variables del modelo del reactor, se analizará un parámetro importante del método numérico, el tamaño de paso, h .

Este tipo de métodos numéricos son más precisos a medida que el tamaño de paso se hace más pequeño; de modo que se probaron valores de h , $h = 0.1, 0.05$ y 0.01 , para determinar el tamaño de paso más apropiado para realizar la simulación.

En la gráfica 4.1 se muestra el perfil de concentración de butano a lo largo del reactor para la operación isotérmica, para cada uno de los tamaños de paso arriba mencionados, obviamente todas las otras variables del modelo se mantuvieron constantes.



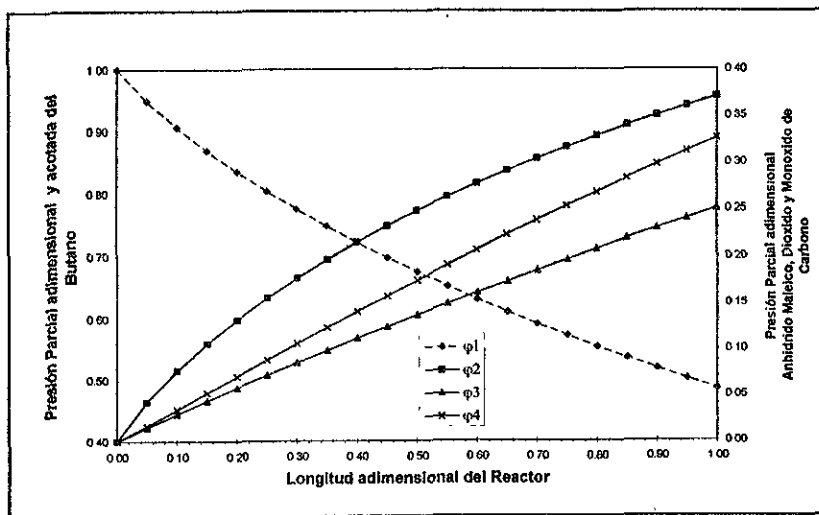
Gráfica 4.1 Perfiles de butano a lo largo del reactor para diferentes tamaños de paso en el método numérico. $F=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr. $T=673$ K, $P=1$ atm. $x=0.0182$

Se puede observar que las curvas están una encima de la otra, la diferencia de los valores entre un tamaño de paso y otro se presenta hasta la quinta cifra decimal. Ya que no se presenta un error apreciable en los resultados debido al tamaño de paso, el valor que se eligió para realizar la simulación del reactor empacado bajo condiciones isotérmicas (para el caso no isotérmico es diferente) es el de $h = 0.05$, puesto que con este tamaño de paso se consideró que el número de puntos o subintervalos calculados, 20, resulta adecuado para el análisis de los resultados y la construcción de gráficas.

Antes de presentar el análisis de cada una de las variables de operación, se analizará primero el comportamiento general de los perfiles de concentración que se obtuvieron para la operación isotérmica del reactor empacado.

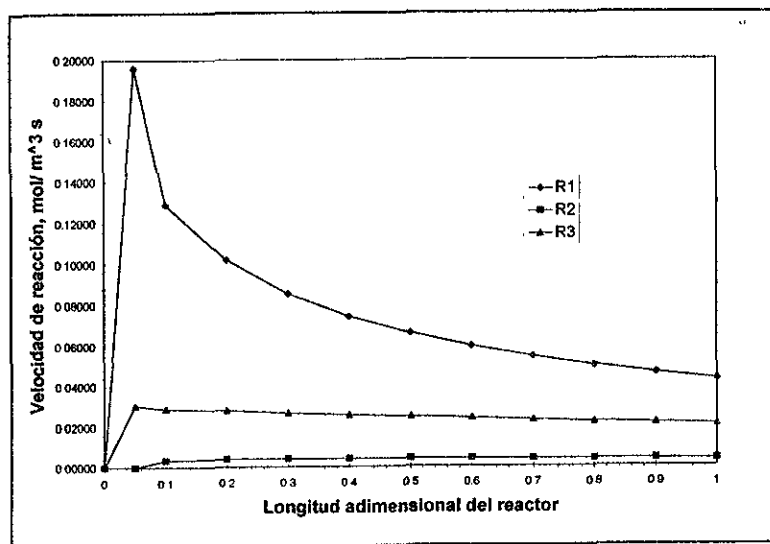
En la sección 1.3 se observa que el esquema de reacción es triangular, por lo cual el anhídrido maleico es el producto intermedio de dos reacciones consecutivas., de manera

que se podría esperar un máximo en el perfil de concentraciones del AM. En la gráfica 4.2 se presentan los perfiles de concentraciones para el butano, AM, CO₂ y CO, se observa que la concentración del butano disminuye a lo largo del reactor, mientras que la concentración de los productos, AM, CO₂ y CO, aumentan. Pero en el perfil del anhídrido maleico no se presenta un máximo.



Gráfica 4.2 Perfiles de butano, AM, CO₂ y CO a lo largo del reactor. $F=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr, $T=673$ K, $P=1$ atm, $x=0.0182$

Al analizar los perfiles de las velocidades de reacción a lo largo del reactor, gráfica 4.3, se observa que la rapidez de la reacción 2, r_2 , es alrededor de 35 veces más pequeña que la rapidez de la reacción 1, r_1 , y 10 veces más lenta que r_3 . Por lo tanto, la reacción de descomposición del anhídrido maleico se puede considerar despreciable en comparación de las otras dos reacciones, y no se observa un máximo en el perfil del AM.



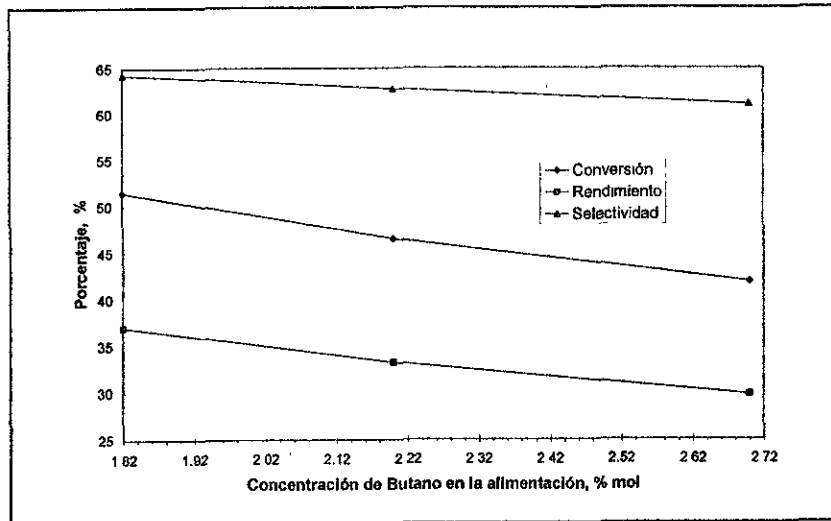
Gráfica 4.3 Perfiles de velocidades de reacción a lo largo del reactor. $F=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr, $T=673$ K, $P=1$ atm, $x=0.0182$

En la gráfica 4.3 se observa que la rapidez de descomposición del maleico, r_2 , se mantiene prácticamente constante (0.0035 - 0.004 mol / m³ s). Lo anterior es debido a la adsorción del anhídrido maleico en el catalizador, al aumentar la concentración de anhídrido maleico la cantidad que se adsorbe en el catalizador es mayor, y estando adsorbido no puede reaccionar y descomponerse en CO. Lo anterior se puede observar por la forma de la ecuación de rapidez (1.8).

4.1.1 Concentración de Butano en la alimentación

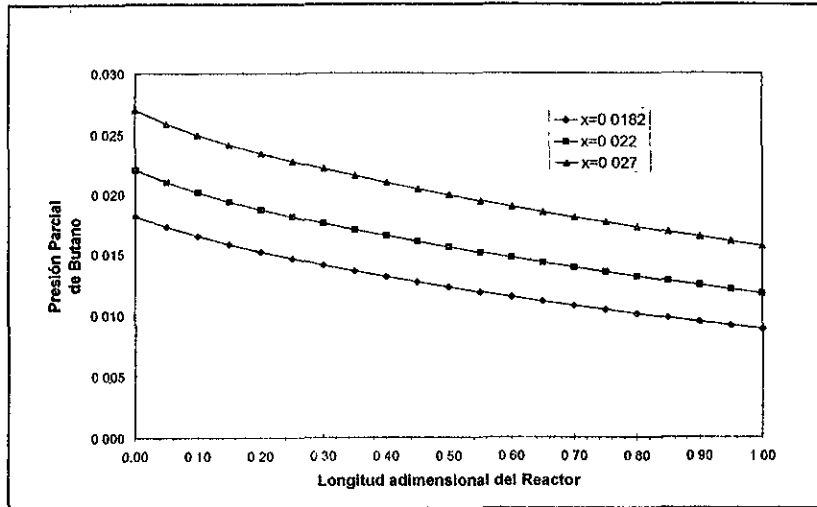
El rango de la concentración de butano es pequeño y está restringido por razones de seguridad, ya que se debe mantener dentro de los límites de flamabilidad, (Perry y col. 1963). El rango de concentración utilizado es de 1.82 - 2.7 % mol. Debido a lo anterior el butano es alimentado con grandes porciones de aire, que además proporciona el otro reactivo, el oxígeno.

En la gráfica 4.4 se muestra el comportamiento de la conversión, rendimiento y selectividad con respecto a la variación en la concentración de alimentación del butano. Se observa que las tres variables disminuyen a medida que se aumenta la concentración de butano, lo cual hace pensar en primera instancia que, a medida que se aumenta concentración de butano se convierten menos moles.



Gráfica 4.4 Conversión. Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la concentración de butano en la alimentación.

En la gráfica 4.5 se presentan los perfiles de concentración de butano, en presiones parciales adimensionales, p_i , para las diferentes concentraciones de entrada. En ésta gráfica se puede observar que al aumentar la fracción mol de butano en la alimentación la fracción mol a la salida del reactor también es mayor.



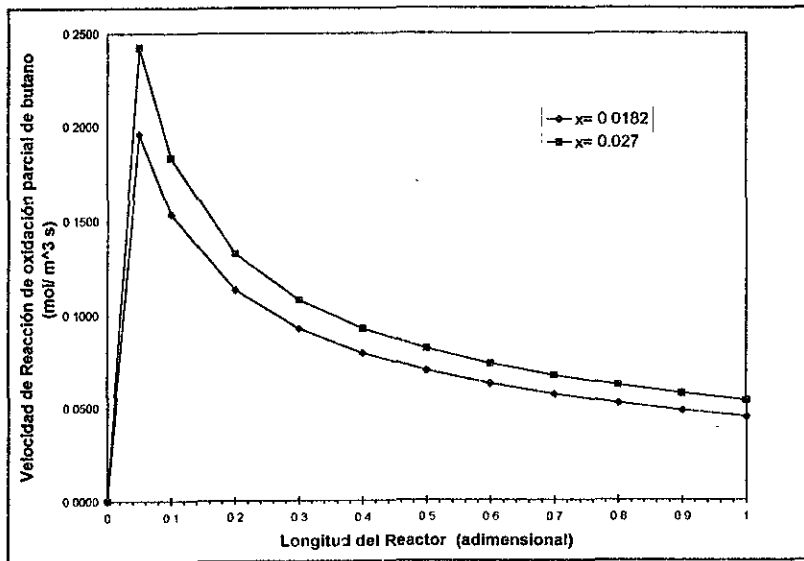
Gráfica 4.5 Presión Parcial del butano vs Longitud del reactor para las diferentes concentraciones de butano en la alimentación

Con los valores presentados en gráfica 4.5 se pueden calcular las moles consumidas para cada caso, tabla 4.1

Concentración de butano en la alimentación	0.0182	0.022	0.027
Concentración de entrada (mol/m ³)	0.3297	0.3985	0.489
Concentración de salida (mol/m ³)	0.16	0.213	0.2836
Moles consumidas por m ³	0.1697	0.1855	0.2054

Con lo anterior se puede demostrar que al aumentar la concentración de butano alimentado se aumenta la cantidad de moles consumidas, aunque el porcentaje de conversión disminuya.

En la siguiente gráfica 4.6 se presenta como varía la rapidez de la reacción de oxidación de butano a anhídrido maleico a lo largo del reactor.



Gráfica 4.6 Velocidad de Reacción de oxidación parcial de butano vs Longitud del reactor para las diferentes concentraciones de butano en la alimentación

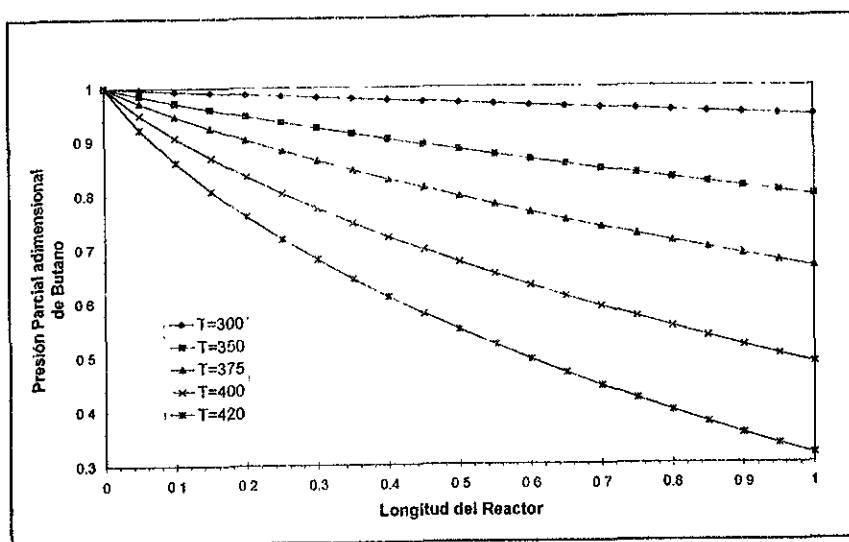
Se observa que la velocidad de reacción disminuye a lo largo del reactor. Al inicio del reactor se tiene la máxima concentración de butano por lo tanto la velocidad de reacción aumenta súbitamente, pero a medida que se avanza en la longitud del reactor la velocidad de reacción se abate. Esto se debe al aumento en la concentración de anhídrido maleico ; éste adsorbe en el catalizador y resta espacios activos. Lo anterior se observa en la forma de la ecuación de velocidad de reacción de oxidación del butano (1.7)

4.1.2 Temperatura de Operación del Reactor

Para el caso isotérmico variar la temperatura de entrada implica variar la temperatura de todo el reactor, y en esta sección se estudiarán los efectos que producen por cambios en esta variable.

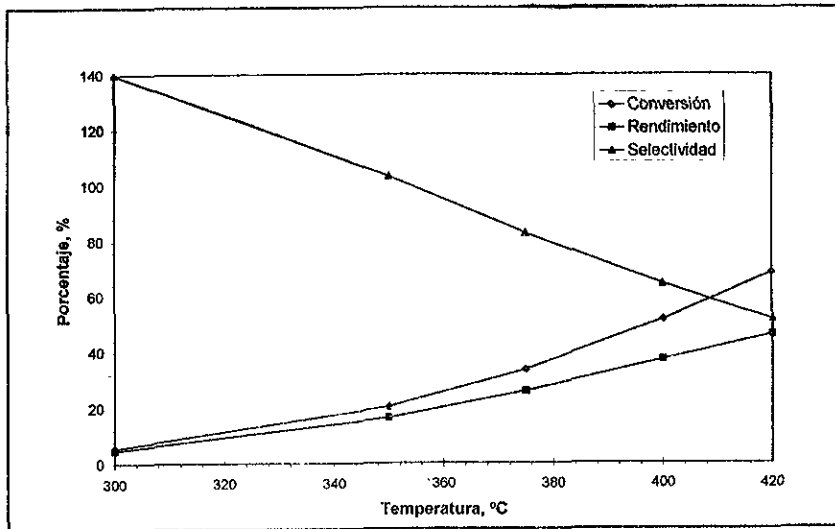
Esta variable de operación también está restringida por la seguridad de operación del reactor debido a la temperatura de ignición del butano, y debe ser cuidadosamente controlada por un baño de sal fundida, (así es como se realiza en los reactores industriales de producción de A. Maleico), ya que las reacciones llevadas a cabo son altamente exotérmicas. De modo que la temperatura no debe de rebasar los límites de flamabilidad; así es como se analizará esta variable en un rango de 300 a 420 ° C.

En la gráfica 4.7 se observa el fuerte efecto que tiene la temperatura sobre el sistema. A medida que la temperatura es menor, por ejemplo a 300°C, el perfil de presión parcial del butano es prácticamente plano, lo cual indica que existe poca reacción, en cambio cuando la temperatura es de 420°C la pendiente del perfil de butano es sumamente pronunciada.



Gráfica 4.7 Perfiles de butano a lo largo del reactor para diferentes temperaturas de operación

En la gráfica 4.8 se observa la variación de la conversión, el rendimiento y la selectividad con la temperatura. La conversión aumenta de un 5%, a una temperatura de 300°C, a casi el 70% de conversión a 420°C, y esto se refleja del mismo modo en el rendimiento.



Gráfica 4.8 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la temperatura de operación.

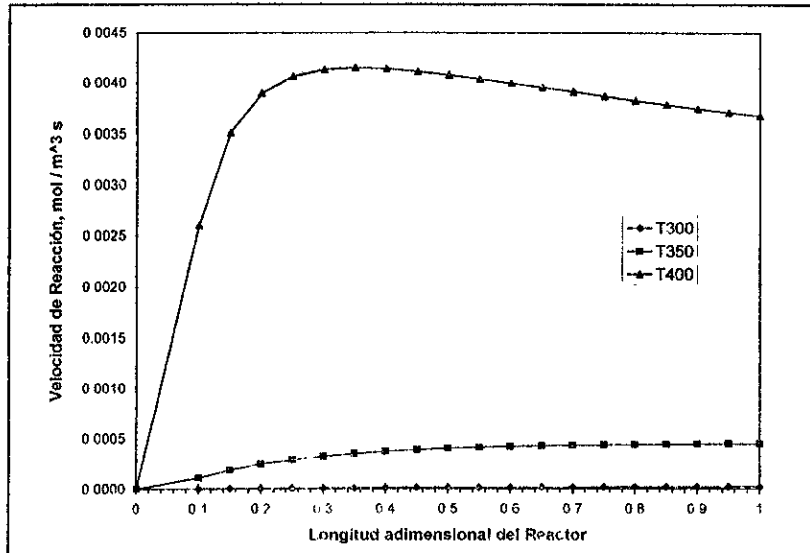
Este aumento en la conversión y en el rendimiento se debe a las constante de rapidez, que como la ecuación de Arrhenius describe, dependen exponencialmente de la temperatura (ecuación 1.11). En la tabla 4.2 se muestran los valores de las constantes a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	k_1 mol/(m ³ *s*atm ^{0.54})	k_2 mol/(m ³ *s*atm)	k_3 mol/(m ³ *s*atm ^{0.54})
300	0.09338	0.04094	0.0146
350	0.448	0.5573	0.07
375	0.8967	1.768	0.141
400	1.704	5.1475	0.26625
420	2.754	11.45	0.4304

La selectividad es otra variable que se ve fuertemente afectada por la temperatura, pero al contrario de la conversión, la selectividad disminuye al aumentar la temperatura de operación del reactor, gráfica 4.8.

En la gráfica 4.9 se presenta la velocidad de reacción para la descomposición del anhídrido maleico, r_2 , a lo largo del reactor para diferentes temperaturas de operación. Se observa que cuando la temperatura es baja, $T= 300^{\circ}\text{C}$, la rapidez de descomposición de

AM es prácticamente cero, pero al aumentar la temperatura, por ejemplo a 400°C, r_2 aumenta alrededor de 500 veces su valor. Este aumento se debe al aumento de la constante de velocidad de reacción, en la tabla 4.2 se observa como aumenta k_2 con la temperatura.

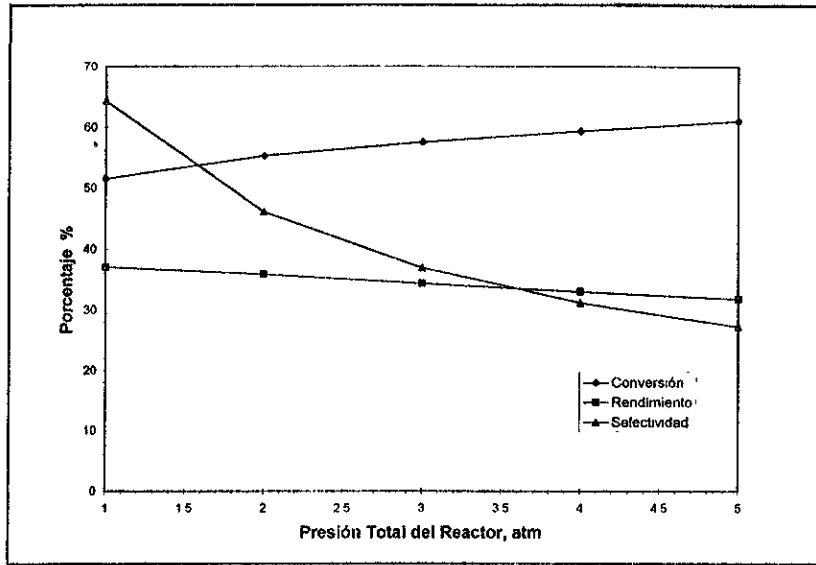


Gráfica 4.9 Velocidad de la reacción de descomposición del AM a lo largo del reactor a diferentes temperaturas de operación.

4.1.3 Presión Total

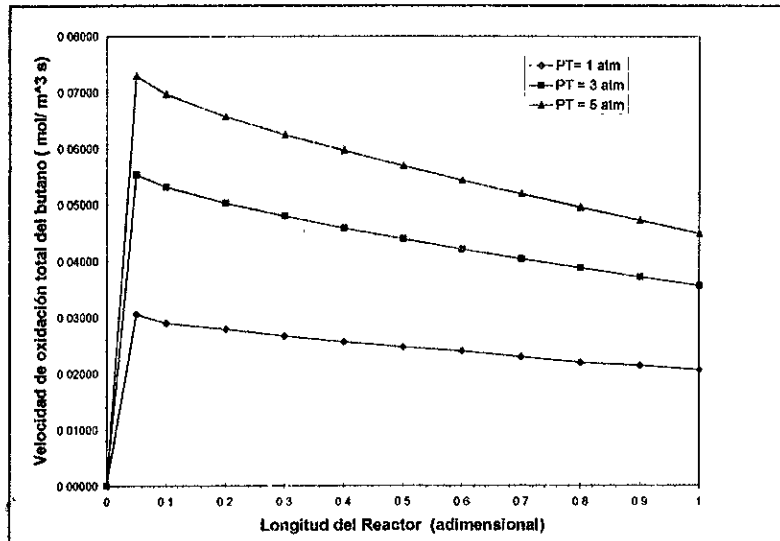
Aunque la presión total de sistema no tiene un efecto tan fuerte en el mismo como la temperatura es importante analizarla debido a que se está trabajando un sistema gaseoso, y un cambio en la presión total implica una variación, en el mismo sentido, en la concentración del gas.

Se estudiará un rango de presiones de 1 a 5 atmósferas. En la gráfica 4.10 se puede observar los efectos de la presión sobre la conversión, rendimiento y selectividad al final del reactor. Se observa que el efecto de la presión no es tan marcado ya que al aumentar cinco veces la presión de trabajo las variaciones de la conversión y rendimiento se mantienen dentro de un rango del 10%, aproximadamente. Sobre la selectividad ésta variable tiene mayor efecto.



Gráfica 4.10 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la Presión total del reactor.

En la gráfica 4.11 se observa que al aumentar la presión del total velocidad de reacción de oxidación total del butano, r_3 , aumenta, esto debido a que al aumentar la presión las concentraciones son mayores. Por lo tanto la conversión de butano aumenta y la selectividad disminuye con el aumento de presión.

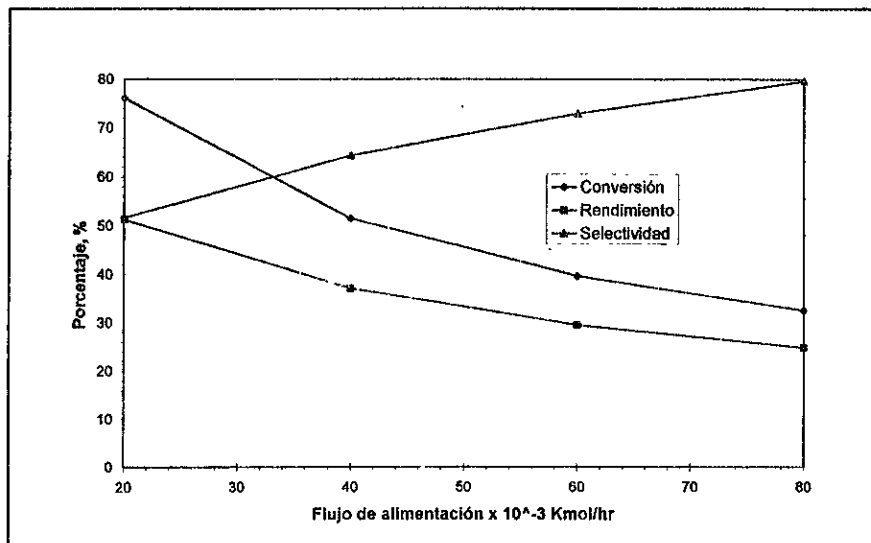


Gráfica 4.11 Velocidad de la reacción de oxidación total del butano a lo largo del reactor a diferentes presiones de operación.

4.1.4 Flujo de Alimentación

Esta es una variable importante debido a que es una de las variables que más fácilmente se puede controlar y también modificar. El rango a utilizar para el análisis es de 20 a 80 x 10⁻³ kmol/hr, de modo que se tengan valores por debajo del flujo normal y por encima de éste mismo.

A continuación se grafican las variables de análisis contra el flujo de alimentación



Gráfica 4.12 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la Flujo total

Para analizar el efecto de el flujo es mejor trabajar con el tiempo de residencia, definido como

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{W}{F} \quad 4.4$$

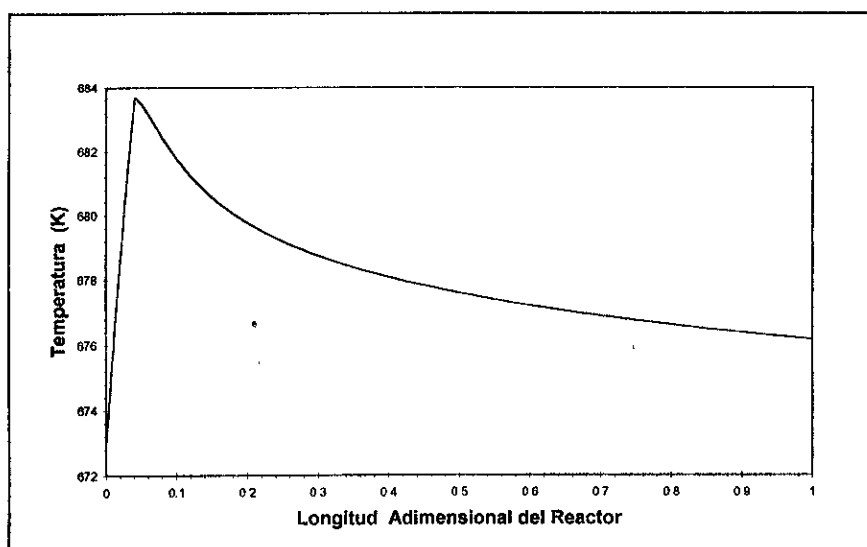
se puede observar que a medida que se aumenta el flujo el tiempo de residencia se reduce. El tiempo de residencia se puede entender como el tiempo promedio que permanecen las moléculas dentro del reactor, para el caso de los reactores tubulares como el tiempo que permanecen en cada punto de éste. De modo que si aumenta el flujo el tiempo que pasan las moléculas en el reactor es menor. Así es como se pueden explicar que tanto la conversión como el rendimiento disminuyan al aumentar el flujo de alimentación, gráfica 4.12.

4.2 Operación No Isotérmica - No Adiabática

Las reacciones de oxidación tratadas en este trabajo son altamente exotérmicas por lo cual resulta interesante analizar el comportamiento del reactor empacado en operación no isotérmica - no adiabática.

Como ya se mencionó al inicio de este capítulo el método de resolución para el reactor empacado no isotérmico - no adiabático también es por Runge-Kutta, y el algoritmo a seguir es el presentado anteriormente. La diferencia reside que en esta operación se incluye una ecuación más, el balance de energía, y como no se mantiene la temperatura constante a lo largo del reactor, en cada subintervalo hay que calcular las constantes de rapidez de cada reacción, las cuales son dependientes de la temperatura.

Antes de pasar a analizar la sensibilidad de cada uno de los parámetros, se presenta la forma general del perfil de temperatura resultante para el reactor empacado, gráfica 4.13. Este perfil se obtuvo para una concentración de butano a la entrada de 1.82%, con un flujo de 40×10^{-3} kmol/hr, a presión atmosférica, la temperatura de entrada y la del baño de sal a 400°C y el coeficiente de transferencia de calor $U_g = 105 \text{ J/m}^2 \text{ s K}$.



Gráfica 4.13 Temperatura vs Longitud del reactor, para $x=0.0182$, $F=40 \times 10^{-3}$, $P=1 \text{ atm}$, $T_s=T_e=400^\circ\text{C}$, $U=105 \text{ J/m}^2 \text{ s K}$.

Se puede observar en la gráfica 4.13 que el perfil de temperatura sube rápidamente hasta un “punto caliente”, a una longitud de 0.4 metros, y después empieza a descender gradualmente hasta volverse casi asintótico a una temperatura de 676 K aproximadamente.

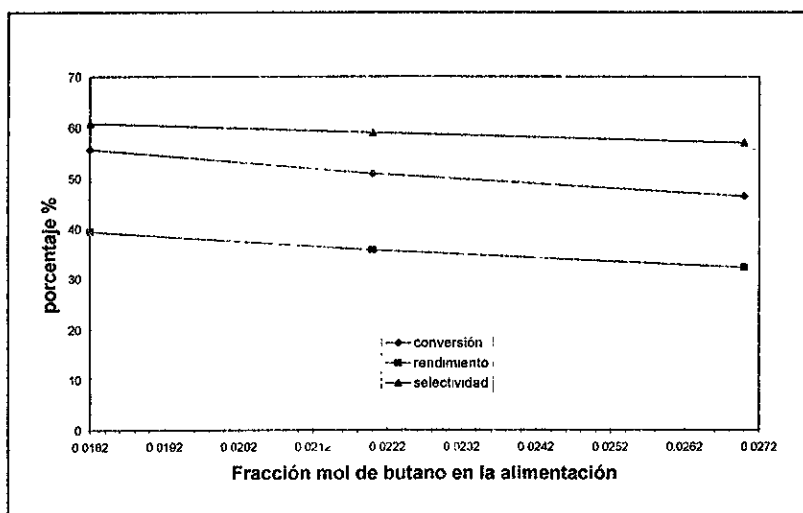
El fluido entra a una temperatura inicial y en cuanto el butano empieza a oxidarse hay un incremento rápido y considerable en la temperatura en el principio del reactor. Al producirse este incremento de la temperatura del reactor, la diferencia $(T - T_s)$ del término de transferencia de calor es mayor, y la transferencia de calor aumenta.

Al inicio del reactor cuando el perfil de temperatura presenta una pendiente positiva, indica que el calor generado por las reacciones es mayor del que sale del sistema, por lo tanto la temperatura se incrementa. Cuando la pendiente cambia de signo y se vuelve negativa, el calor extraído es mayor que el generado y por ello la temperatura empieza a disminuir, y el gradiente de temperaturas entre el reactor y el baño tiende a cero.

El “punto caliente” que se presenta en el reactor, es muy común para los procesos altamente exotérmicos. Por razones de seguridad se debe cuidar que éste punto no rebase la temperatura de flamabilidad del butano.

4.2.1 Concentración de butano en la alimentación

El intervalo de concentración de butano es el mismo que en la operación isotérmica, de 1.82 a 2.7 %.



Gráfica 4.14 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la concentración de butano en la alimentación

En la gráfica 4.14 se puede observar que la variación de la concentración tiene el mismo efecto en la operación no isotérmica que en la isotérmica, es decir, que la conversión, rendimiento y selectividad disminuyen a medida que la concentración aumenta.

Comparando los valores totales de X, Y y S obtenidos para las diferentes concentraciones de alimentación en las dos diferentes operación (Tabla 4.3), se tiene que la conversión y el rendimiento son mayores en el caso no isotérmico y la selectividad es menor.

Tabla 4.3 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la Salida del reactor en función de la concentración de alimentación de butano

Concentración de butano en la alimentación	Operación Isotérmica ($T_e = 400^\circ\text{C}$)			Operación No Isotérmica ($T_e = T_s = 400^\circ\text{C}$)		
	Conversión	Rendimiento	Selectividad	Conversión	Rendimiento	Selectividad
0.0182	51.5	37	64	56	39.5	61
0.022	46.5	33	63	51	36	59
0.027	42	30	61	46.5	32	57

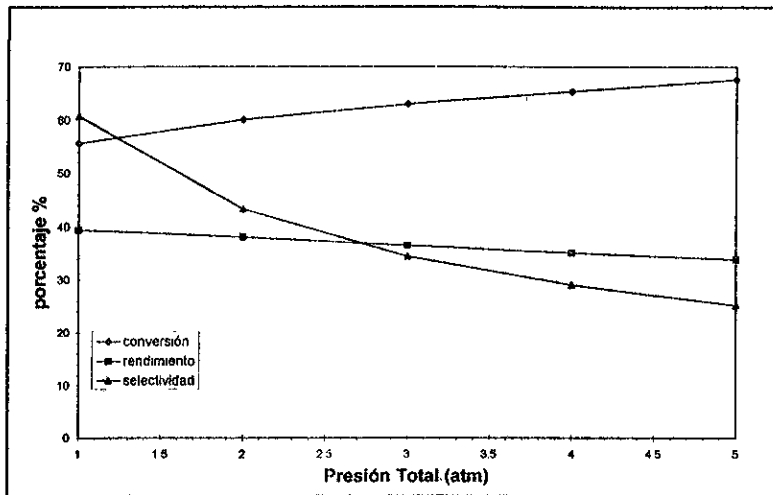
El aumento en la conversión y en el rendimiento en el caso no isotérmico es debido a la variación de las constantes de rapidez de reacción a lo largo del reactor, como se puede observar en la Tabla 4.4. La constante de la reacción de descomposición del anhídrido maleico k_2 es más sensible al aumento de temperatura, debido a que su energía de activación es mayor (Tabla 1.4), lo cual explica que la selectividad disminuya en el caso no isotérmico - no adiabático.

Tabla 4.4 Constantes de rapidez de reacción en función de la temperatura a lo largo del reactor para la operación no isotérmica para una concentración de butano en la alimentación de 0.0222

ζ	T (K)	k_1	k_2	k_3
0	673	1.70	5.15	0.26
0.04	685 (temp. max.)	2.28	8.36	0.35
0.2	680	2.02	6.84	0.31
0.4	678.6	1.95	6.47	0.30
0.6	677.8	1.92	6.26	0.29
0.8	677	1.88	6.06	0.29
1	676.6	1.86	5.96	0.29

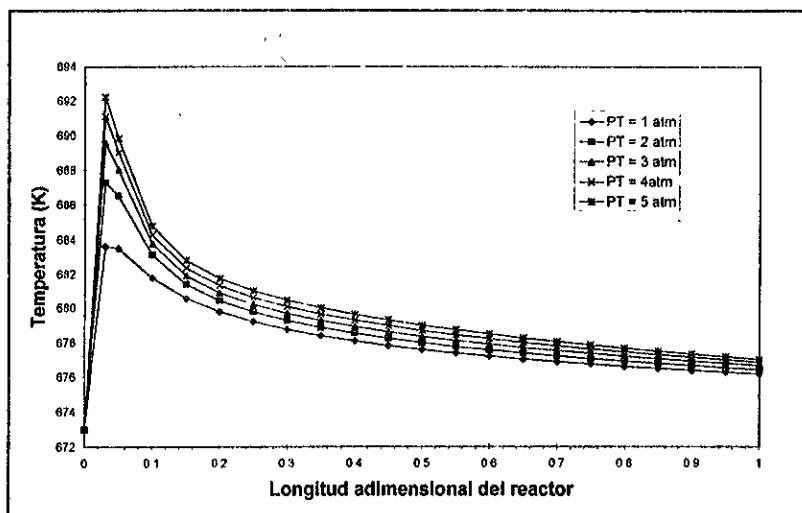
4.2.2 Presión Total

Al variar la presión total del reactor en la operación no isotérmica - no adiabática las formas de las curvas de conversión, rendimiento y selectividad son iguales al caso isotérmico, gráfica 4.15. Nuevamente se tiene el efecto de la variación de la temperatura a lo largo del reactor sobre éstas variables ; la conversión y el rendimiento son mayores para la operación isotérmica, y la selectividad es menor.



Gráfica 4.15 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la Presión total del reactor

La gráfica 4.16 se presentan los perfiles de temperatura, en la cual se puede observar que a medida que aumenta la presión el valor del punto de temperatura máxima es mayor. Cabe hacer notar que no llega a rebasar el límite de seguridad de 704 K.

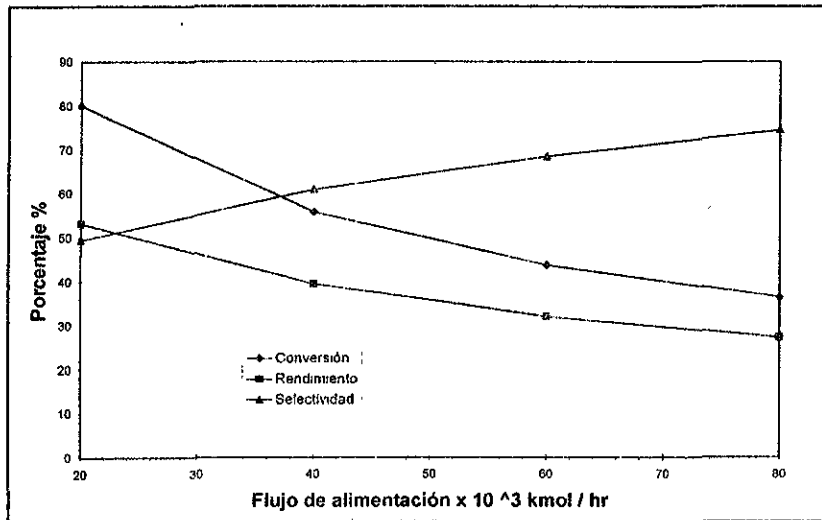


Gráfica 4.16 Temperatura vs Longitud del reactor, para las diferentes Presiones totales del reactor

Esto es debido a que al aumentar la presión, como ya se mencionó anteriormente, se incrementa la concentración, por lo tanto tenemos un aumento en los valores de las velocidades de reacción, y en la cantidad de moles que reaccionan, lo cual implica que los calores de reacción son mayores, principalmente al inicio del reactor, y se alcanza la mayor temperatura. Al incrementarse la temperatura del reactor provoca que aumente la transferencia de calor con el baño, por lo cual entre mayor es la presión las pendientes de la curva de temperatura son más pronunciadas.

4.2.3 Flujo de Alimentación

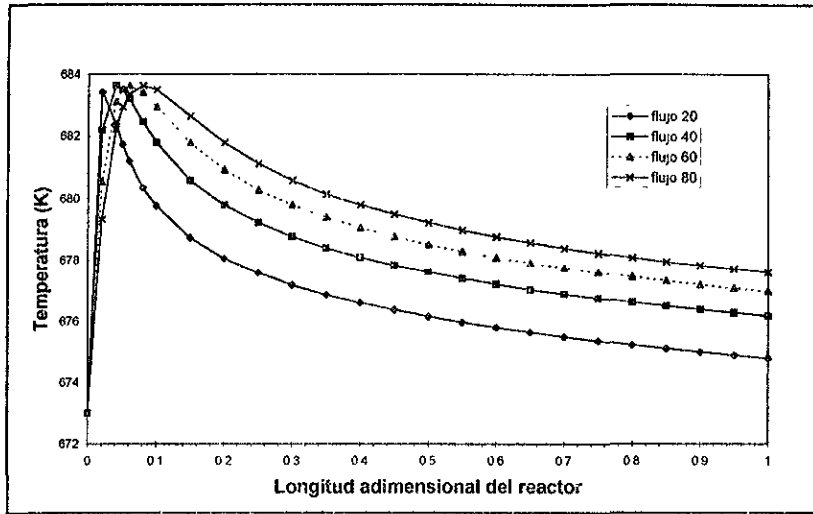
Cuando se varía el flujo de alimentación el comportamiento de las variables de análisis es muy parecido a cuando el reactor se opera isotérmicamente, gráfica 4.17



Gráfica 4.17 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de el Flujo de alimentación.

La razón de este comportamiento es la misma que en el caso isotérmico. A mayor tiempo de residencia las moléculas tienen más tiempo para reaccionar, por lo que existe mayor conversión y rendimiento pero menor selectividad, y a menor tiempo de residencia se tiene menos tiempo para llevar a cabo la reacción por lo que disminuye la conversión y aumenta la selectividad.

En la siguiente gráfica 4.18 donde se gráfica la temperatura a lo largo del reactor se observa como a medida que el flujo de alimentación es mayor el “punto caliente” se presenta a una longitud mayor del reactor.

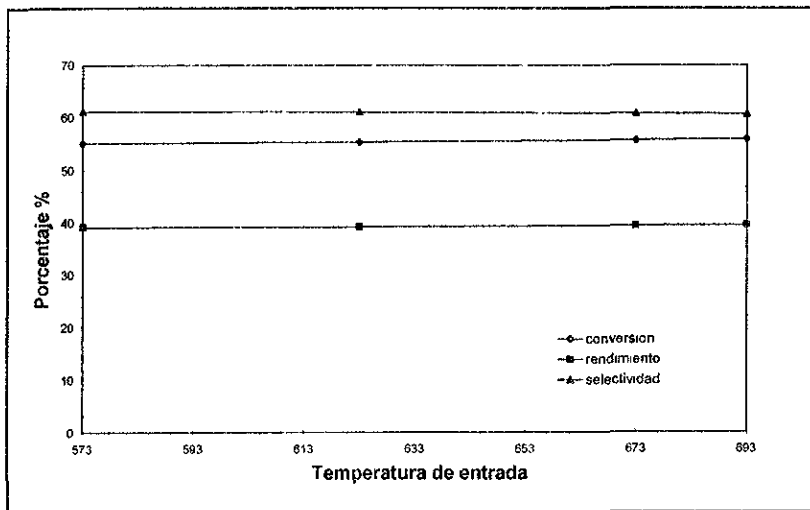


Gráfica 4.18 Perfiles de Temperatura a lo largo del reactor para los diferentes flujos de alimentación

Cuando el tiempo de residencia es menor las velocidades de reacción aumentan y a su vez el calor generado por las reacciones, por lo tanto la temperatura dentro del reactor se eleva rápidamente y el “punto caliente” se alcanza una longitud menor en el reactor. Al aumentar la temperatura del reactor la transferencia de calor con el baño de sal fundida también es aumentada, por lo cual se alcanza una menor temperatura a la salida del reactor cuando el flujo de alimentación disminuye.

4.2.4 Temperatura de Entrada

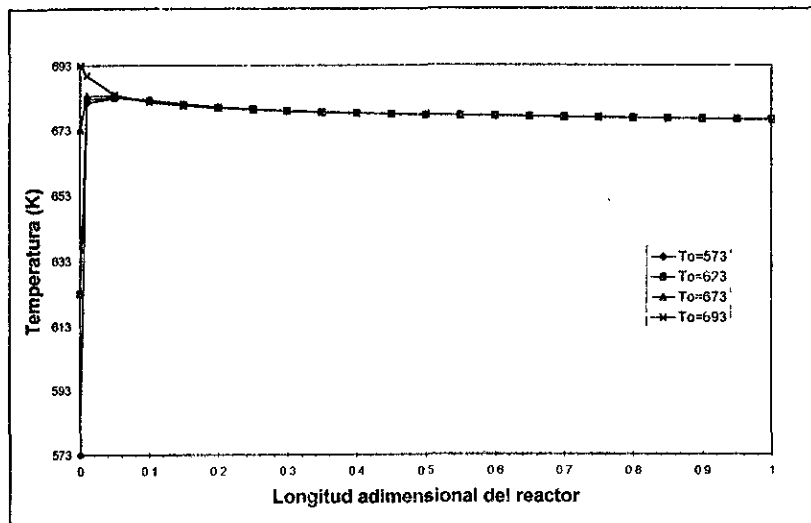
A diferencia de la operación isotérmica la no isotérmica - no adiabática no es muy sensible a la variación de la temperatura de entrada, la cual se puede comprobar en la gráfica 4.19, donde la conversión, el rendimiento y la selectividad permanecen prácticamente constantes ante la variación de este parámetro.



Gráfica 4.19 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida en función de la Temperatura de entrada, cuando $T_s=400^\circ\text{C}$

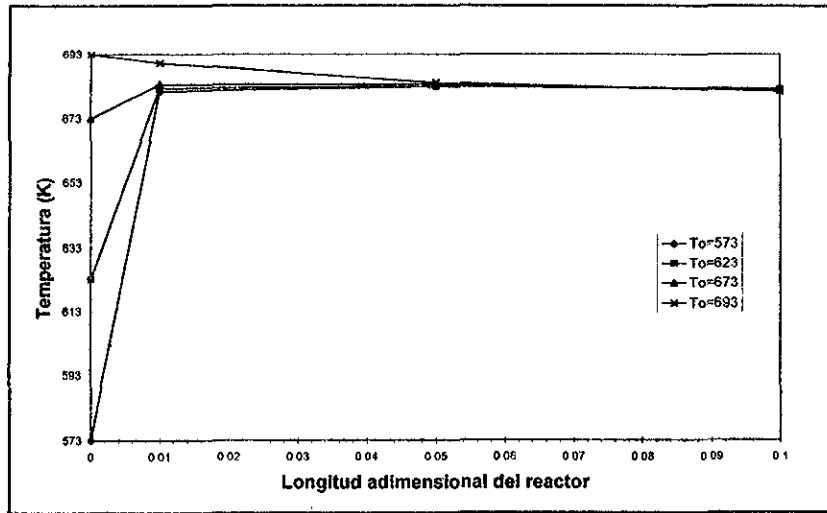
Lo anterior es debido a que en el caso isotérmico la variación de la temperatura de entrada, T_0 , implica la variación de la temperatura de todo el reactor pero en el caso no isotérmico no es así. Para la operación no isotérmica - no adiabática la temperatura del reactor es controlada principalmente por la temperatura de baño y no por la de entrada, puesto que al variar ésta última, el perfil de temperatura cambia su forma al inicio del reactor, pero después de 0.5 metros es prácticamente idéntico.

Para poder explicar mejor lo anterior se presenta la gráfica 4.20 de los perfiles de temperatura.



Gráfica 4.20 Temperatura vs longitud del reactor, cuando $T_s=400^\circ\text{C}$. En el rango de Temperatura de 573 a 693 K.

Se puede observar que la forma de dichos perfiles cambia en comparación a los presentados anteriormente, para un detalle mayor se presenta la misma gráfica 4.21 pero solo en el intervalo de longitud de 0 a 0.1.



Gráfica 4.21 Temperatura vs longitud del reactor, cuando $T_s=400^\circ\text{C}$. En el rango de longitud ζ de 0 a 0.1

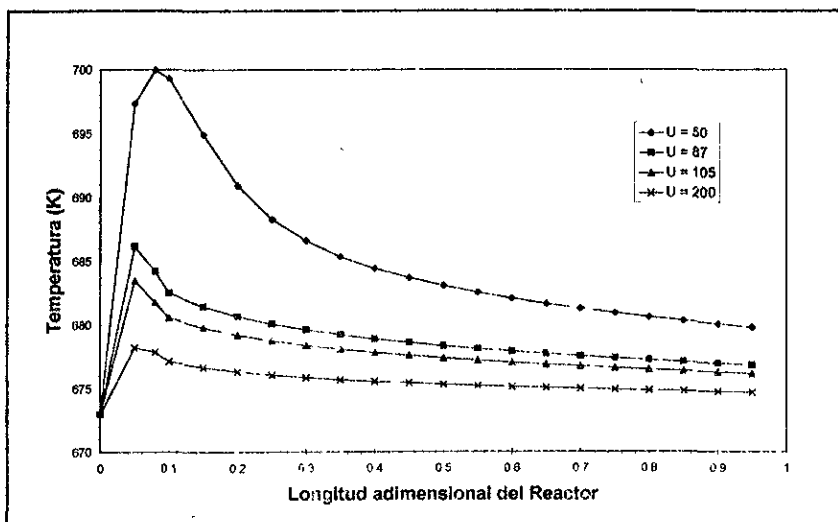
En la gráfica 4.21 se puede observar que el hecho de que el perfil de temperatura cambia de forma a partir de diferentes puntos cambia su forma. En los perfiles anteriores se observa que al principio del reactor, es cuando más varía la temperatura y después va tendiendo a permanecer constante, de modo que al variar la T_0 los cambios se presentan solo al inicio del reactor y después sigue la tendencia a un solo valor.

Cuando se disminuye la temperatura de entrada el valor de las k 's al inicio del reactor, disminuye y por lo tanto el calor de reacción también, pero la diferencia ($T - T_s$) en el tercer término del balance de energía (2.67) es más grande y además es negativa ya que T_s es mayor que T , por lo tanto para $T_0 = 573$ y 623 K, el baño calienta el reactor y contribuye al aumento de temperatura, hasta el punto en que ese calentamiento, más el calor de reacción, hacen que la temperatura del reactor sea mayor que la del baño, y entonces el sentido del flujo de calor cambia y empieza a enfriarse el reactor.

Cuando se analiza el caso contrario, es decir se aumenta el valor de la temperatura de entrada el perfil siempre presenta una pendiente negativa, es decir, desde el inicio del reactor se está enfriando, lo cual se observa más claramente en la gráfica 4.22, en la cual se amplía la escala de la temperatura,

4.2.6 Coeficiente de Transferencia de Calor

El coeficiente de transferencia indica la facilidad con la cual el sistema cede calor, los resultados se observan en la gráfica 4.25.



Gráfica 4.25 Temperatura vs longitud del reactor, para los diferentes valores del Coeficiente de Transferencia

Cuando el coeficiente de transferencia es pequeño la curva se eleva considerablemente, esto es debido a que no se ve beneficiado el fenómeno de transferencia de calor por lo que todo el calor producido por la reacción se acumula y provoca el incremento de la temperatura. A medida que el coeficiente aumenta la transferencia de calor también, por lo que la temperatura del reactor se acerca más a la del baño.

CAPITULO 5. SIMULACION Y ANALISIS DE RESULTADOS DEL REACTOR DE MEMBRANA CATALITICA

En este capítulo se presentarán los resultados de la simulación llevada a cabo para el reactor de membrana catalítica en operación isotérmica. La simulación se llevo a cabo en base al modelo matemático del capítulo 3. Este modelo consta de ecuaciones de primer orden para describir el comportamiento a lo largo del reactor, y ecuaciones de segundo orden para la descripción de la membrana. De modo que ambos sistemas de ecuaciones se tienen que resolver de manera conjunta. A continuación se presenta el algoritmo que se siguió para la resolución del modelo. Por lo complicado del problema, primero se resuelve el modelo de membrana utilizando unas condiciones de frontera simplificadas (Tabla 5.1), y en seguida se resuelve substituyendo los balances globales en las condiciones de frontera.

Tabla 5.1 Condiciones de Frontera Simplificadas	
cuando $\xi = 0$	cuando $\xi = 1$
$\varphi_1 = 1$	$\varphi'_1 = 0$
$\varphi_2 = 0$	$\varphi'_2 = 0$
$\varphi_3 = 0$	$\varphi'_3 = 0$
$\varphi_4 = 0$	$\varphi'_4 = 0$

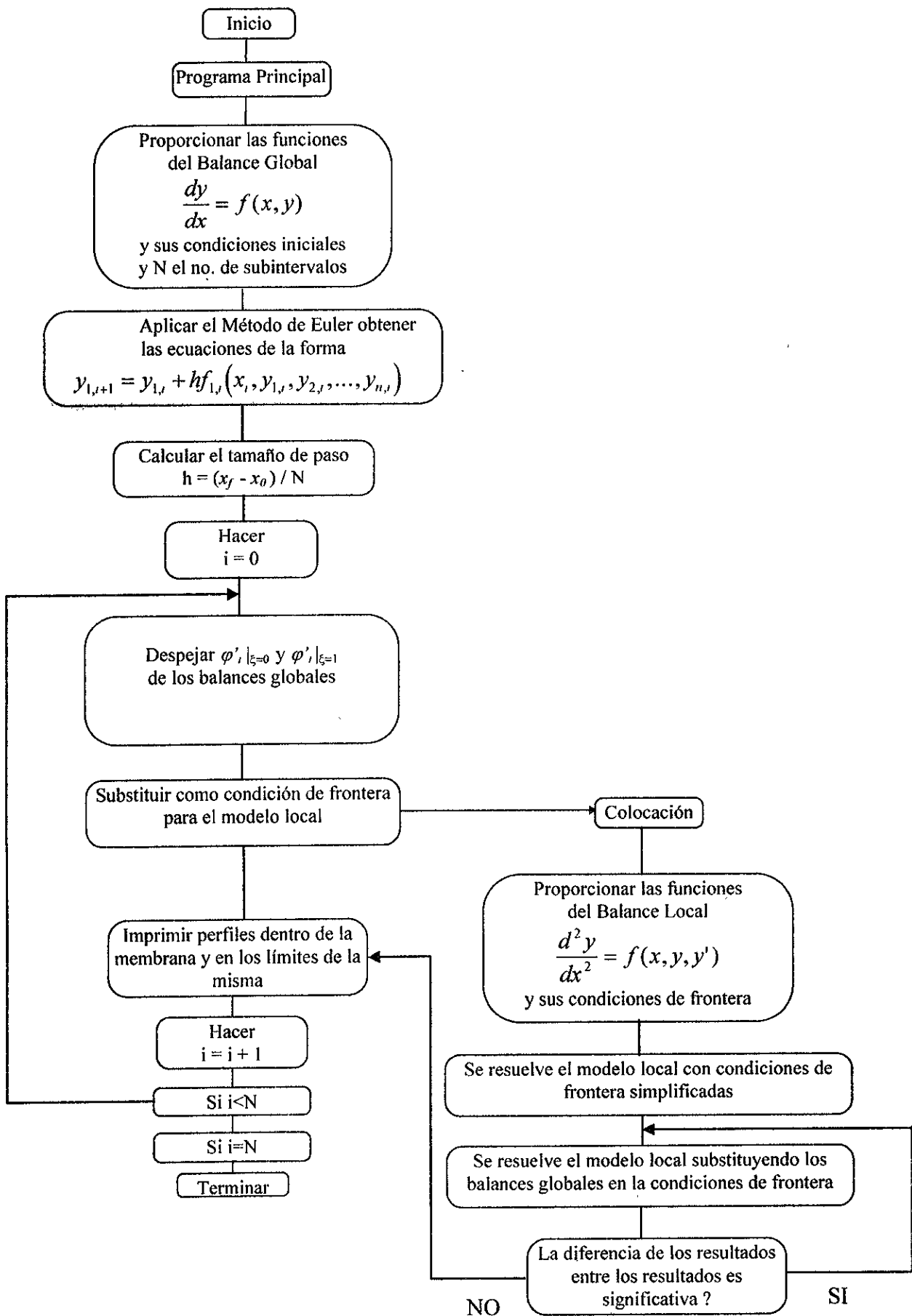
En base al algoritmo (figura 5.1) se desarrolló un programa en lenguaje Fortran (Apéndice D).

Para la realización de la simulación del reactor de membrana catalítica las dimensiones del reactor se van a mantener constantes, Tabla 5.2

Tabla 5.2 Dimensiones del Reactor de Membrana Catalítica	
Longitud	4 m
Diámetro interior	0.024 m

excepto el espesor de la membrana y el radio del poro, lo cual resulta interesante analizar. De manera que las variables a analizar son :

- Espesor
- Radio del Poro
- Concentración de Butano en la alimentación
- Flujo de Alimentación
- Flujo de Arrastre
- Presión Total en el lado de alimentación



- Presión Total en el lado permeable
- Temperatura

Para el análisis de resultados se utilizarán también los parámetros de conversión, rendimiento y selectividad, al igual que se hizo en el reactor empacado. Las ecuaciones para el rendimiento y la selectividad son 4.2 y 4.3 respectivamente, pero para la conversión se definirá por la ecuación,

$$X = \frac{(\text{moles alimentadas}) - (\text{moles de salida del lado de alimentación} + \text{moles de salida del permeable})}{\text{Moles alimentadas}} \quad 5.1$$

Existen parámetros adimensionales que relacionan los fenómenos físicos que ocurren dentro del reactor que ayudan a ver efecto de las variables. Cuando se habla de reactores con catalizadores es muy común usar el modulo de Thiele, ϕ , número adimensional que relaciona la velocidad de reacción con la velocidad de difusión dentro de una partícula catalítica. El modulo de Thiele se puede ocupar para un reactor de membrana, y se define como

$$\phi = \frac{\text{Velocidad de Reacción}}{\text{Velocidad de Difusión}}$$

y puede escribirse

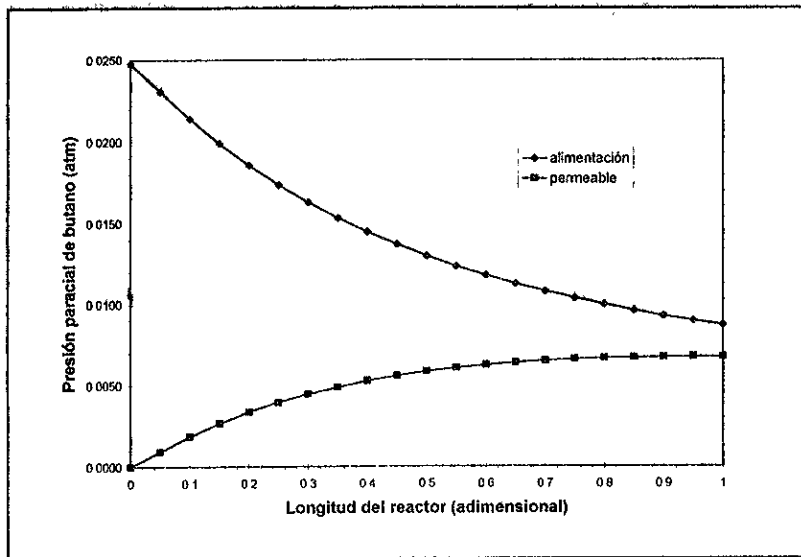
$$\phi = \sqrt{\frac{\mathfrak{R}T k_1 (P_f P_{10})^{\alpha-1}}{\mathcal{D}_{iK}} (r, \delta)} \quad 5.2$$

En los reactores de membrana se puede relacionar el máximo flujo difusivo posible a través de la membrana de la especie i (sin presencia de reacción y manteniendo las mismas condiciones iniciales a lo largo de toda la membrana) y el flujo molar con la ayuda del tiempo de residencia difusional, llamado así por Sun y col. (1990), el cual es un número adimensional y se escribe como

$$\Theta = \frac{2\pi \mathcal{D}_{iK} P_f L}{\mathfrak{R}T F_f \delta} \quad 5.3$$

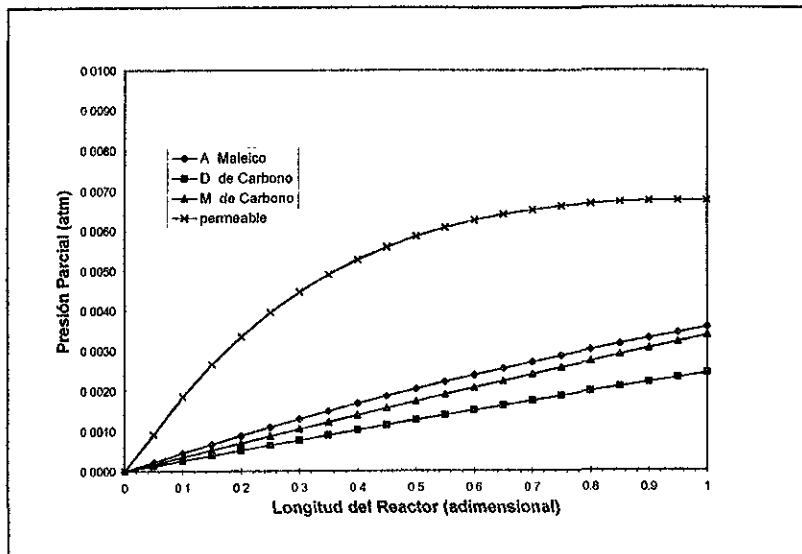
Para el modelo de este reactor es importante analizar tanto los perfiles obtenidos de los balances globales, es decir, en los lados de los tubos, como los perfiles dentro de la membrana.

La forma general de perfiles en los lados de los tubos se puede observar en las siguientes gráficas



Gráfica 5.1 Presión parcial de butano vs Longitud del reactor en los tubos. Para $x=0.0182$, $P_f=1.36$ atm, $P_p=1$ atm, $F_f=F_p=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr, $T=673$ K, $r_p=110$ Å, espesor=2mm

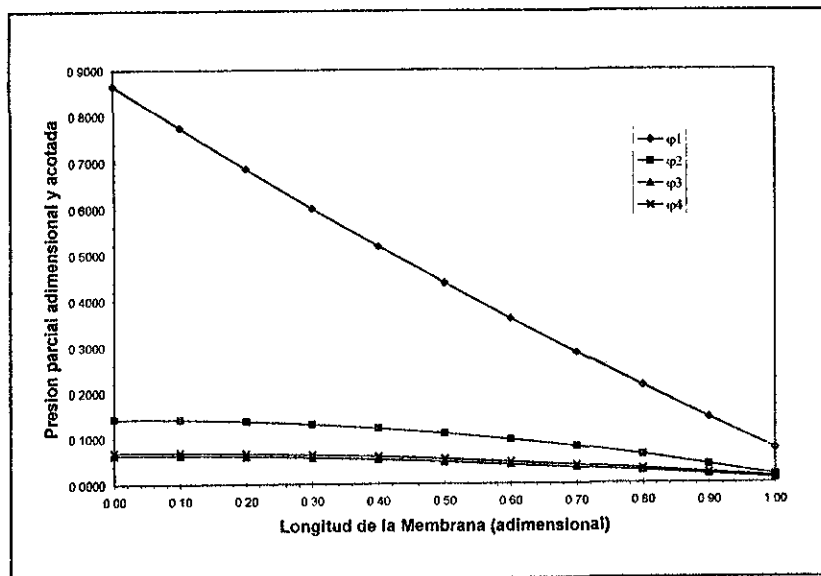
En la gráfica 5.1 se pueden observar los perfiles para el butano, tanto en el lado de alimentación como en el permeable. En el primero el perfil va decayendo debido a que el butano se va difundiendo hacia la membrana, mientras que en el lado permeable va en aumento puesto que el butano que no reacciona en la membrana, pasa y se va acumulando en este lado.



Gráfica 5.2 Perfiles de AM, Butano, CO₂ y CO en el lado permeable. Para $x=0.0182$, $P_f=1.36$ atm, $P_p=1$ atm, $F_f=F_p=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr, $T=673$ K, $r_p=110$ A, espesor=2mm

En la gráfica 5.2 se observa que la forma de los perfiles en el lado permeable parte de cero y va en aumento, por la acumulación de los materiales que salen de la membrana. Lo pronunciado de los perfiles, así como la concentración de salida obtenida dependerá de los valores de las variables de operación.

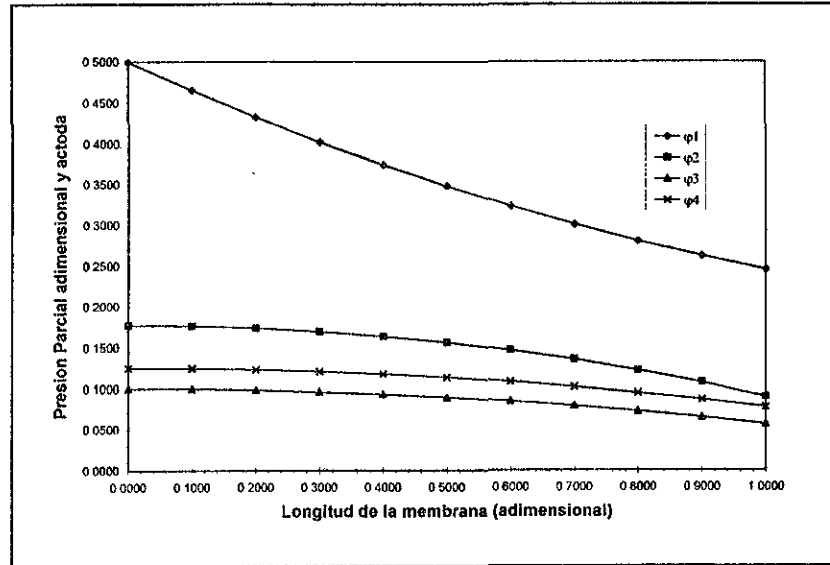
Por otro lado dentro de la membrana, la forma de los perfiles va en decremento, como se puede observar en la gráfica 5.3, lo cual es de esperarse ya que la transferencia de masa en el sentido del lado de alimentación al permeable.



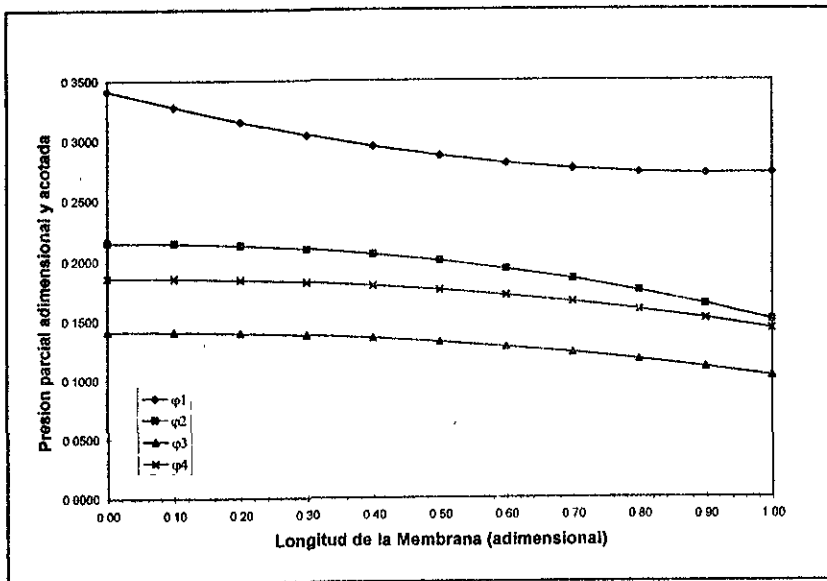
Gráfica 5.3 Perfiles de presión dentro de la membrana a la entrada del reactor, Para $x=0.0182$, $P_f=1.36$ atm, $P_p=1$ atm, $F_f=F_p=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr, $T=673$ K, $r_p=110$ A, espesor=2mm

El perfil de butano, φ_1 , presenta esa forma debido a que además de irse difundiendo, se va consumiendo por la reacción. Las otras especies se van produciendo, pero sus perfiles van decayendo por la difusión hacia el lado permeable.

Las gráficas de los perfiles de concentraciones dentro de la membrana a diferentes longitudes del reactor, ζ , (gráficas 5.3, 5.4 y 5.5) permite observar su variación con respecto a la misma.



Gráfica 5.4 Perfiles de presión dentro de la membrana a la mitad del reactor, cuando $\zeta=0.5$. Para $x=0.0182$, $P_f=1.36$ atm, $P_p=1$ atm, $F_f=F_p=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr, $T=673$ K, $r_p=110$ A, espesor=2mm



Gráfica 5.5 Perfiles de presión dentro de la membrana al final del reactor, cuando $\zeta=1.0$. Para $x=0.0182$, $P_f=1.36$ atm, $P_p=1$ atm, $F_f=F_p=40 \times 10^{-3}$ kmol/hr, $T=673$ K, $r_p=110$ A, espesor=2mm

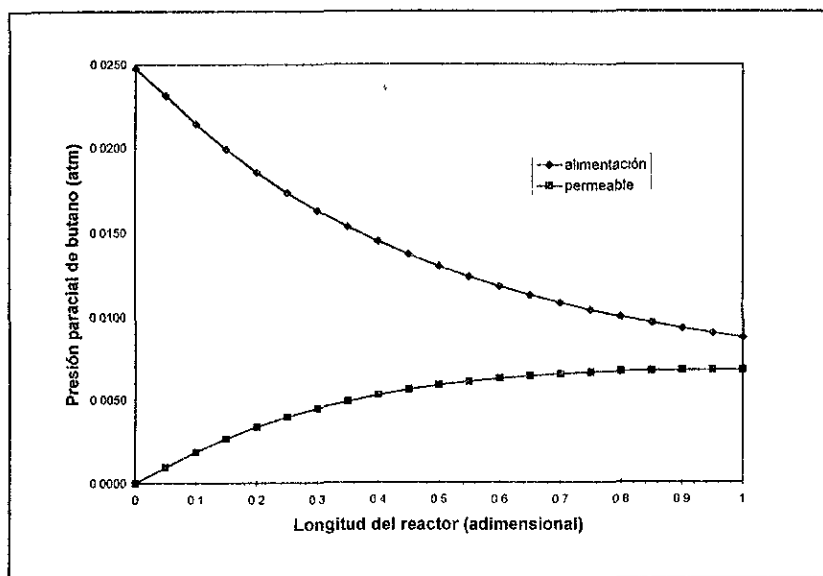
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Nótese que al aumentar ζ la concentración de los productos al inicio de la membrana va aumentando, y la del butano disminuyendo. Al final de membrana la concentración de todas las especies aumentan al aumentar la longitud del reactor, esto debido a la acumulación en el lado permeable. Por lo tanto, la diferencia de presiones parciales o concentraciones entre el lado de alimentación y el permeable es menor a medida que la longitud aumenta, y los perfiles de concentración dentro de la membrana se vuelven menos pronunciados.

5.1 Espesor de la Membrana

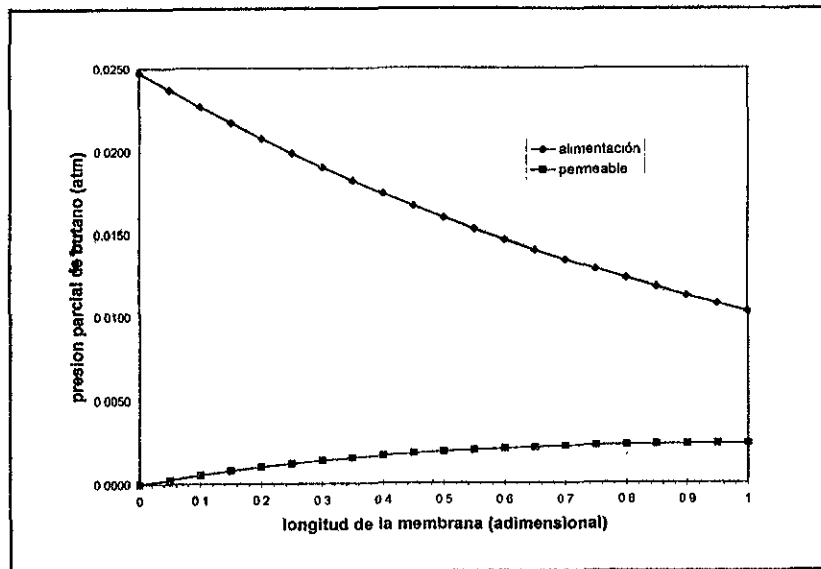
El espesor de las membranas recomendado es de alrededor de 2 mm, (Champagnie y Col. (1991) y Coronas y Col. (1994)). De manera que en este trabajo se utilizará este espesor y se aumentará hasta 5 mm para estudiar el efecto de esta variable.

En las siguientes gráficas (5.6 y 5.7) se puede observar el efecto del espesor sobre la concentración de salida. En la gráfica 5.6 se presentan los perfiles de presiones parciales del butano para un espesor de 2 mm y se observa que la presión de salida del lado de alimentación y del permeable se aproximan a un mismo valor.



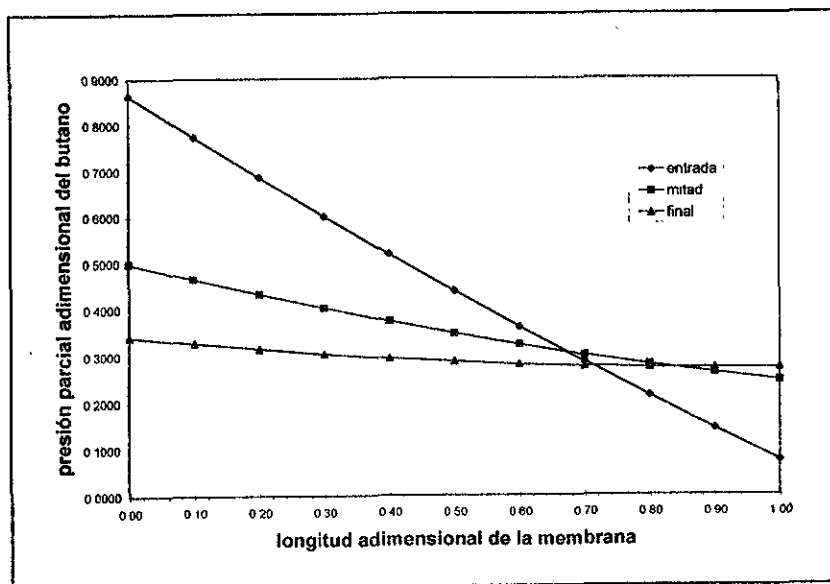
Gráfica 5.6 Perfiles de butano a lo largo de los tubos cuando el espesor es de 2 mm.

Y cuando el espesor es de 5 mm existe una mayor diferencia entre las presiones parciales en cada uno de los lados del reactor, gráfica 5.7



Gráfica 5.7 Perfiles de butano a lo largo de los tubos cuando el espesor es de 5 mm.

Cabe hacer notar que cuando el espesor es de 2mm (gráfica5.6) los perfiles en los tubos son pronunciados a la entrada del reactor y después se vuelven asintóticos. Por lo tanto se observa que cuando el espesor es menor pasa mayor cantidad de materia al lado permeable de modo que la concentración en este lado aumenta más rápido y la diferencia de presiones parciales disminuye lo que reduce el flux difusivo, J . Esto también se observar reflejado en los perfiles dentro de la membrana, gráfica 5.8. El perfil de butano al inicio del reactor es muy pronunciado, pero a medida que aumenta la longitud del reactor los perfiles se aplanan, lo que significa que hacia el final del reactor la transferencia de masa disminuye.



Gráfica 5.8 Perfiles de Presión Parcial dentro de la membrana para un espesor de 2 mm, en diferentes longitudes del reactor, $\zeta=0.05, 0.5$ y 1.0 .

El tener una membrana con mayor espesor brinda mayor zona de reacción, por lo tanto y como se puede observar en la tabla 5.2 se obtiene mayor conversión y rendimiento cuando el espesor es mayor.

Tabla 5.2 Conversión y Rendimiento a la salida del reactor en función del espesor		
Espesor	Conversión	Rendimiento
2 mm	27.6%	19.6%
5 mm	45.4%	26.9%

5.2 Radio del Poro

Una de las consideraciones del modelo es que la membrana es microporosa y por lo tanto sólo se tiene difusividad Knudsen. De modo que el rango de variación del radio del poro es de un máximo de 200 Å y el mínimo se trabajará de 50 Å.

Para comprobar que la consideración anterior es correcta habrá que calcular el valor de la difusividad molecular de butano en aire, lo cual se hará con la ecuación de Chapman y Enskog (Hines y Maddox, 1987)

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{1.858 \times 10^{-27} T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{MW_A} + \frac{1}{MW_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 5.4$$

donde \mathcal{D}_{AB} = difusividad, m²/s
 T = temperatura absoluta, K,
 MW = Peso molecular, kg/kgmol
 P = Presión absoluta, atm
 σ_{AB} = diámetro de colisión, m
 Ω_D = integral de colisión.

La difusividad molecular de butano en aire es igual a :

$$\mathcal{D}_{AB} = 3.83 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Mientras que la difusividad Knudsen para el butano, con un radio de poro de 200 Å, es igual a :

$$D_{1K} = 6.608 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Y se define la difusividad efectiva como

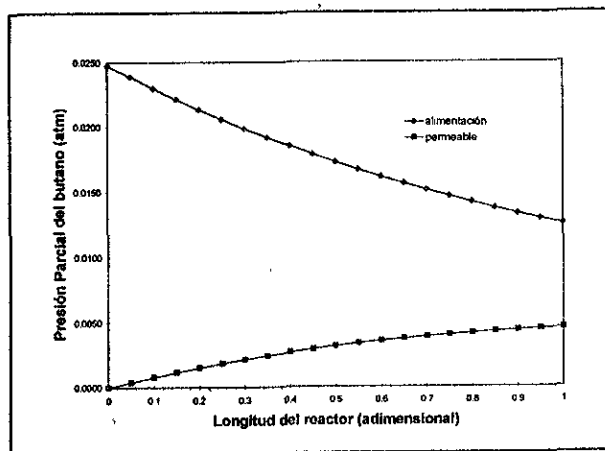
$$\frac{1}{D_{ef}} = \frac{1}{D_{1K}} + \frac{1}{D_{\text{Butano/aire}}} \quad 5.5$$

y con los valores anteriores es igual a

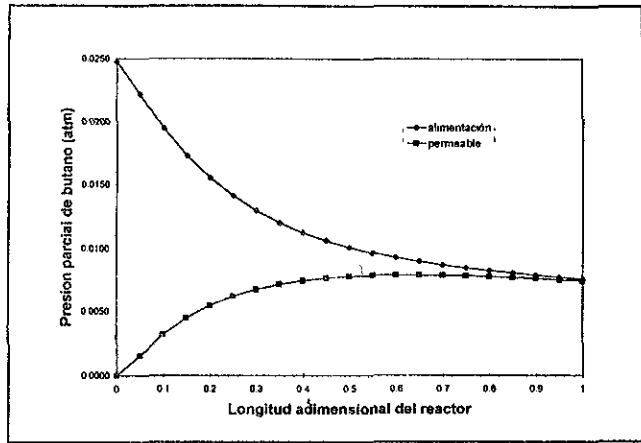
$$D_{ef} = 5.639 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Se puede observar que la difusividad efectiva resultante es muy similar a la difusividad Knudsen, de modo que la consideración es válida.

En las gráficas 5.6, 5.9 y 5.10 se presentan los perfiles de presiones parciales de butano a lo largo del reactor para los diferentes radios de poro, 50, 110 y 200 Å. Se observa que al aumentar el tamaño del poro la concentración de salida de butano en el lado de alimentación es menor. Al mismo tiempo, que la concentración final en el lado permeable es mayor a medida que el radio del poro aumenta. Lo que indica, al aumentar el tamaño del poro se aumenta la transferencia de masa.

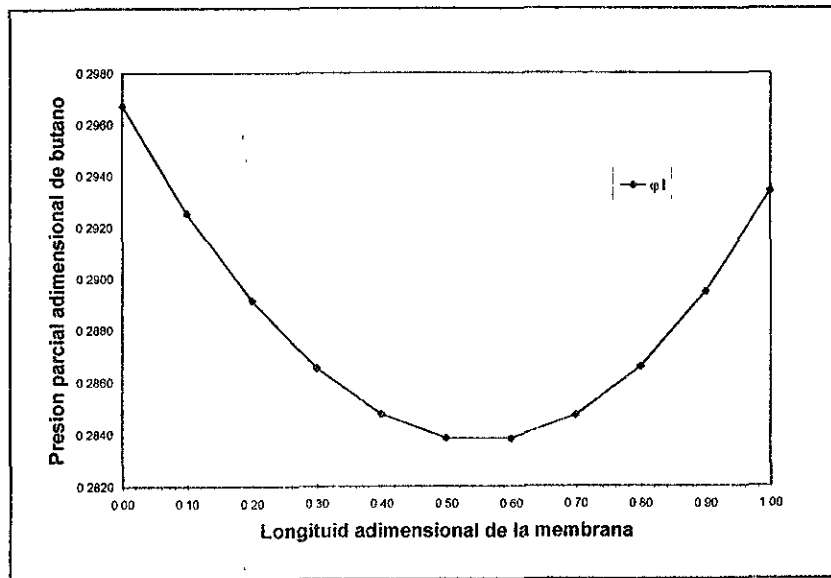


Gráfica 5.2.2-1 Perfiles de Presión Parcial a lo largo del reactor para un radio de poro de 50 Å.



Gráfica 5.2.2-2 Perfiles de Presión Parcial a lo largo del reactor para un radio de poro de 200 Å.

Cuando el radio de poro es de 200 Å, gráfica 5.10, las presiones parciales de butano en los lados del reactor prácticamente llegan a igualarse, lo cual provoca un cambio en el sentido del flujo de transferencia de masa, es decir, el flujo va del lado permeable hacia el de alimentación. Esto se observa en el perfil de butano dentro de la membrana, gráfica 5.11, en el cual se presenta un cambio de pendiente.

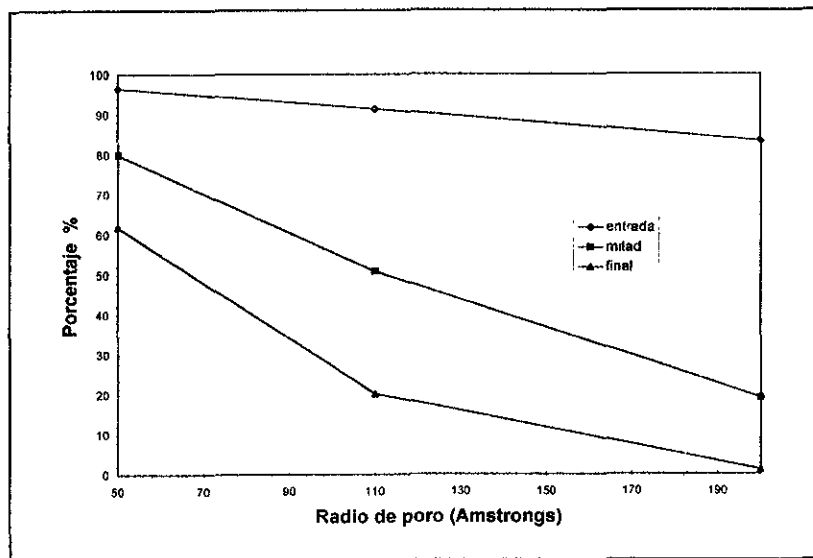


Gráfica 5.11 Perfil de Butano en la membrana al final del reactor cuando el radio del poro es de 200 Å.

La reducción del tamaño de poro provoca que el coeficiente de difusividad disminuya, Tabla 5.3, es decir, la resistencia al flujo a través de la membrana es mayor, por lo tanto la velocidad de difusión es menor. El modulo de Thiele para los diferentes tamaños de poro, Tabla 5.3, muestra que cuando el radio es de 50 Å la velocidad de reacción es mayor que la de difusión, por lo que el fenómeno controlante es el difusivo. Y cuando el radio del poro es de 200 Å el fenómeno controlante es el catalítico.

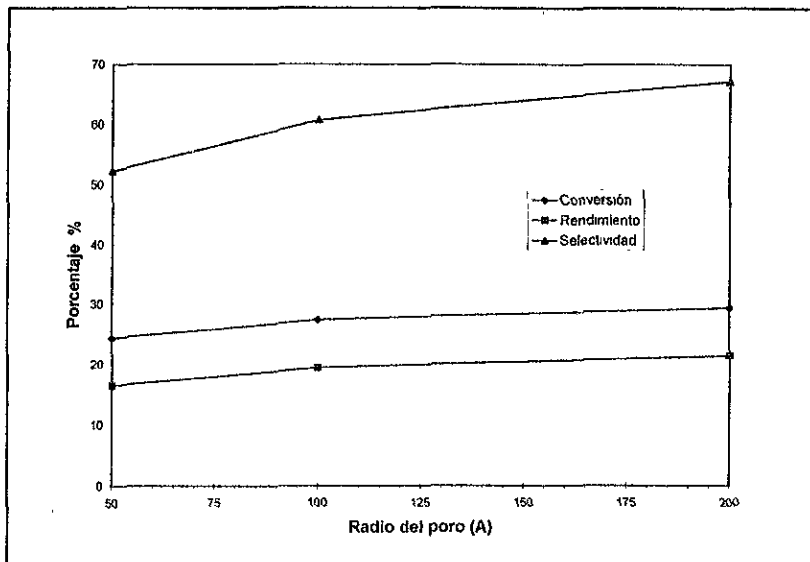
Tabla 5.3 Modulo de Thiele para diferentes radios de poro			
r_p	200 Å	110 Å	50 Å
ϕ	0.5168	0.6969	1.034
D_{ik}	6.6084×10^{-6}	3.6346×10^{-6}	1.652×10^{-6}

Cuando la velocidad de difusión es la controlante ($r_p = 50 \text{ \AA}$) el movimiento del fluido dentro de la membrana es más lento, lo que da mayor tiempo para reaccionar. Por lo tanto, la conversión dentro de la membrana es mayor a medida que el radio del poro disminuye, como se puede observar en la gráfica 5.12.



Gráfica 5.12 Conversión a la salida de la membrana en función del radio del poro, dentro de la membrana, para diferentes longitudes del reactor, $\zeta=0.05, 0.5$ y 1.0 .

Pese a que la conversión dentro de la membrana sea mayor cuando se disminuye el radio del poro, la conversión total en el reactor es menor, gráfica 5.13, debido a que, como ya se mencionó anteriormente, cuando se reduce el tamaño del poro la cantidad de materia que se transfiere es menor, por lo tanto la cantidad total de materia que reacciona también es menor.



Gráfica 5.13 Conversión a la salida del reactor en función del radio del poro.

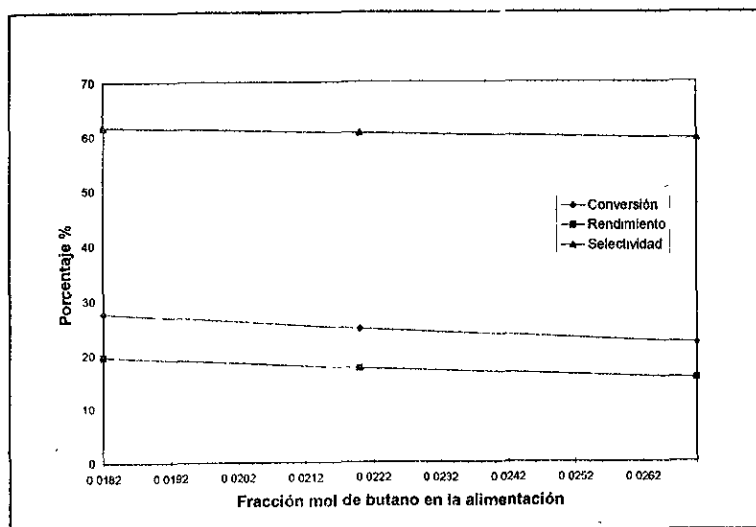
El efecto del radio del poro sobre la transferencia de masa también se puede observar en el tiempo de residencia difusional Θ . En la tabla 5.4 se observa que al disminuir el radio del poro Θ también disminuye, por lo tanto el flujo máximo a través de la membrana es menor.

r_p	200 Å	110 Å	50 Å
Θ	2.39	1.3147	0.597

5.3 Concentración de Butano en la alimentación

El rango de variación de la concentración de butano en la alimentación será el mismo que se ocupa en el reactor de lecho empacado, es decir, x_{10} va de 0.0182 a 0.027.

La variación de la concentración de butano en la alimentación afecta a la conversión, X , al rendimiento, Y , y a la selectividad, S , en el reactor de membrana de la misma manera que lo hace en el reactor empacado. Cuando la fracción mol de butano aumenta la X , Y y S disminuyen, como se observa en la gráfica 5.14



Gráfica 5.14 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la fracción mol de butano en la alimentación.

Al aumentar la concentración de butano se aumenta la cantidad de moles consumidas, pero a su vez, se aumenta la cantidad alimentada, como se observa en la tabla 5.5. Por lo tanto la relación que define a la conversión, rendimiento y selectividad se ve disminuida al aumentar la fracción mol de butano en la alimentación.

Fracción de butano en la alimentación	0.0182	0.022	0.027
Concentración de entrada (mol/m ³)	0.4482	0.5467	0.6649
Concentración de salida (mol/m ³)	0.28027	0.35532	0.4467
Moles consumidas por m ³	0.1679	0.1914	0.2182

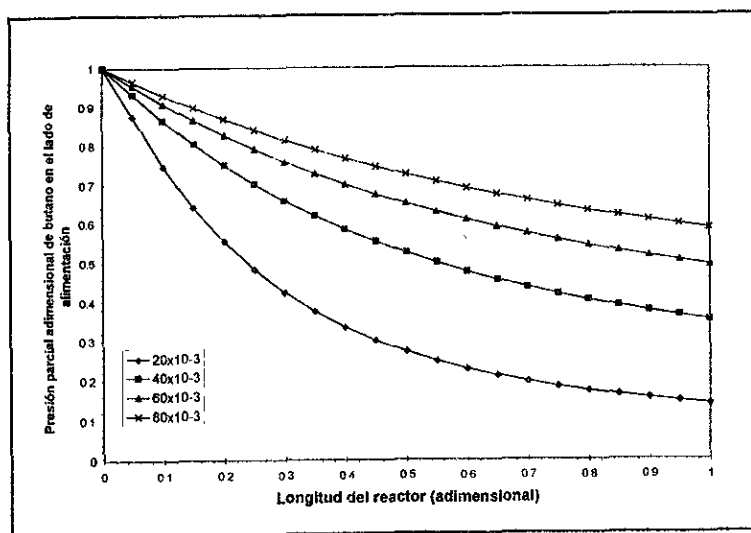
5.4 Flujos de Operación

A diferencia del reactor empacado, para el análisis de el de membrana catalítica se tienen dos flujos de operación, uno en el lado de alimentación y otro en el lado permeable o flujo de arrastre.

Flujo de Alimentación

El flujo de alimentación se variará en un rango de 20×10^{-3} a 80×10^{-3} kmol/hr.

En la gráfica 5.15 se presentan los perfiles de concentración para el butano a lo largo del reactor para los diferentes flujos de alimentación. A medida que el flujo de alimentación es menor el perfil de concentraciones es más pronunciado y la presión parcial a la salida del reactor es menor. Por lo tanto, cuando se disminuye el flujo de alimentación se aumenta la transferencia de masa hacia la membrana. Cuando el flujo de alimentación es menor el fluido tiene mayor tiempo de contacto con la membrana, por lo que la transferencia de masa hacia la membrana se ve favorecida.

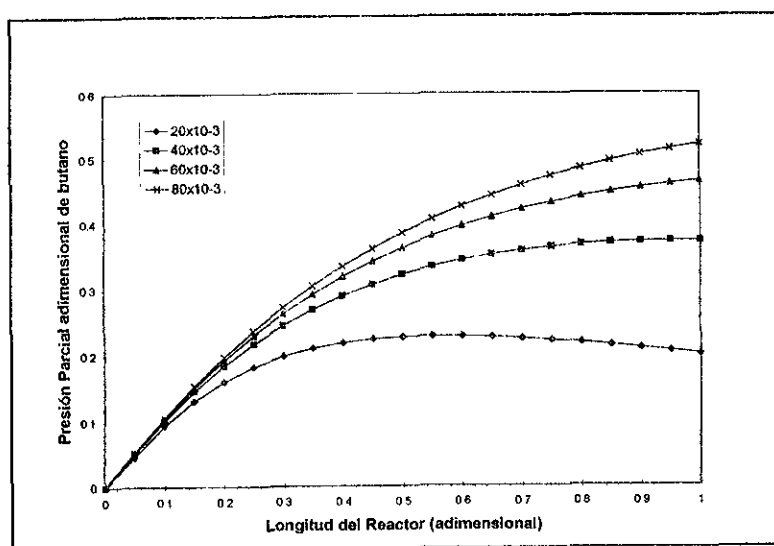


Gráfica 5.15 Perfiles de presión parcial del butano a lo largo del reactor en el lado de alimentación, para los diferentes valores del flujo de alimentación.

En la tabla 5.6 se presenta la variación del tiempo de residencia difusional, Θ , con el flujo de alimentación. Cuando el flujo de alimentación disminuye Θ aumenta, es decir Θ es inversamente proporcional al flujo de alimentación (ecuación 5.3).

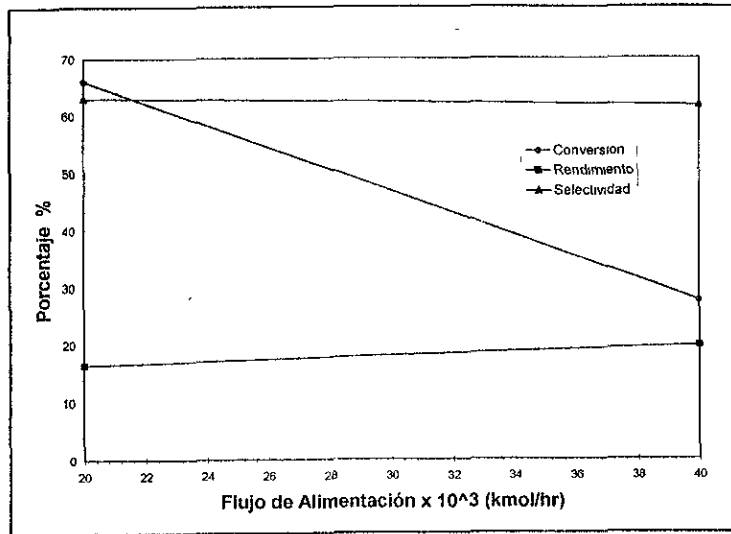
Tabla 5.6 Tiempo de residencia difusional en función del flujo de alimentación	
Flujo de Alimentación (kmol/hr)	Tiempo de residencia difusional Θ (adimensional)
20×10^{-3}	2.629
40×10^{-3}	1.314
60×10^{-3}	0.879

Los perfiles de presiones parciales del butano en el lado permeable para los diferentes flujos de alimentación se encuentran en la siguiente gráfica 5.16. Se observa que a medida que el flujo de alimentación es menor la concentración de salida del butano también es menor. Por lo tanto, disminuir el flujo de alimentación no favorece a la transferencia de masa de la membrana hacia el lado permeable.



Gráfica 5.16 Perfiles de presión parcial del butano a lo largo del reactor en el lado de alimentación, para los diferentes valores del flujo de alimentación.

En la gráfica 5.17 se presentan la conversión, rendimiento y selectividad en función del flujo de alimentación. La conversión disminuye abruptamente al aumentar el flujo de alimentación, mientras que el rendimiento y la selectividad se ven ligeramente afectados. La conversión aumenta al reducir el flujo de alimentación, debido a que las concentraciones de salida del butano son menores.



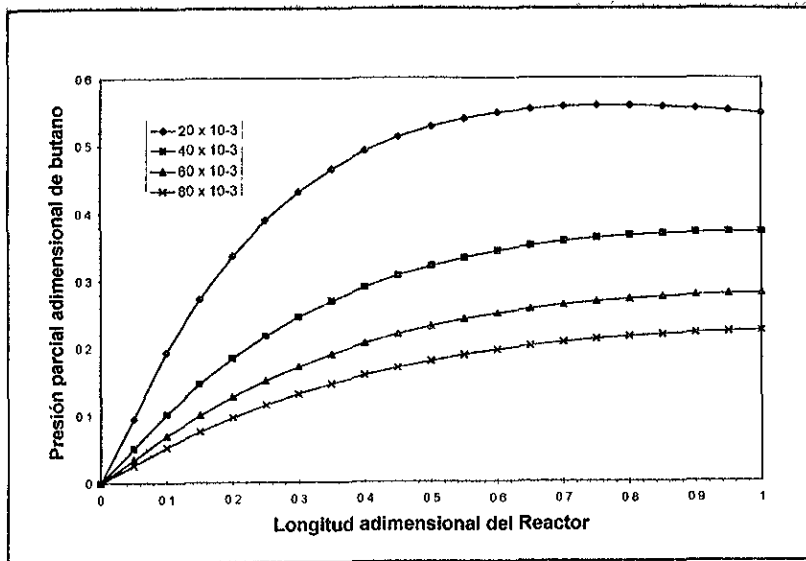
Gráfica 5.17 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función del flujo de alimentación.

Para los flujos de alimentación de 60×10^{-3} y de 80×10^{-3} se obtienen conversiones negativas, por lo tanto el reactor no se puede operar a esas condiciones.

Flujo permeable

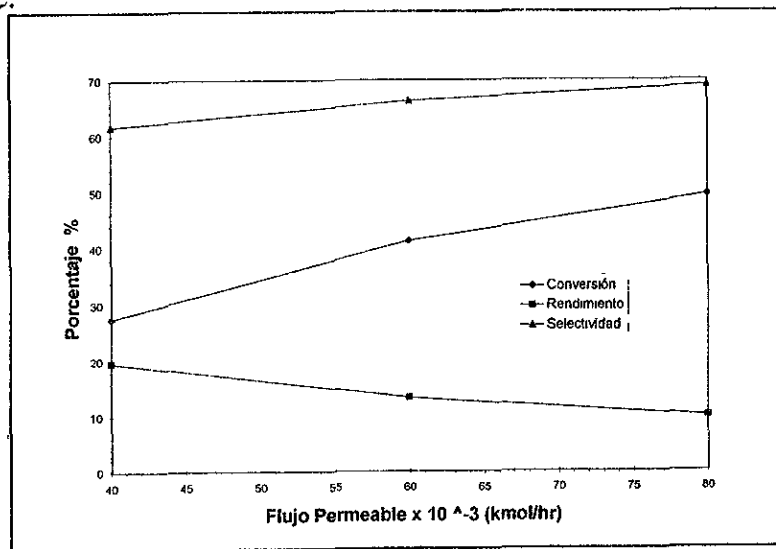
El rango de variación de variación del flujo permeable es el mismo que el del flujo de alimentación, los flujos varían de 20×10^{-3} a 80×10^{-3} kmol/hr.

Cuando se disminuye el flujo permeable la concentración de salida del butano es mayor, lo cual se observa en la gráfica 5.18. El reducir el flujo de arrastre aumenta la transferencia de masa de la membrana hacia el lado permeable. Por lo tanto, el flux difusivo J_i en el límite de la membrana, es decir cuando $\xi = 1$, es mayor cuando disminuye el flujo permeable.



Gráfica 5.18 Perfiles de presión parcial de butano a lo largo del reactor en el lado permeable, para diferentes flujos de arrastre.

En la gráfica 5.19 se encuentra la conversión, el rendimiento y la selectividad en función del flujo permeable. Se observa que el rendimiento es menor a medida que el flujo aumenta, debido a que al aumentar el flujo de arrastre se disminuye la transferencia de masa, por lo cual, la concentración de salida del anhídrido maleico en el lado permeable es menor. Al mismo tiempo, la concentración de butano en el lado permeable también es menor al aumentar el flujo de arrastre, por lo tanto la conversión aumenta al aumentar el flujo permeable.



Gráfica 5.19 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función del flujo permeable

Cuando se opera el reactor con el flujo permeable de 20×10^{-3} kmol/hr se obtienen conversiones negativas, por lo tanto no es posible operar el reactor a esas condiciones.

5.5 Temperatura de Operación

Para el análisis de la temperatura de operación se trabajará el mismo rango que en el análisis del reactor empacado, debido a las condiciones de seguridad antes mencionadas. El rango es de 350 a 420°C.

Las constantes de reacción, k 's, ecuación (1.11), al igual que la difusividad, son funciones de la temperatura. La variación de las constantes de velocidad de reacción se presenta en la tabla (4.2), se observa que las constantes de reacción se abaten cuando disminuye la temperatura. La difusividad también disminuye al reducir la temperatura, pero no tan abruptamente como las constantes de velocidad, como se observa en la tabla 5.7, debido a que las k 's son funciones exponenciales de la temperatura.

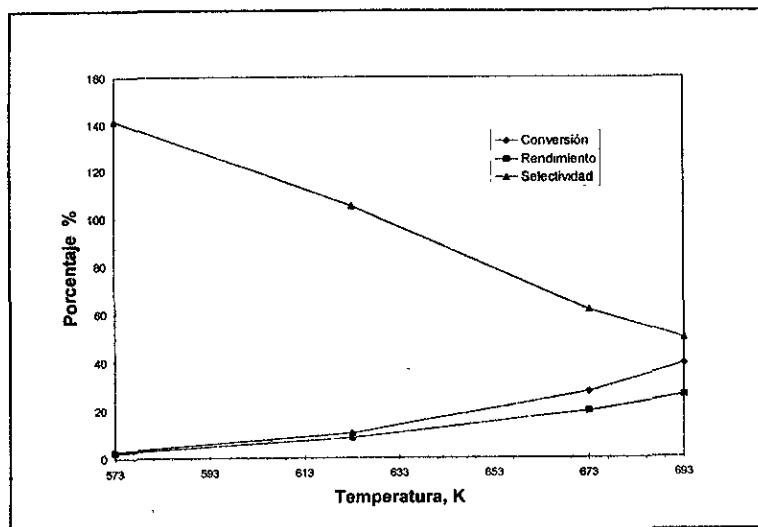
Temperatura K	Butano (m ² /s)	AM (m ² /s)	CO ₂ (m ² /s)	CO (m ² /s)
573	3.36×10^{-6}	3.49×10^{-6}	3.63×10^{-6}	3.68×10^{-6}
623	2.58×10^{-6}	2.69×10^{-6}	2.79×10^{-6}	2.38×10^{-6}
673	3.85×10^{-6}	4.01×10^{-6}	4.17×10^{-6}	4.23×10^{-6}
693	4.83×10^{-6}	5.03×10^{-6}	5.23×10^{-6}	5.30×10^{-6}

En la tabla 5.8 se encuentra reportado el modulo de Thiele, ϕ , en función de la temperatura. Se observa que ϕ es menor a 1 e indica que el fenómeno controlante es el catalítico. A medida que la temperatura disminuye es mas el efecto del fenómeno catalítico.

Temperatura K	Constante de Rapidez k_I (mol / m ³ *s*atm ^{0.54})	Difusividad (m ² /s)	ϕ adimensional
573	0.093	3.357×10^{-6}	0.1567
623	0.448	3.496×10^{-6}	0.3506
673	1.704	3.634×10^{-6}	0.6969
693	2.754	3.688×10^{-6}	0.8925

En la gráfica 5.20 se presenta la conversión, el rendimiento y la selectividad en función de la temperatura. La conversión y el rendimiento aumentan con el aumento de temperatura, mientras que la selectividad disminuye. Si se compara la siguiente gráfica con la gráfica (4.7) para el reactor empacado, en el cual no se presenta difusión, se observa que

tiene el mismo comportamiento, lo que indica que la disminución de la velocidad de reacción con la temperatura es la que provoca este comportamiento en la X, el Y y la S .



Gráfica 5.20 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la Temperatura de Operación

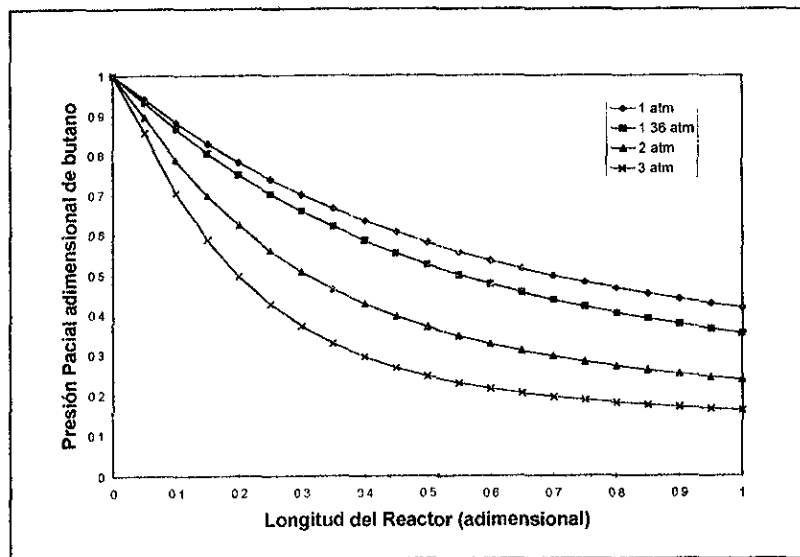
La selectividad disminuye al aumentar la temperatura, al igual que en el reactor empacado, debido al aumento en la velocidad de reacción para la descomposición del anhídrido maleico.

5.6 Presión Total

Presión Total en el lado de Alimentación

El rango de variación de la presión del lado de alimentación será de 3 a 1 atm, el límite inferior es la presión a la que se opera el lado permeable. Cabe recordar que la presión total en el lado de los tubos se considera constante a lo largo del reactor.

La presión es una variable importante debido a que el sistema es gaseoso, por lo que al aumentar la presión total en el lado de alimentación se aumenta la concentración del butano. Al aumentar la presión parcial de butano en el lado de alimentación el gradiente de concentraciones es mayor, por lo tanto la transferencia de masa también aumenta, como se puede observar en la gráfica 5.21, donde los perfiles de concentraciones del butano en el lado de alimentación son más pronunciados a medida que la presión total es mayor.



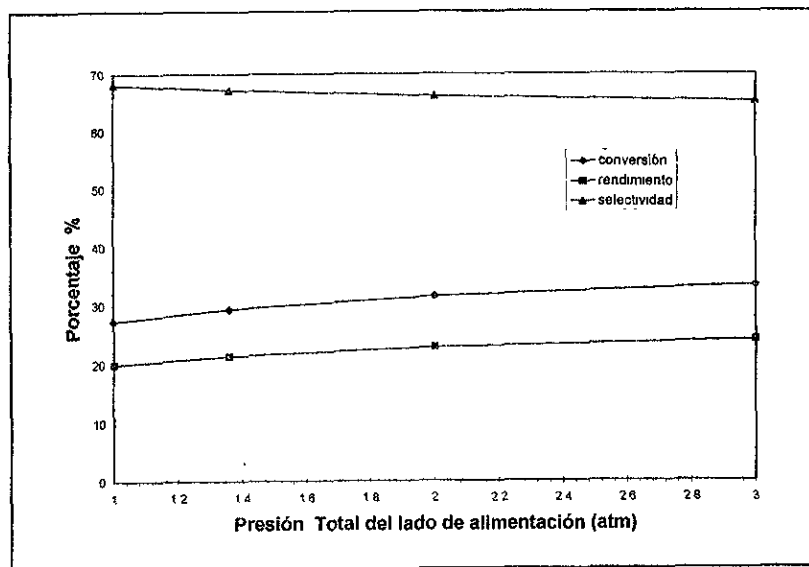
Gráfica 5.21 Perfiles de presión parcial de butano a lo largo del reactor en el lado de alimentación, para diferentes valores de presión de alimentación

En la tabla 5.9 se encuentran el tiempo de residencia difusional Θ para las diferentes presiones de alimentación, se observa que Θ aumenta al incrementarse la presión, lo que indica que el flux difusivo del butano, J_1 , es mayor.

Tabla 5.9 Tiempo de residencia difusional y Modulo de Thiele en función de la presión de alimentación		
Presión en el lado de alimentación P_f (atm)	Tiempo de Residencia difusional Θ	Modulo de Thiele ϕ
1	0.966	0.7479
1.36	1.3147	0.6969
2	1.9334	0.6377
3	2.9	0.5809

En la tabla 5.9 se encuentra el modulo de Thiele, el cual disminuye al aumentar la presión de alimentación P_f , debido a que la velocidad de difusión es mayor. Nótese que el modulo de Thiele es menor a la unidad, por lo tanto la velocidad catalítica sigue siendo la controlante en todos los casos.

La conversión y el rendimiento aumentan a medida que la presión de alimentación es mayor, como se observa en la gráfica 5.22. El incremento es debido a que el aumento de la presión favorece la transferencia de masa, por lo tanto la cantidad de materia que entra a la membrana para reaccionar es mayor.

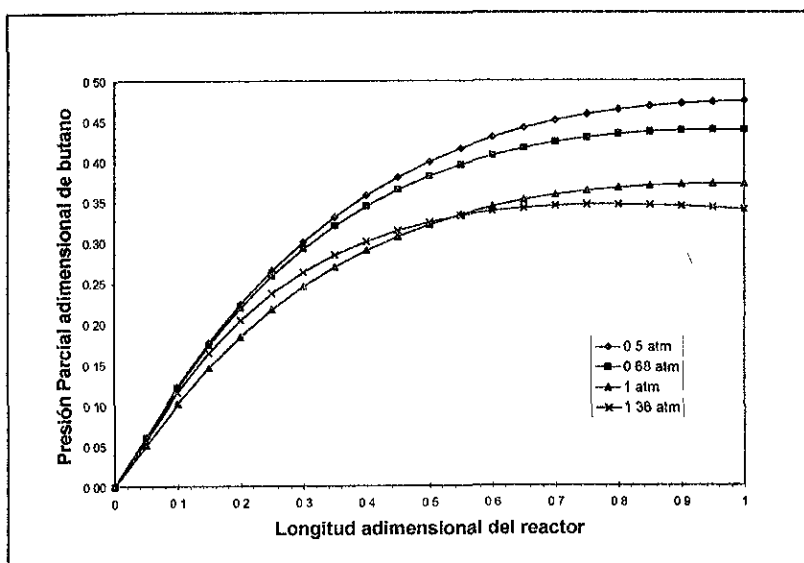


Gráfica 5.22 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la Presión Total de el lado de alimentación.

Presión Total en el lado Permeable

La presión de el lado permeable no debe de sobrepasar la presión a la cual se opera el lado de alimentación, de modo que el rango para el análisis de la presión permeable será de 0.5 a 1.36 atm.

Al aumentar la presión de el lado permeable se presenta el efecto contrario a cuando se aumenta, el cual es de esperarse, ya que al aumentar la presión en el lado de alimentación la fuerza que impulsa al fluido hacia la membrana es mayor, y cuando aumentamos la presión permeable la fuerza de resistencia del paso del fluido hacia el lado permeable también aumenta. Lo anterior se observa en la gráfica 5.23, cuando la presión permeable es menor la concentración que se alcanza en el lado permeable es mayor.

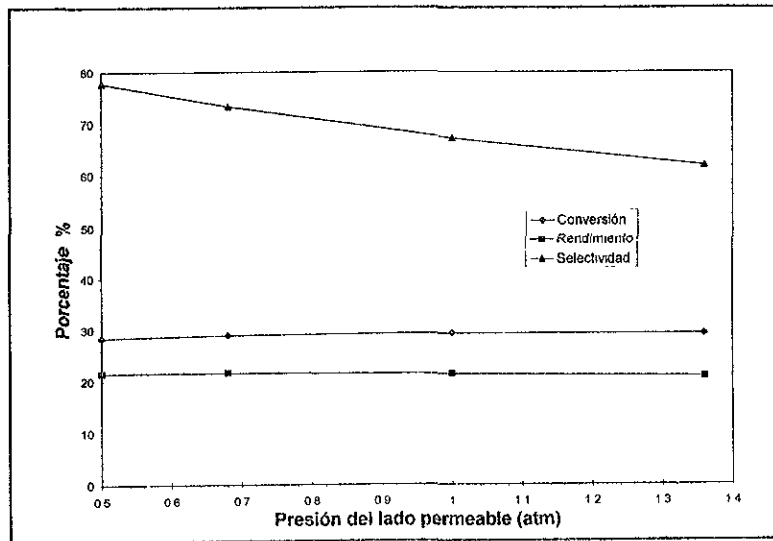


Gráfica 5.24 Perfiles de presión parcial de butano a lo largo del reactor en el lado de alimentación, para diferentes valores de presión permeable.

Pero aunque sea mayor la fracción de salida que se obtiene cuando la presión permeable es menor, la presión parcial en atm de butano, es menor debido a que la presión total de ese lado también lo es

Tabla 5.10 Presión parcial de butano en función de la presión permeable		
Presión permeable (atm)	Fracción adimensional y acotada de butano en $\xi=1$	Presión parcial de butano (atm)
0.5	0.4743	0.0043
1	0.3716	0.00676

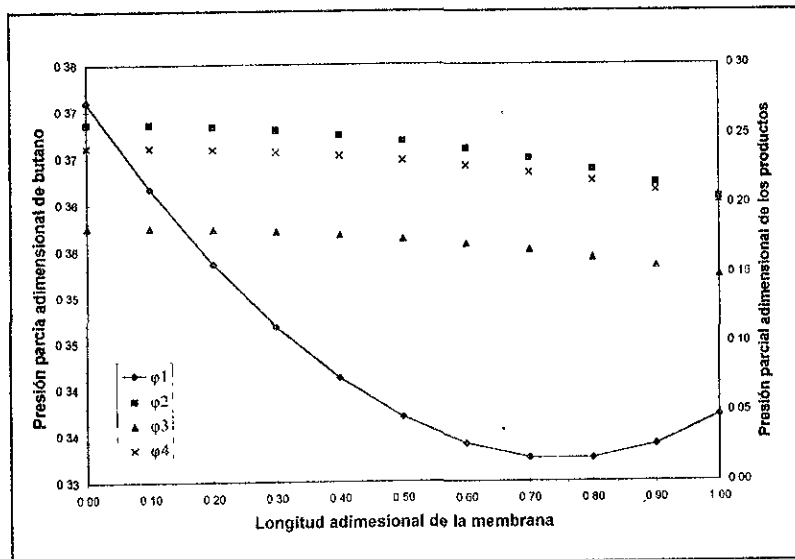
Por lo anterior es que en la gráfica 5.2.6.2-3 se observa que la X disminuye cuando es menor la presión permeable



Gráfica 5.24 Conversión, Rendimiento y Selectividad a la salida del reactor en función de la presión permeable.

También se puede observar que la variación en la conversión y el rendimiento es más pequeña, aun de la que se presenta cuando se varía la presión en el lado de alimentación, gráfica 5.2.6.1-1, mientras que en la selectividad se presenta un mayor cambio.

Entre menor sea la diferencia de presiones entre ambos lados del reactor las presiones parciales de butano llegan a igualarse a una menor longitud del reactor ζ , lo cual provoca un cambio en el sentido del flujo de transferencia de masa como se puede observar en la gráfica 5.25.

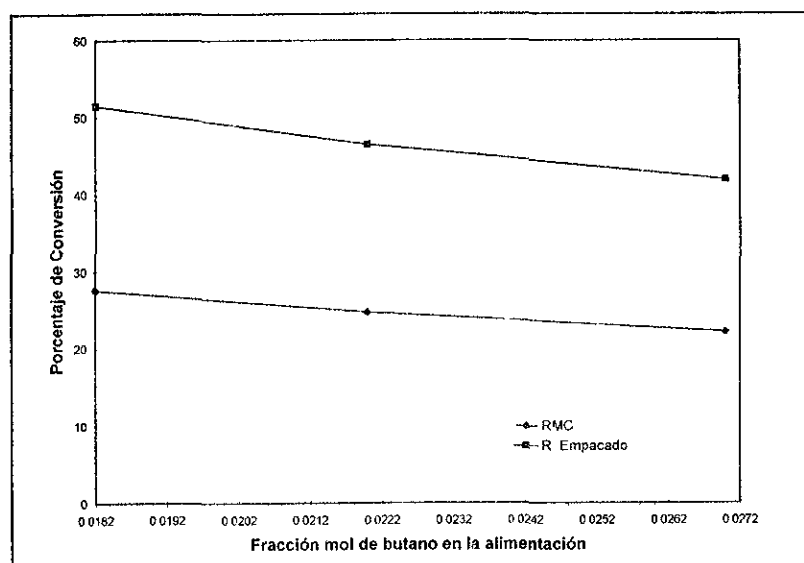


Gráfica 5.25 Perfiles de presión parcial de butano (línea continua), AM, CO₂ y CO dentro de la membrana, para una Pp= 1.36 atm y Pf = 1.36 atm

5.7 Comparación entre el Reactor de Lecho Empacado y el de Membrana Catalítica en condiciones Isotérmicas

Uno de los principales objetivos de este trabajo de tesis es el de realizar una comparación entre los dos tipos de reactores utilizados para la obtención del anhídrido maleico y observar las ventajas que puede presentar el uso de los reactores de membrana catalítica para reacciones que presenten un esquema de reacción como el de la oxidación parcial del butano. En esta comparación se observa como afectan a cada reactor las variables de operación.

En la gráfica 5.26 se gráfica la conversión a la salida de los reactores vs la concentración de butano en la alimentación. Se observa que la curva para el reactor empacado se encuentra arriba de la del reactor de membrana. Los porcentajes de conversión obtenidos para el reactor empacado son aproximadamente el doble de los obtenidos para el reactor de membrana. Y el mismo caso se presenta para el rendimiento.



Gráfica 5.26 Conversión vs Fracción mol de butano en la alimentación, en el reactor empacado y en el de membrana catalítica.

Si comparamos la masa de catalizador presente en el reactor de lecho empacado con la cantidad que se puede presentar en el reactor de membrana catalítica, se obtiene que en el reactor empacado hay 6 veces más catalizador que en el de membrana, y sin embargo el porcentaje de conversión es solamente del doble. En el caso de la selectividad los porcentajes obtenidos son muy similares para ambos reactores.

Al comparar los resultados obtenidos con la variación de la temperatura de operación se observa el mismo comportamiento en ambos reactores para las variable, la conversión y el rendimiento aumentan con la temperatura y selectividad disminuye. Y también se observa la misma proporción que en el caso de la concentración, es decir, los valores obtenidos en el reactor empacado son prácticamente el doble de los obtenidos para

En la siguiente tabla 5.13 se comparan la conversión, rendimiento y selectividad en función de la presión total en el reactor empacado y de la presión del lado de alimentación para el reactor de membrana catalítica.

Presión (atm)	Reactor de Lecho Empacado			Reactor de Membrana Catalítica		
	Conversión	Rendimiento	Selectividad	Conversión	Rendimiento	Selectividad
1	51	37	64	27	20	68
2	55	35.5	46	31	23	66
3	57.5	34	37	33	24	65

En ambos reactores se observa que los rangos de variación de la conversión es pequeño, de menos de un 10% , y nuevamente en el reactor empacado tenemos una conversión aproximadamente dos veces mayor a la obtenida en el reactor de membrana.

Al aumentar la presión en el lado de alimentación en el reactor de membrana se observa que el rendimiento disminuye, al contrario de lo que sucede con el rendimiento en el reactor de lecho empacado al aumentar la presión total. En la selectividad también se observa una importante diferencia, ya que en el reactor empacado al aumentar la presión la selectividad disminuye considerablemente mientras que al aumentar la presión de alimentación la selectividad solo disminuye un 3%. La diferencia en el comportamiento de las variables en el reactor empacado y en el de membrana catalítica se debe a que la presiones de operación en este último afectan principalmente a la transferencia de masa.

En la tabla 5.14 se presentan los resultados de la variación de la presión de el lado permeable en el reactor de membrana catalítica.

Presión atm	Conversión	Rendimiento	Selectividad
0.5	28.4	21.4	77.8
0.68	28.9	21.5	73.4
1	29.3	21.3	67.2
1.36	29.2	20.8	61.8

Observando los resultados de la tabla anterior se observa que la presión en el lado permeable prácticamente no afecta a la conversión ni al rendimiento, pero sí tiene un mayor efecto en la selectividad que la presión en el lado de alimentación, esto debido a que la presión en el lado permeable regulan la transferencia de masa hacia este lado.

Como se puede observar después de esta comparación la principal ventaja del reactor de membrana es que se obtiene mayor conversión con una menor cantidad de catalizador, ventaja que tendría que ser analizada en un costo-beneficio en la construcción de un reactor de lecho empacado o uno de membrana. Cabe mencionar que en este trabajo de tesis se simuló un sólo modelo de reactor de membrana de los presentados en el capítulo 1, debido a que resultaba más interesante observar los efectos al tener la reacción y difusión en la membrana, a los que se tendrían si la membrana solo sirviera para la separación física.

También es importante mencionar que el reactor de membrana es más versátil, como por ejemplo permite manejar diferentes flujos en la alimentación y en el arrastre, lo cual no es posible en el reactor empacado, lo cual permitiría tener un flujo muy pequeño de arrastre y obtener altas concentraciones de los productos deseados.

CONCLUSIONES

Después de haber desarrollado este trabajo de tesis y de cumplir los objetivos secundarios se puede concluir, en base a ellos, lo siguiente :

- 1) Para describir el comportamiento del reactor de lecho empacado se utilizó el modelo unidimensional. Para el caso isotérmico se resolvió un sistema de 4 ecuaciones diferenciales, y para el no isotérmico - no adiabático uno de 5 ecuaciones.
- 2) Para la descripción del reactor de membrana catalítica se tomó como base los modelos desarrollados por Sun y col. (1990), Champagnie y col.(1992), e Itoh y col. (1990), para reacciones de deshidrogenación en esta clase de reactores. Los modelos matemáticos para los reactores de membrana catalítica se dividen en dos : el modelo global, el cual es un problema de valor inicial como el del reactor de lecho empacado, y en el modelo local, el cual es un problema de valores a la frontera. Para la resolución del modelo global se utilizó el mismo método numérico aplicado en la solución del reactor empacado, y para el modelo local se utilizó el método de colocación ortogonal. Para resolver el problema completo se desarrollo un programa "base" en el cual se conjuntan el Runge-Kutta y la subrutina Colsys de acuerdo al algoritmo mostrado en el capítulo 5.

En el análisis de resultados del reactor empacado en operación isotérmica y en no - isotérmica se puede concluir que no existen grandes diferencias entre los dos casos ya que los resultados obtenidos para las variables son muy similares, pero es más común operar bajo condiciones no isotérmicas con reacciones altamente exotérmicas, además como se observó en el caso no isotérmico la temperatura que controla el reactor empacado es la temperatura del baño.

Una de las principales características de los reactores de membrana catalítica es que se presenta la competencia entre los fenómenos catalítico y de difusión, como se observó al analizar el radio del poro. El definir las características físicas de la membrana, espesor y radio del poro, en la simulación de un RMC se buscó obtener los óptimos resultados y que fueran físicamente razonables.

Después de haber realizado la comparación entre el reactor de lecho empacado y el de membrana catalítica se puede concluir que en el último se obtiene, con seis veces menos masa de catalizador, una conversión y un rendimiento únicamente dos veces menor que los obtenidos en el reactor de lecho empacado, para las mismas condiciones de temperatura y de concentración de butano en la alimentación, es decir se obtiene más moles de anhídrido maleico por gramo de catalizador. En el reactor de membrana el catalizador se encuentra impregnado en toda la membrana, y al ser esta un material poroso (con microporos de 200 Å) ofrece mayor área superficial para efectuar la reacción que el reactor empacado, ya que el catalizador utilizado en este último tiene un área superficial de 11 m²/gm, por lo cual lo anterior.

Otra ventaja observada en el reactor de membrana catalítica es que al aumentar la presión del lado de alimentación se incrementa la conversión y no disminuye la selectividad, a diferencia de lo que ocurre en el reactor empacado, por lo tanto en el RMC se convierte más butano en anhídrido maleico, y el rendimiento se incrementa.

Cabe resaltar que las ventajas de los reactores de membrana están comprobadas para las reacciones de hidrogenación y reversibles como se menciona en el capítulo 1, pero sobre reacciones de oxidación apenas se está empezando los estudios. Principalmente con sistemas de reacción con un producto intermedio deseado, como es el caso de la oxidación parcial del butano a anhídrido maleico. Con esta reacción se puede estudiar la transferencia de masa junto con la reacción dentro de la membrana. Los reactores de membrana pueden ofrecer ventajas a este tipo de reacciones tales como la separación de los reactivos, la alimentación controlada de un reactivo, ventajas que pueden traer mayor seguridad a la operación de reactores con reacciones altamente exotérmicas como son las oxidaciones. A pesar de que los resultados obtenidos en este trabajo no fueron muy alentadores para llevar a cabo la oxidación de butano en este modelo particular de los reactores de membrana no se debe descartar a todos los modelos de RMC como una buena opción para llevar a cabo éste proceso. Este trabajo presenta un modelo que se puede tomar como base para desarrollar un modelo más complejo, como el realizar la simulación a condiciones no isotérmicas o proponer una alimentación de los reactivos por separado.

Las propuestas para desarrollar más el tema de los reactores de membrana catalítica son muy amplias debido a lo inexplorado del mismo, pero después de haber realizado este trabajo se propone lo siguiente :

- Realizar la simulación del reactor de membrana catalítica con un modelo para condiciones no isotérmicas
- Optimizar las condiciones de operación
- Realizar la simulación del reactor considerando otros modelos de reactor de membrana como el de una membrana selectiva, flujos separados de alimentación, dosificación de un reactivo
- Realizar trabajos experimentales para contar con parámetros más adecuados para la simulación y poder obtener resultados más precisos.

APENDICE A . METODOS NUMERICOS

Problemas de valor inicial

Se llama ecuación diferencial aquella ecuación que contiene una variable dependiente y sus derivadas con respecto a una o más variables independientes. Y muchos fenómenos que se estudian en ingeniería química se pueden expresar por medio de las ecuaciones diferenciales, y cuyas soluciones son funciones que representan el comportamiento de los fenómenos.

Las soluciones de estas ecuaciones diferenciales no son en general un problema sencillo, pero se facilita en buena medida gracias a los métodos numéricos.

La ecuación diferencial ordinaria (EDO) general, es aquella en la que existe solamente una variable independiente, por lo que sus derivadas son totales, y es de primer orden cuando solo tiene primeras derivadas, y es de la forma:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad \text{A-1}$$

En la teoría de las EDO se establece que su solución general debe contener una constante arbitraria c , de tal modo que la solución general de la ecuación A-1 es

$$F(x, y, c) = 0 \quad \text{A-2}$$

La ecuación A-2 representa una familia de curvas en el plano x - y , obtenida cada una de ellas para un valor particular de c . Cada una de estas curvas corresponde a una solución particular de la EDO, y analíticamente dichas constantes se obtienen exigiendo que la solución de esa ecuación pase por algún punto (x_0, y_0) ; esto es, que

$$y(x_0) = y_0 \quad \text{A-3}$$

lo cual significa que la variable dependiente y vale y_0 cuando la variable independiente x vale x_0 .

En la práctica la gran mayoría de las ecuaciones no pueden resolverse utilizando técnicas analíticas, entonces se deberá recurrir a los métodos numéricos.

Cuando se usan métodos numéricos no se encuentran soluciones de la forma $F(x, y, c) = 0$, ya que se trabajan con números y dan por resultado números. Sin embargo, el propósito usual de encontrar una solución es determinar valores de y (números) correspondientes a valores específicos de x .

Los problemas de valor inicial son aquellos en los que se tienen una ecuación diferencial, como la ecuación A-1 y una condición como A-3, simultáneamente.

Los métodos numéricos para resolver estos problemas también se denominan métodos de solución paso a paso, ya que partir de uno o varios puntos conocidos calculan el siguiente ; una vez calculado se apoyan en éste y en los anteriores para calcular uno más, y así sucesivamente.

El problema de valor inicial (PVI) por resolver numéricamente queda formulado como sigue :

1. Una ecuación diferencial de primer orden
2. El valor de y en un punto conocido x_0 (condición inicial)
3. El valor x_f donde se quiere conocer el valor de y (y_f)
que en lenguaje matemático quedará así

$$\text{PVI} \quad \begin{cases} \frac{dy}{dx} = f(x, y) \\ y(x_0) = y_0 \\ y(x_f) = ? \end{cases}$$

Existen varios métodos numéricos para la resolución de los PVI, entre los cuales se pueden mencionar el de Euler, Euler Modificado, polinomios de Taylor y el de Runge-Kutta.

La ventaja de el método de Runge-Kutta con respecto a los de Euler consiste en que el primero tiene un orden de error menor, por lo tanto, es posible utilizar un tamaño de paso no tan pequeño y tener la misma o una mayor exactitud. Y con respecto a la aproximación a través de polinomios de Taylor, tienen la desventaja de que se requieren evaluar las derivadas sucesivas de F .

Por lo anterior en este trabajo se utilizará el método de Runge-Kutta de cuarto orden para resolver el problema de valor inicial que se presenta en el modelo del Reactor de lecho empacado, y el método de Euler para el modelo del Reactor de Membrana Catalítica, debido a que con este último se reduce considerablemente el número de cálculos, y brinda una buena aproximación.

Método de Euler

Uno de los métodos más sencillos para resolver ecuaciones diferenciales de primer orden con condiciones iniciales es el método de Euler ; consiste en integrar la ecuación diferencial

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad \text{A-4}$$

entre el punto x_i y el siguiente x_{i+1} , esto es :

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} y'(x) dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y_i) dx \quad \text{A-5}$$

Al integrar el miembro de la izquierda en la ecuación A-4 se obtiene

$$y(x) \Big|_{x_i}^{x_{i+1}} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y_i) dx \quad \text{A-6}$$

y es igual a

$$y_{i+1} - y_i = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y_i) dx \quad \text{A-7}$$

Para integrar el miembro de la derecha en la ecuación A-6 se utiliza la integración numérica.

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = h \left[ny_0 + \frac{n^2}{2} \Delta y_0 + \left(\frac{n^3}{6} - \frac{n^4}{4} \right) \Delta^2 y_0 + \dots \right] \quad \text{A-8}$$

Al integrar entre los puntos x_0 y x_1 se tiene :

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx = h \left[y_0 + \frac{1}{2} \Delta y_0 - \frac{1}{12} \Delta^2 y_0 + \dots \right] \quad \text{A-9}$$

donde

$$y_0 = f(x_0)$$

$$\Delta y_0 = y_1 - y_0 = f(x_1) - f(x_0)$$

$$\Delta^2 y_0 = y_2 - 2y_1 + y_0 = f(x_2) - 2f(x_1) + f(x_0)$$

.

.

.

Al sustituir $f(x)$ por una función de dos variables $f(x, y)$ e integrar entre un punto cualquiera, x_i , y el siguiente, x_{i+1} , se obtiene :

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y) dx = h \left[f(x_i, y_i) + \frac{1}{2} [f(x_{i+1}, y_{i+1}) - f(x_i, y_i)] + \dots \right] \quad \text{A-10}$$

El método de Euler consiste en integrar el segundo miembro de la expresión, considerando únicamente el primer sumando de la expresión anterior con su correspondiente error :

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y) dx = hf(x_i, y_i) + e_r \quad \text{A-11}$$

Si se desprecia el error y se substituye esta última en la ecuación A-6 se obtiene

$$y_{i+1} - y_i = hf(x_i, y_i) \quad \text{A-12}$$

y al despejar y_{i+1} :

$y_{i+1} = y_i + hf(x_i, y_i)$ $i = 0, 1, 2, \dots$	A-13
---	------

Las ecuaciones anteriores se utilizan para resolver una ecuaciones diferencial, y a continuación se la forma general para un sistema de n ecuaciones diferenciales, de la forma

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dx} &= f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ \frac{dy_2}{dx} &= f_2(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ &\vdots \\ \frac{dy_n}{dx} &= f_n(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \end{aligned}$$

con condiciones iniciales

$$\begin{aligned} y_1(x_0) &= y_{1,0} \\ y_2(x_0) &= y_{2,0} \\ &\vdots \\ y_n(x_0) &= y_{n,0} \end{aligned}$$

Las ecuaciones del método de Euler para resolver un sistema de n ecuaciones son :

$$\begin{aligned} y_{1,i+1} &= y_{1,i} + hf_1(x_i, y_{1,i}, y_{2,i}, \dots, y_{n,i}) \\ y_{2,i+1} &= y_{2,i} + hf_2(x_i, y_{1,i}, y_{2,i}, \dots, y_{n,i}) \\ &\vdots \\ y_{n,i+1} &= y_{n,i} + hf_n(x_i, y_{1,i}, y_{2,i}, \dots, y_{n,i}) \end{aligned}$$
$$i = 0, 1, 2, \dots$$

En este trabajo de tesis en el planteamiento del modelo global del reactor de membrana se obtiene un sistema de 5 ecuaciones diferenciales de primer orden con condiciones iniciales, las cuales se resolverán por este método, por la su simplicidad y eficacia.

Métodos de Runge-Kutta

Los métodos asociados con los nombres de Runge, Kutta, Heun y otros para resolver problemas de valor inicial, consisten en obtener un resultado que se obtendría al utilizar un número finito de términos de una serie de Taylor de la forma

$$y_{i+1} = y_i + hf(x_i, y_i) + \frac{h^2}{2!} f'(x_i, y_i) + \frac{h^3}{3!} f''(x_i, y_i) + \dots \quad A-14$$

con una aproximación en la cual se calcula y_{i+1} de una fórmula del tipo

$$y_{i+1} = y_i + h [\alpha_0 f(x_i, y_i) + \alpha_1 f(x_i + \mu_1 h, y_i + b_1 h) + \alpha_2 f(x_i + \mu_2 h, y_i + b_2 h) + \dots + \alpha_p f(x_i + \mu_p h, y_i + b_p h)] \quad A-15$$

donde las α , μ , y b se determinan de modo que si se expandiera $\alpha_j f(x_i + \mu_j h, y_i + b_j h)$, con $1 \leq j \leq p$ en series de Taylor alrededor de (x_i, y_i) , se observaría que los coeficientes de h , h^2 , h^3 , etc. coincidirían con los coeficientes correspondientes de la primera ecuación.

A continuación se derivará sólo el caso más simple, cuando $p = 1$, para ilustrar el procedimiento del caso general, ya que los lineamientos son los mismos.

A fin de simplificar y sistematizar la derivación, conviene expresar la ecuación A-15 con $p = 1$ en la forma

$$y_{i+1} = y_i + h [\alpha_0 f(x_i, y_i) + \alpha_1 f(x_i + \mu h, y_i + bh)] \quad A-16$$

Obsérvese que en esta expresión se evalúa f en (x_i, y_i) y $(x_i + \mu h, y_i + bh)$. El valor $x_i + \mu h$ es tal que $x_i < x_i + \mu h < x_{i+1}$ para mantener la abscisa del segundo punto dentro del intervalo de interés (véase fig. A-1), con lo que $0 < \mu \leq 1$.

Por otro lado, b puede manejarse más libremente y expresarse $y_i + bh$, sin pérdida de generalidad, como una ordenada arriba o abajo de la ordenada que da el método de Euler simple

$$y_i + bh = y_i + \lambda hf(x_i, y_i) = y_i + \lambda k_0 \quad A-17$$

con $k_0 = hf(x_i, y_i)$

Queda entonces por determinar α_0 , α_1 , μ y λ tales que la ecuación A-16 tenga una expresión en potencias de h cuyos primeros términos, tantos como sea posible, coincidan con los primeros términos de la A-14.

Esta última ecuación se arregla en potencias de h , y queda

$$y_{i+1} = y_i + h(\alpha_0 + \alpha_1)f(x_i, y_i) + h^2\alpha_1(\mu \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda f(x_i, y_i) \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{h^3}{2}\alpha_1(\mu^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2\mu\lambda f(x_i, y_i) \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \lambda^2 f^2(x_i, y_i) \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}) + O(h^4) \quad \text{A-19}$$

Para que los coeficientes correspondientes de h y h^2 coincidan en las ecuaciones A-14 y A-19 se requiere

$$\begin{aligned} \alpha_0 + \alpha_1 &= 1 \\ \mu\alpha_1 &= \frac{1}{2}, \quad \lambda\alpha_1 = \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad \text{A-20}$$

Hay cuatro incógnitas para sólo tres ecuaciones, por tanto, se tiene un grado de libertad en la solución de la ecuación A-20. Podría pensarse en usar este grado de libertad para hacer coincidir los coeficientes de h^3 . Sin embargo, es obvio que esto es imposible para cualquier forma que tenga la función $f(x, y)$. Existe entonces un número infinito de soluciones de la ecuación A-20, pero quizá la más simple sea

$$\alpha_0 = \alpha_1 = \frac{1}{2}; \quad \mu = \lambda = 1$$

Esta elección conduce a la fórmula

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2}[f(x_i, y_i) + f(x_i + h, y_i + hf(x_i, y_i))]$$

o bien

	$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{2}(k_0 + k_1)$	A-21
donde	$k_0 = hf(x_i, y_i)$	A-21a
	$k_1 = hf(x_i + h, y_i + k_0)$	A-21b

Este se conoce como el método de Runge-Kutta de segundo orden, y de la misma forma en la que se llegó a estas ecuaciones, se pueden obtener las fórmulas para el Runge-Kutta de cualquier orden.

El método de Runge-Kutta de cuarto orden (al igual que para el de orden dos existen muchos métodos de cuarto orden) es una de las fórmulas más usadas de esta familia, y está dado, para una sola ecuación diferencial, como sigue

	$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$	A-22
donde	$k_1 = hf(x_i, y_i)$	A-22a
	$k_2 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right)$	A-22b
	$k_3 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right)$	A-22c
	$k_4 = hf(x_i + h, y_i + k_3)$	A-22d

En la ecuación A-22 hay coincidencia con los primeros cinco términos de la serie de Taylor, lo cual significa gran exactitud sin cálculo de derivadas, pero a cambio hay que evaluar la función $f(x, y)$ cuatro veces el punto correspondiente del intervalo.

Las ecuaciones que se presentaron anteriormente del método de Runge-Kutta, tanto de segundo como de cuarto orden, son para resolver una sola ecuación. A continuación se describirá el método para cuando se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden.

Sistema de ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dx} &= f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ \frac{dy_2}{dx} &= f_2(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ &\vdots \\ \frac{dy_n}{dx} &= f_n(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \end{aligned}$$

con condiciones iniciales

$$\begin{aligned} y_1(x_0) &= y_{1,0} \\ y_2(x_0) &= y_{2,0} \\ &\vdots \\ y_n(x_0) &= y_{n,0} \end{aligned}$$

Las fórmulas del método Runge-Kutta de cuarto orden para resolver un sistema de n ecuaciones son:

$$\begin{aligned}
 y_{1,j+1} &= y_{1,j} + \frac{1}{6} [k_{1,1} + 2k_{2,1} + 2k_{3,1} + k_{4,1}] \\
 y_{2,j+1} &= y_{2,j} + \frac{1}{6} [k_{1,2} + 2k_{2,2} + 2k_{3,2} + k_{4,2}] \\
 &\vdots \\
 y_{n,j+1} &= y_{n,j} + \frac{1}{6} [k_{1,n} + 2k_{2,n} + 2k_{3,n} + k_{4,n}]
 \end{aligned}$$

y donde las constantes son:

Calcular k_1 para n desde 1 hasta n

$$\begin{aligned}
 k_{1,1} &= hf_1(x_i, y_{1,j}, y_{2,j}, \dots, y_{n,j}) \\
 k_{1,2} &= hf_2(x_i, y_{1,j}, y_{2,j}, \dots, y_{n,j}) \\
 &\vdots \\
 k_{1,n} &= hf_n(x_i, y_{1,j}, y_{2,j}, \dots, y_{n,j})
 \end{aligned}$$

Calcular k_2 para n desde 1 hasta n

$$\begin{aligned}
 k_{2,1} &= hf_1\left(x_i + \frac{h}{2}, y_{1,j} + \frac{k_{1,1}}{2}, y_{2,j} + \frac{k_{1,2}}{2}, \dots, y_{n,j} + \frac{k_{1,n}}{2}\right) \\
 k_{2,2} &= hf_2\left(x_i + \frac{h}{2}, y_{1,j} + \frac{k_{1,1}}{2}, y_{2,j} + \frac{k_{1,2}}{2}, \dots, y_{n,j} + \frac{k_{1,n}}{2}\right) \\
 &\vdots \\
 k_{2,n} &= hf_n\left(x_i + \frac{h}{2}, y_{1,j} + \frac{k_{1,1}}{2}, y_{2,j} + \frac{k_{1,2}}{2}, \dots, y_{n,j} + \frac{k_{1,n}}{2}\right)
 \end{aligned}$$

Calcular k_3 para n desde 1 hasta n

$$\begin{aligned}
 k_{3,1} &= hf_1\left(x_i + \frac{h}{2}, y_{1,j} + \frac{k_{2,1}}{2}, y_{2,j} + \frac{k_{2,2}}{2}, \dots, y_{n,j} + \frac{k_{2,n}}{2}\right) \\
 k_{3,2} &= hf_2\left(x_i + \frac{h}{2}, y_{1,j} + \frac{k_{2,1}}{2}, y_{2,j} + \frac{k_{2,2}}{2}, \dots, y_{n,j} + \frac{k_{2,n}}{2}\right) \\
 &\vdots \\
 k_{3,n} &= hf_n\left(x_i + \frac{h}{2}, y_{1,j} + \frac{k_{2,1}}{2}, y_{2,j} + \frac{k_{2,2}}{2}, \dots, y_{n,j} + \frac{k_{2,n}}{2}\right)
 \end{aligned}$$

Calcular k_i para n desde 1 hasta n

$$k_{4,1} = hf_1(x_i + h, y_{1,j} + k_{3,1}, y_{2,j} + k_{3,2}, \dots, y_{n,j} + k_{3,n})$$

$$k_{4,2} = hf_2(x_i + h, y_{1,j} + k_{3,1}, y_{2,j} + k_{3,2}, \dots, y_{n,j} + k_{3,n})$$

\vdots

$$k_{4,n} = hf_n(x_i + h, y_{1,j} + k_{3,1}, y_{2,j} + k_{3,2}, \dots, y_{n,j} + k_{3,n})$$

En este trabajo de tesis se planteará el modelo de reactor de lecho empacado, operación isotérmica y no isotérmica, los cuáles son sistemas de cuatro, cinco o seis ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, y con condiciones iniciales, los cuales se resolverán con la ayuda de este método.

Problemas de Valores en la Frontera

Las ecuaciones diferenciales de los problemas de valores a la frontera pueden ser ordinarias (una variable independiente) o parciales (varias variables independientes). En esta sección se describirán los problemas con ecuaciones diferenciales ordinarias de la forma

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = f(x, y, y') \quad a < x < b \quad \text{A-23}$$

Para resolver una ecuación de segundo orden se necesitan dos condiciones, y como su nombre lo indica, las condiciones son conocidas en los límites del intervalo, es decir

$$y(a) = y_a \quad \text{A-24}$$

$$y(b) = y_b \quad \text{A-25}$$

Y a diferencia de los problemas de valor inicial, no se desea conocer el valor de la función en un punto final, sino la forma de la misma en el intervalo mencionado.

Para la resolución de los problemas de valores a la frontera existen métodos analíticos, gráficos y numéricos. En Ingeniería Química existen muchos fenómenos físicos que son descritos por este tipo de problemas, pero los cuales son muy difíciles de resolver analíticamente, por lo que a continuación se presenta una descripción breve de los métodos numéricos que se utilizan para resolver este tipo de problemas.

Método de Colocación Ortogonal

Los problemas de difusión en una dimensión originan problemas de valores a la frontera. Estos problemas, como se mencionó anteriormente, están representados por ecuaciones diferenciales ordinarias, por lo general de segundo orden con dos condiciones a la frontera, como es el caso de este trabajo de tesis.

En este capítulo se presenta el método numérico que se utilizó para resolver el problema de valores a la frontera, es decir, el modelo local en la membrana.

El método de colocación entra dentro de los métodos conocidos como de residuos ponderados, los cuales son :

- Métodos de Subdominios
- Métodos de Galerkin
- Métodos de Colocación
- Métodos de Colocación Ortogonal

Supóngase que se tiene la ecuación con un operador lineal L (en el caso de este trabajo de tesis es un operador diferencial)

$$Ly(x) = 0 \quad \text{A-26}$$

en esta ecuación $y(x)$ es la variable desconocida.

De modo que los métodos consisten principalmente en proponer una solución de prueba en términos de parámetros indeterminados o funciones indeterminadas.

$$y(x) = \sum_{j=1}^N a_j y_j(x) \quad \text{A-27}$$

Se ajusta la función de prueba para que satisfaga las condiciones en la frontera, se evalúan los parámetros indeterminados en esos puntos, y se obtiene la función de prueba, la cual se substituye en la ecuación diferencial.

$$Ly(x) = \sum_{j=1}^N a_j Ly_j(x) \quad \text{A-28}$$

Ya que la función de prueba en realidad representa una familia de soluciones, los parámetros indeterminados se escogen para proporcionar la mejor solución para la ecuación diferencial. Esto se lleva a cabo al definir la diferencia entre la solución exacta y la solución aproximada como un error o residuo

$$R_N[x, y(x)] = \sum_{j=1}^N a_j Ly_j(x) \quad \text{A-29}$$

y se necesita que el residuo sea cero, es decir

$$\int_0^1 R_N[x, y(x)] W_j(x) dx = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N \quad \text{A-30}$$

donde R_N es el residuo, a es el parámetro indeterminado, $W_j(x)$ es la función de peso y x es la variable independiente. La selección de la función de peso determina el método de residuo ponderado que se va a usar.

Para el método de colocación, la función de peso se define como la función delta

$$W_j(x) = \delta(x - x_j) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad \text{A-31}$$

donde x_j son N puntos en el intervalo de 0 a 1. La ecuación anterior implica que el residuo desaparece en los puntos seleccionados x_1, \dots, x_N , por lo tanto

$$R_N[x_j, y(x_j)] = \sum_{j=1}^N a_j Ly_j(x_j) = 0 \quad \text{A-32}$$

lo anterior corresponde a satisfacer la ecuación diferencial en los puntos de colocación, pero no necesariamente en los puntos que se encuentran entre ellos. De manera que si se aumenta el número de puntos de colocación, se satisface la ecuación diferencial en más y más x , y se fuerza a la función prueba a convertirse en la solución exacta, con residuo cero para todos los puntos. Este es un sistema de N ecuaciones a partir del cual podemos calcular el valor de los N coeficientes a_j .

Pero el método de colocación ortogonal tiene algunas ventajas, las cuales son, también, sus principales características: las funciones de prueba son series de polinomios ortogonales; y los puntos de colocación, x_i , son las raíces de dichos polinomios. El hecho de que los puntos de colocación, x_i , se elijan automáticamente, evita la selección arbitraria del usuario, y el error se disminuye mucho más rápido en esos casos.

Se dice que dos funciones $f_1(x)$ y $f_2(x)$ son ortogonales con respecto a la función de peso $W(x)$ en el intervalo $\alpha \leq x \leq \beta$ si la integral, valuada en ese intervalo, del producto punto de las funciones es igual a cero.

$$\int_{\alpha}^{\beta} f_1(x) \cdot W(x) \cdot f_2(x) dx = 0 \quad \text{A-33}$$

Un conjunto de funciones f_1, f_2, \dots, f_n son mutuamente ortogonales si

$$\int_a^b f_k(x) \cdot f_l(x) dx = 0; k \neq l \quad \text{A-34}$$

$$\int_a^b [f_k(x)]^2 dx = h_k^2 > 0; k = l \quad \text{A-35}$$

Por una familia de polinomios ortogonales se entiende un conjunto de polinomios que es un sistema ortogonal con respecto a una función de peso dada. En la práctica este tipo de polinomios son muy útiles debido a sus propiedades matemáticas.

Las familias de polinomios ortogonales más conocidas son :

- Polinomios de Legendre
- Polinomios de Laguerre
- Polinomios de Tchebyshev
- Polinomios de Hermite
- Polinomios de Jacobi

Colsys

Ultimamente se han realizado mejoras al método de colocación ortogonal, la cual consiste en utilizar elementos finitos o polinomios continuos en intervalos (splines o piecewise polynomials) como funciones de prueba. La colocación en splines tiene mejores propiedades de convergencia y estabilidad que los métodos clásicos de residuos ponderados. Además, los sistemas algebraicos que genera tiene mejor estructura, y producen matrices en bloques, por lo que se reducen los cálculos en la solución de los sistemas lineales.

La disponibilidad de códigos para resolver problemas con valor a la frontera con ecuaciones diferenciales ordinarias es limitada. En este trabajo se utilizó el código de uso general COLSYS para resolver el problema con valor a la frontera (modelo local de el RMC). COLSYS utiliza como base los B-Splines y los puntos de colocación son los puntos gaussianos.

Dado un intervalo dentro de los números reales

$$a = x_1 < x_2 < \dots < x_n = b$$

La función Spline con nodos en x_1, x_2, \dots, x_n es una función polinomial en cada uno de los subintervalos (x_i, x_{i+1}) para $i = 0, 1, \dots, n$, de manera que estas secciones están unidas por

ciertas condiciones. Una función Spline de grado m es una función definida dentro de los reales y que satisface las siguientes propiedades : a) en cada subintervalo (x_i, x_{i+1}) para $i = 0, 1, \dots, n$ la función spline esta dada por algún polinomio de grado m o menor ; y b) la función spline y sus derivadas de orden $1, 2, \dots, m-1$ son continuas en todo el intervalo.

A continuación se describe el método de colocación con splines que utiliza COLSYS y algunas de sus características.

Considere el sistema de d ecuaciones diferenciales de diferentes ordenes no lineales

$$u_n^{(m_n)} = F_n(x; z(u)) \quad \text{A-36}$$

donde

$$z(u) = (u_1, u_1, \dots, u_1^{(m_1-1)}, u_2, \dots, u_d, \dots, u_d^{(m_d-1)}) \quad \text{A-37}$$

es el vector de incógnitas, y

$$u(x) = (u_1(x), \dots, u_d(x)) \quad \text{A-38}$$

es el vector solución. m_n es el orden del sistema, $n=1, \dots, d$ sujeto a la siguiente restricción.

$$1 \leq m_1 \leq m_2 \leq \dots \leq m_d \leq 4 \quad \text{A-39}$$

Las ecuaciones se resuelven con las siguientes condiciones de frontera

$$g_j(\zeta_j; z(u)) = 0, \quad j = 1, \dots, m^* \quad \text{A-40}$$

donde

$$m^* = \sum_{n=1}^d m_n \quad \text{A-41}$$

ζ_j es el punto donde se localiza la j -ésima condición de frontera. Este punto debe cumplir a siguiente restricción :

$$a \leq \zeta_1 \leq \zeta_2 \leq \dots \leq \zeta_{m^*} \leq b \quad \text{A-42}$$

A continuación se describe, brevemente el procedimiento de cálculo

El dominio de solución se divide en secciones discretas para formar una malla π

$$\pi: a = x_1 < x_2 < \dots < x_{N+1} = b \quad \text{A-43}$$

Por medio de $h_i = x_{i+1} - x_i$, $h = \max_{1 \leq i \leq N} h_i$ y un entero arbitrario $k > m_d$ se determina la solución:

$$v(x) = (v_1(x), \dots, v_d(x)) \quad \text{A-44}$$

donde $v_n(x)$ es un polinomio de grado menor a $k+m_n$, definido para subintervalo (x_i, x_{i+1}) , $i = 1, \dots, N$. Específicamente, $v(x)$ debe satisfacer al sistema de ecuaciones diferenciales en las imágenes de los k puntos de Gauss sobre cada intervalo y en las condiciones de frontera. A condición de que el problema definido por A-36 y A-40 se comporte lo suficientemente suave, el error local para $x \in [x_i, x_{i+1})$ se describe por :

$$\begin{aligned} \left\| u_n^{(l)}(x) - v_n^{(l)}(x) \right\|_{(i)} &= c_{n,l} |u_n^{(k+m_n)}(x_i)| h_i^{k+m_n-l} + O(h_i^{k+m_n-l+1}) \\ l &= 0, \dots, m_n, -1 \quad n = 1, \dots, d. \end{aligned} \quad \text{A-45}$$

donde las $c_{n,l}$ son constante conocidas.

La expresión se utiliza para estimar el error de la aproximación y para ajustar la malla π . Al aproximar $u_n^{(k+m_n)}(x_i)$ con $v_n(x)$; se obtiene el error para cada subintervalo. Si se considera conveniente, se redefinen los puntos de la malla para distribuir equitativamente el error y se recalcula $v_n(x)$. Sin no es necesario redistribuir la malla cada subintervalo se divide en dos partes, se calcula una nueva solución $v_n^*(x)$ y el error de esa aproximación se estima con $v_n(x)$ y $v_n^*(x)$ la ecuación. Este procedimiento continúa hasta que se satisfacen las tolerancias definidas por el usuario.

Los componentes de la solución $v_n(x)$ se expresan con base en B-Splines. Además los B-splines se utilizan como base para construir las ecuaciones de colocación. Esto lleva a una solución de un sistema de ecuaciones lineal o linealizado, donde las incógnitas son los coeficientes de los B-splines. El sistema tiene aproximadamente la estructura de bloques en diagonal. Para resolver ese sistema de ecuaciones, se utiliza el código de De Boor y Weiss. Los problemas no-lineales, se resuelven por medio del método de Newton.

```

C PROYECTO : TESIS MARCELA MERINO
C PROGRAMA : RISOTER.FOR
*****
C PROGRAMA PARA LA SIMULACION DE UN REACTOR DE LECHO EMPACADO
C PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO MALEICO A PARTIR DE BUTANO
C POR MEDIO DEL METODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN
C OPERACION ISOTERMICA
*****
C SISTEMA DE 4 ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS
C NUMERO DE INTERVALOS = 20
C TAMAÑO DE PASO = 0.05
C
*****
C
C LAS VARIABLES UTILIZADAS SON :
C
C Z=LONGITUD ADIMENSIONAL DEL REACTOR
C P1= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL BUTANO
C P2= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL A. MALEICO
C P3= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL D. DE CARBONO
C P4= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL M. DE CARBONO
C C1= CONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION 1 (mol /atm0.54 m3 s)
C C2= CONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION 2 (mol /atm m3 s)
C C3= CONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION 3 (mol /atm0.54 m3 s)
C C4= CONSTANTE DE ADSORCION DEL ANHIDRIDO MALEICO (atm)
C ALFA=ORDEN DE REACCION
C OMEG=AREA TRANSVERSAL DEL REACTOR (m2)
C E=POROSIDAD DEL LECHO EMPACADO
C Q=FLUJO VOLUMETRICO (m3/s)
C PBF=PRESION PARCIAL ADIMENSIONAL DE BUTANO A LA ENTRADA
C L=LONGITUD TOTAL DEL REACTOR (m)
C R=CONSTANTE DE LOS GASES (atm m3/mol K)
C
C
*****
C VARIABLES DE OPERACION
C
C TEMPERATURA = T = 673 K
C PRESION TOTAL = PT = 1 atm
C CONCENTRACION DE BUTANO A LA ENTRADA = 1.82%
C FLUJO = 1.11E-2 mol/s = 40E-3 kmol/h
C
C
*****

```

```

INTEGER N, M
REAL A, U, H
REAL OMEG, E, R, T, L, Q, PT, PBF
PARAMETER (N=20, U=1.0, M=4)
PARAMETER (OMEG=0.0004524, E=0.44, R=0.00008206, T=673.0)
PARAMETER (L=4.0, Q=0.000576, PT=1.0, PBF=0.0182)
REAL C1, C2, C3, C4, ALFA
PARAMETER (C1=1.704, C2=5.1475, C3=0.26625, C4=310.0)
PARAMETER (ALFA=0.54)
REAL CNTE1, CNTE2, CNTE3, CNTE4
REAL P1(0:N), P2(0:N), P3(0:N), P4(0:N), Z(0:N)
REAL F1(0:N), F2(0:N), F3(0:N), F4(0:N)
REAL R1(0:N), R2(0:N), R3(0:N)
REAL K1(0:N), G1(0:N), E1(0:N), D1(0:N)
REAL K2(0:N), G2(0:N), E2(0:N), D2(0:N)
REAL K3(0:N), G3(0:N), E3(0:N), D3(0:N)
REAL K4(0:N), G4(0:N), E4(0:N), D4(0:N)
OPEN (1, FILE = 'RIRES.R', STATUS = 'UNKNOWN')
WRITE (*,*) 'EL NUMERO DE INTERVALOS ES :',N
WRITE (1,*) 'EL NUMERO DE INTERVALOS ES :',N
H = (1. / 20.)
A = ((OMEG*(1-E)*R*T*L)/(Q*PT*PBF))
CNTE1 = (C1*((PT*PBF)**ALFA))
CNTE2 = (C2*PT*PBF)
CNTE3 = (C3*((PT*PBF)**ALFA))
CNTE4 = (C4*PT*PBF)
WRITE (*,*) 'EL TAMAÑO DE PASO ES:',H
WRITE (1,*) 'EL TAMAÑO DE PASO ES:',H
WRITE (*,*) 'EL NUMERO DE ECUACIONES ES:',M
WRITE (1,*) 'EL NUMERO DE ECUACIONES ES:',M
WRITE (*,*) 'EL VALOR DE A ES:',A
WRITE (1,*) 'EL VALOR DE A ES:',A
WRITE (*,*) 'EL VALOR DE LAS CONSTANTES ES:'
WRITE (*,*) 'k1 k2 k3 K2'
WRITE (*,*) CNTE1, CNTE2, CNTE3, CNTE4
WRITE (1,*) 'EL VALOR DE LAS CONSTANTES ES:'
WRITE (1,*) 'k1 k2 k3 K2'
WRITE (1,*) CNTE1, CNTE2, CNTE3, CNTE4
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE Z ES :'
READ ( ) Z(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P1 ES:'
READ (*,*) P1(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P2 ES:'
READ (*,*) P2(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P3 ES:'
READ (*,*) P3(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P4 ES:'
READ (*,*) P4(0)
WRITE (*,*) 'Z P1 P2 P3 P4'
WRITE (*,300) Z(0), P1(0), P2(0), P3(0), P4(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE Z ES :',Z(0)

```

```

WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P1 ES :',P1(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P2 ES :',P2(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P3 ES :',P3(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P4 ES :',P4(0)
WRITE (1,*) 'Z P1 P2 P3 P4'
WRITE (1,300) Z(0), P1(0), P2(0), P3(0), P4(0)
R1(0) = (CNTE1 * (P1(0) ** ALFA)) / (1 + CNTE4 * P2(0))
R2(0) = (CNTE2 * P2(0)) / ((1 + CNTE4 * P2(0)) ** 2)
R3(0) = CNTE3 * (P1(0) ** ALFA)
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
K1(0) = (H * F1(0))/2.
G1(0) = (H * F2(0))/2.
E1(0) = (H * F3(0))/2.
D1(0) = (H * F4(0))/2.
R1(0) = (CNTE1*((P1(0)+K1(0))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(0)+G1(0)))
R2(0) = (CNTE2*(P2(0)+G1(0)))/((1+CNTE4*(P2(0)+G1(0)))**2)
R3(0) = CNTE3*((P1(0)+K1(0))**ALFA)
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
K2(0) = (H * F1(0))/2.
G2(0) = (H * F2(0))/2.
E2(0) = (H * F3(0))/2.
D2(0) = (H * F4(0))/2.
R1(0) = (CNTE1*((P1(0)+K2(0))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(0)+G2(0)))
R2(0) = (CNTE2*(P2(0)+G2(0)))/((1+CNTE4*(P2(0)+G2(0)))**2)
R3(0) = CNTE3 * ((P1(0) + K2(0)) ** ALFA)
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
K3(0) = H * F1(0)
G3(0) = H * F2(0)
E3(0) = H * F3(0)
D3(0) = H * F4(0)
R1(0) = (CNTE1*((P1(0)+K3(0))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(0)+G3(0)))
R2(0) = (CNTE2*(P2(0)+G3(0)))/((1+CNTE4*(P2(0)+G3(0)))**2)
R3(0) = CNTE3 * ((P1(0) + K3(0)) ** ALFA)
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
K4(0) = H * F1(0)
G4(0) = H * F2(0)
E4(0) = H * F3(0)
D4(0) = H * F4(0)
P1(1) = P1(0) + ((2 * K1(0) + 4 * K2(0) + 2 * K3(0) + K4(0)) / 6.)

```

```

P2(1) = P2(0) + ((2 * G1(0) + 4 * G2(0) + 2 * G3(0) + G4(0)) / 6.)
P3(1) = P3(0) + ((2 * E1(0) + 4 * E2(0) + 2 * E3(0) + E4(0)) / 6.)
P4(1) = P4(0) + ((2 * D1(0) + 4 * D2(0) + 2 * D3(0) + D4(0)) / 6.)
Z(1) = Z(0) + H
WRITE (*,300) Z(1), P1(1), P2(1), P3(1), P4(1)
WRITE (1,300) Z(1), P1(1), P2(1), P3(1), P4(1)
DO 100 I=1, N - 1
  J= I+1
  R1(I) = (CNTE1*(P1(I)**ALFA))/(1+CNTE4*P2(I))
  R2(I) = (CNTE2*P2(I))/((1+CNTE4*P2(I))**2)
  R3(I) = CNTE3 * (P1(I) ** ALFA)
  F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
  F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
  F3(I) = A * (2 * R3(I))
  F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
  K1(I) = (H * F1(I))/2.
  G1(I) = (H * F2(I))/2.
  E1(I) = (H * F3(I))/2.
  D1(I) = (H * F4(I))/2.
  R1(I) = (CNTE1*((P1(I)+K1(I))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(I)+G1(I)))
  R2(I) = (CNTE2*(P2(I)+G1(I)))/((1+CNTE4*(P2(I)+G1(I))**2)
  R3(I) = CNTE3 * ((P1(I) + K1(I)) ** ALFA)
  F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
  F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
  F3(I) = A * (2 * R3(I))
  F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
  K2(I) = (H * F1(I))/2.
  G2(I) = (H * F2(I))/2.
  E2(I) = (H * F3(I))/2.
  D2(I) = (H * F4(I))/2.
  R1(I) = (CNTE1*((P1(I)+K2(I))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(I)+G2(I)))
  R2(I) = (CNTE2*(P2(I)+G2(I)))/((1+CNTE4*(P2(I)+G2(I))**2)
  R3(I) = CNTE3 * ((P1(I) + K2(I)) ** ALFA)
  F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
  F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
  F3(I) = A * (2 * R3(I))
  F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
  K3(I) = H * F1(I)
  G3(I) = H * F2(I)
  E3(I) = H * F3(I)
  D3(I) = H * F4(I)
  R1(I) = (CNTE1*((P1(I)+K3(I))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(I)+G3(I)))
  R2(I) = (CNTE2*(P2(I)+G3(I)))/((1+CNTE4*(P2(I)+G3(I))**2)
  R3(I) = CNTE3 * ((P1(I) + K3(I)) ** ALFA)
  F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
  F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
  F3(I) = A * (2 * R3(I))
  F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
  K4(I) = H * F1(I)
  G4(I) = H * F2(I)
  E4(I) = H * F3(I)
  D4(I) = H * F4(I)

```

```
P1(J) = P1(I)+((2*K1(I)+4*K2(I)+2*K3(I)+K4(I))/6.)
P2(J) = P2(I)+((2*G1(I)+4*G2(I)+2*G3(I)+G4(I))/6.)
P3(J) = P3(I)+((2*E1(I)+4*E2(I)+2*E3(I)+E4(I))/6.)
P4(J) = P4(I)+((2*D1(I)+4*D2(I)+2*D3(I)+D4(I))/6.)
Z(J) = Z(I) + H
WRITE (*,300) Z(J), P1(J), P2(J), P3(J), P4(J)
WRITE (1,300) Z(J), P1(J), P2(J), P3(J), P4(J)
100 CONTINUE
CLOSE (1)
300 FORMAT (F8.3,4F12.6)
STOP
END
```



```

C PROYECTO : TESIS MARCELA MERINO
C PROGRAMA : RNISOTER.FOR
*****
C PROGRAMA PARA LA SIMULACION DE UN REACTOR DE LECHO EMPACADO
C PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO MALEICO A PARTIR DE BUTANO
C POR MEDIO DEL METODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN
C OPERACION NO-ISOTERMICA Y NO-ADIABATICA
*****
C
C SISTEMA DE 5 ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS
C NUMERO DE INTERVALOS = 100
C TAMAÑO DE PASO = 0.01
C
*****
C
C LAS VARIABLES UTILIZADAS SON :
C
C Z=LONGITUD ADIMENSIONAL DEL REACTOR
C P1= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL BUTANO
C P2= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL A. MALEICO
C P3= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL D. DE CARBONO
C P4= PRESION ADIMENSIONAL ACOTADA DEL M. DE CARBONO
C C1= CONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION 1 (mol/atm0.54 m3 s)
C C2= CONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION 2 (mol/atm m3 s)
C C3= CONSTANTE DE RAPIDEZ DE LA REACCION 3 (mol/atm0.54 m3 s)
C C4= CONSTANTE DE ADSORCION DEL ANHIDRIDO MALEICO (1/atm)
C ALFA=ORDEN DE REACCION
C OMEG=AREA TRANSVERSAL DEL REACTOR (m2)
C E=POROSIDAD DEL LECHO EMPACADO
C G=FLUJO MASICO (kg/s)
C PBF=PRESION PARCIAL ADIMENSIONAL DE BUTANO A LA ENTRADA
C L=LONGITUD TOTAL DEL REACTOR (m)
C R=CONSTANTE DE LOS GASES (atm m3/mol K)
C TE=TEMPERATURA DEL FLUJO DE ENTRADA (K)
C CP=CALOR ESPECIFICO (J/mol K)
C D=DIAMETRO DEL REACTOR (m)
C MW= PESO MOLECULAR (kg/mol)
C DH1=CALOR DE LA REACCION 1 (J/mol)
C DH2=CALOR DE LA REACCION 2 (J/mol)
C DH3=CALOR DE LA REACCION 3 (J/mol)
C
C
*****
C VARIABLES DE OPERACION
C
C TEMPERATURA = T = 673 K
C PRESION TOTAL = PT =1 atm
C CONCENTRACION DE BUTANO A LA ENTRADA = 1.82%
C FLUJO = 1.11E-2 mol/s = 40E-3 kmol/h
C TEMPERATURA DEL BAÑO = TS =673 K
C COEFICIENTE DE CALOR = UT= 105 J/m2 s K
C
*****

```

```

INTEGER N, M
REAL U, H
REAL OMEG, E, R, L, Q, PT, PBF, TE
PARAMETER (N=100, U=1.0, M=4)
PARAMETER (OMEG=0.0004524, E=0.44, R=0.00008206, TE=673.0)
PARAMETER (L=4.0, G=0.0003264, PT=1.0, PBF=0.0182)
REAL A, AA, AAA, C4, ALFA, CNTE4
PARAMETER (C1=1.704, C2=5.1475, C3=0.2662, C4=310.0)
PARAMETER (ALFA=0.54)
REAL CP, D, DMOL, UT, TS, DH1, DH2, DH3
PARAMETER (CP=31.72, D=0.024, MW=0.02938, UT=105, TS=673.0)
PARAMETER (DH1=-1.2606E6, DH2=-2.88167E5, DH3=-2.064E6)
REAL P1(0:N), P2(0:N), P3(0:N), P4(0:N), T(0:N), Z(0:N)
REAL F1(0:N), F2(0:N), F3(0:N), F4(0:N), F5(0:N)
REAL R1(0:N), R2(0:N), R3(0:N)
REAL CNTE1(0:N), CNTE2(0:N), CNTE3(0:N)
REAL K1(0:N), G1(0:N), E1(0:N), D1(0:N), S1(0:N)
REAL K2(0:N), G2(0:N), E2(0:N), D2(0:N), S2(0:N)
REAL K3(0:N), G3(0:N), E3(0:N), D3(0:N), S3(0:N)
REAL K4(0:N), G4(0:N), E4(0:N), D4(0:N), S4(0:N)
REAL CAL1(0:N), CAL2(0:N), CAL3(0:N), CAL4(0:N)
OPEN (1, FILE = 'RNIRES.R', STATUS = 'UNKNOWN')
WRITE (*,*) 'EL NUMERO DE INTERVALOS ES :',N
WRITE (1,*) 'EL NUMERO DE INTERVALOS ES :',N
H = (1. / 100.)
A = ((OMEG*(1-E)*MW*L)/(G*PBF))
AA = ((1-E)*OMEG*MW*L)/(G*CP)
AAA = ((UT*4*OMEG*MW*L)/(G*CP*D))
CNTE4 = (C4*PT*PBF)
WRITE (*,*) 'EL TAMAÑO DE PASO ES:',H
WRITE (1,*) 'EL TAMAÑO DE PASO ES:',H
WRITE (*,*) 'EL NUMERO DE ECUACIONES ES:',M
WRITE (1,*) 'EL NUMERO DE ECUACIONES ES:',M
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE Z ES :'
READ (*,*) Z(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P1 ES:'
READ (*,*) P1(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P2 ES:'
READ (*,*) P2(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P3 ES:'
READ (*,*) P3(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE P4 ES:'
READ (*,*) P4(0)
WRITE (*,*) 'EL VALOR INICIAL DE T ES:'
READ (*,*) T(0)
WRITE (*,*) 'Z P1 P2 P3 P4 T'
WRITE (*,300) Z(0), P1(0), P2(0), P3(0), P4(0), T(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE Z ES :',Z(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P1 ES :',P1(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P2 ES :',P2(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P3 ES :',P3(0)

```

```

WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE P4 ES :',P4(0)
WRITE (1,*) 'EL VALOR INICIAL DE T ES :',T(0)
WRITE (1,*) 'Z P1 P2 P3 P4 T'
WRITE (1,300) Z(0), P1(0), P2(0), P3(0), P4(0), T(0)
CNTE1(0) = (C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/T(0))))))
CNTE2(0) = (C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/T(0))))))
CNTE3(0) = (C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/T(0))))))
CNTE1(0) = CNTE1(0)*((PT*PBF)**ALFA)
CNTE2(0) = CNTE2(0)*(PT*PBF)
CNTE3(0) = CNTE3(0)*((PT*PBF)**ALFA)
R1(0) = (CNTE1(0) * (P1(0) ** ALFA)) / (1 + CNTE4 * P2(0))
R2(0) = (CNTE2(0) * P2(0)) / ((1 + CNTE4 * P2(0)) ** 2)
R3(0) = CNTE3(0) * (P1(0) ** ALFA)
CAL1(0) = (-DH1*R1(0)*AA)
CAL2(0) = (-DH2*R2(0)*AA)
CAL3(0) = (-DH3*R3(0)*AA)
CAL4(0) = (AAA*(T(0)-TS))
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
F5(0) = (CAL1(0) + CAL2(0) + CAL3(0) - CAL4(0))
K1(0) = (H * F1(0))/2.
G1(0) = (H * F2(0))/2.
E1(0) = (H * F3(0))/2.
D1(0) = (H * F4(0))/2.
S1(0) = (H * F5(0))/2.
CNTE1(0) = C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(0)+S1(0))))))
CNTE2(0) = C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/(T(0)+S1(0))))))
CNTE3(0) = C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(0)+S1(0))))))
CNTE1(0) = CNTE1(0)*((PT*PBF)**ALFA)
CNTE2(0) = CNTE2(0)*(PT*PBF)
CNTE3(0) = CNTE3(0)*((PT*PBF)**ALFA)
R1(0) = (CNTE1(0)*((P1(0)+K1(0))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(0)+G1(0)))
R2(0) = (CNTE2(0)*(P2(0)+G1(0)))/((1+CNTE4*(P2(0)+G1(0)))**2)
R3(0) = CNTE3(0)*((P1(0)+K1(0))**ALFA)
CAL1(0) = (-DH1*R1(0)*AA)
CAL2(0) = (-DH2*R2(0)*AA)
CAL3(0) = (-DH3*R3(0)*AA)
CAL4(0) = (AAA*((T(0)+S1(0))-TS))
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
F5(0) = (CAL1(0) + CAL2(0) + CAL3(0) - CAL4(0))
K2(0) = (H * F1(0))/2.
G2(0) = (H * F2(0))/2.
E2(0) = (H * F3(0))/2.
D2(0) = (H * F4(0))/2.
S2(0) = (H * F5(0))/2.
CNTE1(0) = C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(0)+S2(0))))))

```

```

CNTE2(0)=C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/(T(0)+S2(0))))))
CNTE3(0)=C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(0)+S2(0))))))
CNTE1(0) = CNTE1(0)*((PT*PBF)**ALFA)
CNTE2(0) = CNTE2(0)*(PT*PBF)
CNTE3(0) = CNTE3(0)*((PT*PBF)**ALFA)
R1(0) =(CNTE1(0)*((P1(0)+K2(0)**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(0)+G2(0)))
R2(0) =(CNTE2(0)*(P2(0)+G2(0)))/((1+CNTE4*(P2(0)+G2(0)))**2)
R3(0) =CNTE3(0) * ((P1(0) + K2(0)) ** ALFA)
CAL1(0) = (-DH1*R1(0)*AA)
CAL2(0) = (-DH2*R2(0)*AA)
CAL3(0) = (-DH3*R3(0)*AA)
CAL4(0) = (AAA*((T(0)+S2(0))-TS))
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
F5(0) = (CAL1(0) + CAL2(0) + CAL3(0) - CAL4(0))
K3(0) = H * F1(0)
G3(0) = H * F2(0)
E3(0) = H * F3(0)
D3(0) = H * F4(0)
S3(0) = H * F5(0)
CNTE1(0)=C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(0)+S3(0))))))
CNTE2(0)=C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/(T(0)+S3(0))))))
CNTE3(0)=C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(0)+S3(0))))))
CNTE1(0) = CNTE1(0)*((PT*PBF)**ALFA)
CNTE2(0) = CNTE2(0)*(PT*PBF)
CNTE3(0) = CNTE3(0)*((PT*PBF)**ALFA)
R1(0) =(CNTE1(0)*((P1(0)+K3(0)**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(0)+G3(0)))
R2(0) =(CNTE2(0)*(P2(0)+G3(0)))/((1+CNTE4*(P2(0)+G3(0)))**2)
R3(0) =CNTE3(0) * ((P1(0) + K3(0)) ** ALFA)
CAL1(0) = (-DH1*R1(0)*AA)
CAL2(0) = (-DH2*R2(0)*AA)
CAL3(0) = (-DH3*R3(0)*AA)
CAL4(0) = (AAA*((T(0)+S3(0))-TS))
F1(0) = A * (-R1(0) - R3(0))
F2(0) = A * (R1(0) - R2(0))
F3(0) = A * (2 * R3(0))
F4(0) = A * (4 * R2(0) + 2 * R3(0))
F5(0) = (CAL1(0) + CAL2(0) + CAL3(0) - CAL4(0))
K4(0) = H * F1(0)
G4(0) = H * F2(0)
E4(0) = H * F3(0)
D4(0) = H * F4(0)
S4(0) = H * F5(0)
P1(1) = P1(0)+((2 * K1(0) + 4 * K2(0) + 2 * K3(0) + K4(0)) / 6.)
P2(1) = P2(0)+((2 * G1(0) + 4 * G2(0) + 2 * G3(0) + G4(0)) / 6.)
P3(1) = P3(0)+((2 * E1(0) + 4 * E2(0) + 2 * E3(0) + E4(0)) / 6.)
P4(1) = P4(0)+((2 * D1(0) + 4 * D2(0) + 2 * D3(0) + D4(0)) / 6.)
T(1) = T(0) + ((2 * S1(0) + 4 * S2(0) + 2 * S3(0) + S4(0)) / 6.)
Z(1) = Z(0) + H

```

```

WRITE (*,300) Z(1), P1(1), P2(1), P3(1), P4(1), T(1)
WRITE (1,300) Z(1), P1(1), P2(1), P3(1), P4(1), T(1)
DO 100 I=1, N - 1
  J= I+1
  CNTE1(I) = (C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/T(I))))))
  CNTE2(I) = (C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/T(I))))))
  CNTE3(I) = (C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/T(I))))))
  CNTE1(I) = CNTE1(I)*((PT*PBF)**ALFA)
  CNTE2(I) = CNTE2(I)*(PT*PBF)
  CNTE3(I) = CNTE3(I)*((PT*PBF)**ALFA)
  R1(I) = (CNTE1(I) * (P1(I) ** ALFA)) / (1 + CNTE4 * P2(I))
  R2(I) = (CNTE2(I) * P2(I)) / ((1 + CNTE4 * P2(I)) ** 2)
  R3(I) = CNTE3(I) * (P1(I) ** ALFA)
  CAL1(I) = (-DH1*R1(I)*AA)
  CAL2(I) = (-DH2*R2(I)*AA)
  CAL3(I) = (-DH3*R3(I)*AA)
  CAL4(I) = (AAA*(T(I)-TS))
  F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
  F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
  F3(I) = A * (2 * R3(I))
  F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
  F5(I) = (CAL1(I) + CAL2(I) + CAL3(I) - CAL4(I))
  K1(I) = (H * F1(I))/2.
  G1(I) = (H * F2(I))/2.
  E1(I) = (H * F3(I))/2.
  D1(I) = (H * F4(I))/2.
  S1(I) = (H * F5(I))/2.
  CNTE1(I)=C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(I)+S1(I))))))
  CNTE2(I)=C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/(T(I)+S1(I))))))
  CNTE3(I)=C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(I)+S1(I))))))
  CNTE1(I) = CNTE1(I)*((PT*PBF)**ALFA)
  CNTE2(I) = CNTE2(I)*(PT*PBF)
  CNTE3(I) = CNTE3(I)*((PT*PBF)**ALFA)
  R1(I) =(CNTE1(I)*((P1(I)+K1(I))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(I)+G1(I)))
  R2(I) =(CNTE2(I)*(P2(I)+G1(I)))/((1+CNTE4*(P2(I)+G1(I)))**2)
  R3(I) = CNTE3(I)*((P1(I)+K1(I))**ALFA)
  CAL1(I) = (-DH1*R1(I)*AA)
  CAL2(I) = (-DH2*R2(I)*AA)
  CAL3(I) = (-DH3*R3(I)*AA)
  CAL4(I) = (AAA*((T(I)+S1(I))-TS))
  F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
  F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
  F3(I) = A * (2 * R3(I))
  F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
  F5(I) = (CAL1(I) + CAL2(I) + CAL3(I) - CAL4(I))
  K2(I) = (H * F1(I))/2.
  G2(I) = (H * F2(I))/2.
  E2(I) = (H * F3(I))/2.
  D2(I) = (H * F4(I))/2.
  S2(I) = (H * F5(I))/2.
  CNTE1(I)=C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(I)+S2(I))))))

```

```

CNTE2(I)=C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/(T(I)+S2(I))))))
CNTE3(I)=C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(I)+S2(I))))))
CNTE1(I) = CNTE1(I)*((PT*PBF)**ALFA)
CNTE2(I) = CNTE2(I)*(PT*PBF)
CNTE3(I) = CNTE3(I)*((PT*PBF)**ALFA)
R1(I) =(CNTE1(I)*((P1(I)+K2(I))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(I)+G2(I)))
R2(I) =(CNTE2(I)*(P2(I)+G2(I)))/((1+CNTE4*(P2(I)+G2(I)))**2)
R3(I) =CNTE3(I) * ((P1(I) + K2(I)) ** ALFA)
CAL1(I) = (-DH1*R1(I)*AA)
CAL2(I) = (-DH2*R2(I)*AA)
CAL3(I) = (-DH3*R3(I)*AA)
CAL4(I) = (AAA*((T(I)+S2(I))-TS))
F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
F3(I) = A * (2 * R3(I))
F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
F5(I) = (CAL1(I) + CAL2(I) + CAL3(I) - CAL4(I))
K3(I) = H * F1(I)
G3(I) = H * F2(I)
E3(I) = H * F3(I)
D3(I) = H * F4(I)
S3(I) = H * F5(I)
CNTE1(I)=C1*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(I)+S3(I))))))
CNTE2(I)=C2*EXP(27.7*(1.0-(673.0/(T(I)+S3(I))))))
CNTE3(I)=C3*EXP(16.64*(1.0-(673.0/(T(I)+S3(I))))))
CNTE1(I) = CNTE1(I)*((PT*PBF)**ALFA)
CNTE2(I) = CNTE2(I)*(PT*PBF)
CNTE3(I) = CNTE3(I)*((PT*PBF)**ALFA)
R1(I) =(CNTE1(I)*((P1(I)+K3(I))**ALFA))/(1+CNTE4*(P2(I)+G3(I)))
R2(I) =(CNTE2(I)*(P2(I)+G3(I)))/((1+CNTE4*(P2(I)+G3(I)))**2)
R3(I) =CNTE3(I) * ((P1(I) + K3(I)) ** ALFA)
CAL1(I) = (-DH1*R1(I)*AA)
CAL2(I) = (-DH2*R2(I)*AA)
CAL3(I) = (-DH3*R3(I)*AA)
CAL4(I) = (AAA*((T(I)+S3(I))-TS))
F1(I) = A * (-R1(I) - R3(I))
F2(I) = A * (R1(I) - R2(I))
F3(I) = A * (2 * R3(I))
F4(I) = A * (4 * R2(I) + 2 * R3(I))
F5(I) = (CAL1(I) + CAL2(I) + CAL3(I) - CAL4(I))
K4(I) = H * F1(I)
G4(I) = H * F2(I)
E4(I) = H * F3(I)
D4(I) = H * F4(I)
S4(I) = H * F5(I)
P1(J) = P1(I)+((2*K1(I)+4*K2(I)+2*K3(I)+K4(I))/6.)
P2(J) = P2(I)+((2*G1(I)+4*G2(I)+2*G3(I)+G4(I))/6.)
P3(J) = P3(I)+((2*E1(I)+4*E2(I)+2*E3(I)+E4(I))/6.)
P4(J) = P4(I)+((2*D1(I)+4*D2(I)+2*D3(I)+D4(I))/6.)
T(J) = T(I)+((2*S1(I)+4*S2(I)+2*S3(I)+S4(I))/6.)
Z(J) = Z(I) + H

```

```
WRITE (*,300) Z(J), P1(J), P2(J), P3(J), P4(J), T(J)
WRITE (1,300) Z(J), P1(J), P2(J), P3(J), P4(J), T(J)
100 CONTINUE
CLOSE (1)
300 FORMAT (F8.3,4F12.6)
STOP
END
```

```

$debug
$declare
c      PROGRAMA EJECUTABLE PARA EL MODELO DE LA MEMBRANA
c      DEL REACTOR DE MEMBRANA CATALÍTICA
c      *****
c      Esta version realiza un calculo de reactores en cadena
c      .Versión r3 Incluye 4 ecuaciones y tres reacciones
c      y usa balances globales en las condiciones de frontera
c      con parámetros listos para el análisis
c      *****
c      Este problema consiste en resolver un sistema de 4 ecuaciones
c      diferenciales.
c      Referencias: Protocolo de tesis de Marcelova
c      *****
c      Variables de entrada
c
c      Variables de salida
c      *****
c      Rutinas utilizadas
c      COLSYS
c      *****
c      Programado por:                               Marx ela
c      ultima actualizacion:
c      *****
c
c      Integer NECS, NVS
c      Parameter(NECS = 4, NVS = 8)
c
c      Real*8 FSPACE(20000), ZETA(nvs), TOL(nvs), Z(nvs), x, FIXPNT
c
c      Real*8 c1, c4, c2, c3, alfa,
c      :      pi, ri, re, l, Ff, Fp, Pf, p10, Rg, T, delta,
c      :      D1, D2, D3, D4, Pp, x10, y10, y20, y30, y40,
c      :      zt0, zt1, algo
c      Integer NCOMP, ISPACE(2000), M(necs), IPAR(11), LTOL(nvs), i,
c      :      IFLAG
c      External FSUB, DFSUB, GSUB, DGSUB, DUMMY
c
c      integer lda, esc, par, escg, indcf, j
c      character*15 nom1,nom2, nom3, nom4
c
c      COMMON /FUNS/ c1, c4, c2, c3, ALFA, p10
c      COMMON /FRON/ pi, ri, re, l, Ff, Fp, Pp
c      COMMON /DIF/ D1, D2, D3, D4, Pf, Rg, T, delta
c      COMMON /CONC/ x10, y10, y20, y30, y40
c      COMMON /ZETAS/ ZT0(8), ZT1(8),algo, indcf
c
c      -----
c      lda = 5
c      esc = 6
c      par = 7
c      escg = 8
c      nom1 = "datmr3a.dat"
c      open(lda,FILE=nom1,STATUS='old')
c      nom2 = "parmr3a.par"

```



```

open(par,FILE=nom2,STATUS='old')
nom3 = 'resr3cont.r'
open(esc,FILE=nom3,STATUS='UNKNOWN')
nom4 = 'rmemcont.r'
open(escg,FILE=nom4,STATUS='UNKNOWN')

```

c

c

c

PARAMETROS DE CONTROL

c

c

Problema lineal (=0) o no-lineal (=1)

```
read(par,*)ipar(1)
```

c

No. de puntos de colocacion por intervalo

```
read(par,*)ipar(2)
```

c

No. de subintervalos en la malla original

```
read(par,*)ipar(3)
```

c

No. de tolerancias para la solucion y derivadas

```
read(par,*)ipar(4)
```

c

Tolerancias del error

```
do i=1,ipar(4)
```

```
  read(par,*)tol(i)
```

```
end do
```

c

```
do i=1,ipar(4)
```

```
  read(par,*)ltol(i)
```

```
end do
```

c

Dimension de FSPACE (=NDIMF)

```
read(par,*)ipar(5)
```

c

Dimension de ISPACE (=NDIMI)

```
read(par,*)ipar(6)
```

c

Control de impresion

```
read(par,*)ipar(7)
```

c

Indicador de la malla a usar

```
read(par,*)ipar(8)
```

c

Indicador de si se esta usando punto inicial

```
read(par,*)ipar(9)
```

c

Indica si el problema es regular

```
read(par,*)ipar(10)
```

c

No. de puntos fijos en la malla diferentes de a y b.

```
read(par,*)ipar(11)
```

c

c

LECTURA DE LOS DATOS DE ENTRADA

```
read(lda,*)p10
```

```
read(lda,*)c1
```

```
read(lda,*)c4
```

```
read(lda,*)c2
```

```
read(lda,*)c3
```

```
read(lda,*)alfa
```

```
read(lda,*)pi
```

```
read(lda,*)ri
```

```
read(lda,*)re
```

```
read(lda,*)l
```

```
read(lda,*)Ff
```

```
read(lda,*)Fp
```

```
read(lda,*)Pf
```

```

read(lda,*)Rg
read(lda,*)T
read(lda,*)delta
read(lda,*)D1
read(lda,*)D2
read(lda,*)D3
read(lda,*)D4
read(lda,*)Pp
read(lda,*)x10
read(lda,*)y10
read(lda,*)y20
read(lda,*)y30
read(lda,*)y40
c
c
c -----
c LOCALIZACION DE LAS CONDICIONES DE FRONTERA
c
ZETA(1)=0.D0
ZETA(2)=0.D0
ZETA(3)=0.D0
ZETA(4)=0.D0
ZETA(5)=1.D0
ZETA(6)=1.D0
ZETA(7)=1.D0
ZETA(8)=1.D0
NCOMP = NECS
c
M(1) = 2
M(2) = 2
M(3) = 2
M(4) = 2
c
c 1a. evaluacion, usando condiciones sencillitas
c
indef = 0
Call COLSYS (4,M,0.d0,1.d0,ZETA,IPAR,LTOL,TOL,FXPNT,ISPACE,
& FSPACE,IFLAG,FSUB,DFSUB,GSUB,DGSUB,DUMMY)
c
write(6,*) '1a. aproximacion'
write(*,*) 'iflag = ',iflag
x = 0.0d0
Do i=1,10
Call APPSLN ( X, Z, FSPACE, ISPACE)
Write(esc,*)x,z(1),z(3),z(5),z(7)
x = x + 0.1
End do
If (Iflag .NE. 1) stop
c
Do J = 1,3
Call APPSLN ( 0.0D0, ZT0, FSPACE, ISPACE)
Call APPSLN ( 1.0D0, ZT1, FSPACE, ISPACE)
c
indef = j
ipar(9) = 3

```

```

      ipar(3) = ispace(1)
c
c      Call COLSYS (4,M,0.d0,1.d0,ZETA,IPAR,LTOL,TOL,FXPNT,ISPACE,
&          FSPACE,IFLAG,FSUB,DFSUB,GSUB,DGSUB,DUMMY)
c
c      If (Iflag .NE. 1) stop
      End Do
c
c      ++++++
c
c      Call APPSLN ( 0.0D0, ZT0, FSPACE, ISPACE)
      Write(esc,*)'zetas en cero'
      Write(escg,*)'fracción en alimentacion'
      Write(esc,*)'concentraciones'
      Write(esc,*)ZT0(1),ZT0(3),ZT0(5),ZT0(7)
      Write(escg,*)ZT0(1)
      Write(esc,*)'derivadas'
      Write(esc,*)ZT0(2),ZT0(4),ZT0(6),ZT0(8)
      Call APPSLN ( 1.0D0, ZT1, FSPACE, ISPACE)
      Write(esc,*)'zetas en 1'
      Write(escg,*)'fracciones en lado permeable'
      Write(esc,*)'concentraciones'
      Write(esc,*)ZT1(1),ZT1(3),ZT1(5),ZT1(7)
      Write(escg,*)ZT1(1),ZT1(3),
:          ZT1(5),ZT1(7)
      Write(esc,*)'derivadas'
      Write(esc,*)ZT1(2),ZT1(4),ZT1(6),ZT1(8)
      x = 0.0d0
      Write(esc,*)'perfiles'
      Do i=1,10
      Call APPSLN ( X, Z, FSPACE, ISPACE)
      Write(esc,*)x,z(1),z(3),z(5),z(7)
      x = x + 0.1
      End do
c
c      Inicia el ciclo de calculo de los reactorcitos
c
c      Do j=1,19
      write(esc,*)' reactorcito ', j+1
      x10 = ZT0(1)
      y10 = ZT1(1)/(Pp/pf)
      y20 = ZT1(3)/(Pp/pf)
      y30 = ZT1(5)/(Pp/pf)
      y40 = ZT1(7)/(Pp/pf)
      Write(escg,*)'reactorcito', j+1
      Write(escg,*)x10 y10 y20 y30 y40'
      Write(escg,*)x10, y10, y20, y30, y40
      Call COLSYS (4,M,0.d0,1.d0,ZETA,IPAR,LTOL,TOL,FXPNT,ISPACE,
&          FSPACE,IFLAG,FSUB,DFSUB,GSUB,DGSUB,DUMMY)
c
c      Impresion de resultados
c
c      Call APPSLN ( 0.0D0, ZT0, FSPACE, ISPACE)
      Write(esc,*)'zetas en cero'
c      Write(escg,*)'fracción en alimentación'

```

```

Write(esc,*)'concentraciones'
  Write(esc,*)ZT0(1),ZT0(3),ZT0(5),ZT0(7)
c Write(escg,*)ZT0(1)
Write(esc,*)'derivadas'
Write(esc,*)ZT0(2),ZT0(4),ZT0(6),ZT0(8)
Call APPSLN ( 1.0D0, ZT1, FSPACE, ISPACE)
Write(esc,*)'zetas en l'
c Write(escg,*)'fracciones en lado permeable'
Write(esc,*)'concentraciones'
  Write(esc,*)ZT1(1),ZT1(3),ZT1(5),ZT1(7)
c Write(escg,*)ZT1(1),ZT1(3),
c : ZT1(5),ZT1(7)
Write(esc,*)'derivadas'
  Write(esc,*)ZT1(2),ZT1(4),ZT1(6),ZT1(8)
  x = 0.0d0
Write(esc,*)'perfiles'
  Do i=1,10
  Call APPSLN ( X, Z, FSPACE, ISPACE)
  Write(esc,*)x,z(1),z(3),z(5),z(7)
  x = x + 0.1
End do

End Do

Stop
End

c *****
c SUBROUTINE FSUB ( X, Z, F )
c *****
c Esta rutina contiene las funciones
c
c Real*8 x, z(1), f(1), CTE1, CTE2, CTE3, CTE4, K1, K4, K2, K3,
: ALFA, c1, c2, c3, c4, aux, bux, cux, umkz,
: Pf, p10, Rg, T, delta, D1, D2, D3, D4
c
COMMON /FUNS/ c1, c4, c2, c3, ALFA, p10
COMMON /DIF/ D1, D2, D3, D4, Pf, Rg, T, delta

c write(6,*)
c do i = 1,8
c write(6,*)' z ',i,z(i)
c end do
c
c Calculo de las constantes de rapidez

K1 = c1*((Pf*p10)**ALFA)
K4 = c4*Pf*p10
K2 = c2*Pf*p10
K3 = c3*((Pf*p10)**ALFA)

```

```

c      Write (*,*)'constantes de rapidez', k1,k4,k2,k3
      umkz = 1.0d0 + K4*Z(3)
      if (z(1) .LT. 0.0)then
      aux = 0.0
      cux = 0.0
      else
      aux = (K1*Z(1)**ALFA) / umkz
cux = K3*Z(1)**ALFA
      end if
      bux = (K2*Z(3)) / umkz / umkz

c      cux = K3*Z(1)**ALFA
c
c      Calculo de constantes de las funciones

      CTE1 =(Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D1*Pf*p10)
      CTE2 =(Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D2*Pf*p10)
      CTE3 =(Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D3*Pf*p10)
      CTE4 =(Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D4*Pf*p10)

c      funciones

      f(1) = CTE1*(AUX + CUX)
      f(2) = CTE2*(-AUX + BUX)
f(3) = CTE3*(-2.0d0*CUX)
      f(4) = CTE4*(-4.0d0*BUX - 2.0d0*CUX)

c      Return
      End

c
c      *****
c      SUBROUTINE DFSUB ( X, Z, DF)
c      *****
c      Esta rutina contiene el jacobiano
c
c      Real*8 x, z(1), df(4,8),CTE1, CTE2, CTE3, CTE4, K1, K4, K2, K3,
:      ALFA, c1, c2, c3, c4, aux1, aux2, bux2, cux1, umkz, num,
:      Pf, p10, Rg, T, delta, D1, D2, D3, D4

c      COMMON /FUNS/ c1, c4, c2, c3, ALFA, p10
      COMMON /DIF/ D1, D2, D3, D4, Pf, Rg, T, delta

c
c      K1 = c1*((Pf*p10)**ALFA)
      K4 = c4*Pf*p10
      K2 = c2*Pf*p10
      K3 = c3*((Pf*p10)**ALFA)
      umkz = 1.0d0 + K4*Z(3)
      num = alfa - 1.0d0

c
c      if (z(1) .NE. 0.0d0)then
      if (num .LT. 0.0d0)then
c      write(6,*)' alfa-1 es negativo'

```

```

num = -num
aux1 = ( alfa*K1/Z(1)**num )/umkz
cux1 = ( alfa*K3/Z(1)**num )
else
aux1 = (alfa*K1*Z(1)**num)/umkz
cux1 = (alfa*K3*Z(1)**num)
end if
else
aux1 = 0.0d0
cux1 = 0.0d0
end if

aux2 = (-K1*K4*Z(1)**ALFA)/umkz/umkz
bux2 = (-2.0d0*K2*K4*Z(3)) / umkz / umkz / umkz +
: K2 / umkz / umkz

```

c

c Cálculo de las constantes

```

CTE1 = (Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D1*Pf*p10)
CTE2 = (Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D2*Pf*p10)
CTE3 = (Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D3*Pf*p10)
CTE4 = (Rg*T*(delta**2.0d0)) / (D4*Pf*p10)

```

c

```

df(1,1) = cte1*(aux1 + cux1)
df(1,2) = 0.0d0
df(1,3) = cte1*aux2
df(1,4) = 0.0d0
df(1,5) = 0.0d0
df(1,6) = 0.0d0
df(1,7) = 0.0d0
df(1,8) = 0.0d0

```

c

```

df(2,1) = cte2*(-aux1)
df(2,2) = 0.0d0
df(2,3) = cte2*(-aux2 + bux2)
df(2,4) = 0.0d0
df(2,5) = 0.0d0
df(2,6) = 0.0d0
df(2,7) = 0.0d0
df(2,8) = 0.0d0

```

c

```

df(3,1) = cte3*(-2.0d0*cux1)
df(3,2) = 0.0d0
df(3,3) = 0.0d0
df(3,4) = 0.0d0
df(3,5) = 0.0d0
df(3,6) = 0.0d0
df(3,7) = 0.0d0
df(3,8) = 0.0d0

```

c

```

df(4,1) = cte4*(-2.0d0*cux1)
df(4,2) = 0.0d0
df(4,3) = cte4*(-4.0d0*bux2)

```

```

df(4,4) = 0.0d0
df(4,5) = 0.0d0
df(4,6) = 0.0d0
df(4,7) = 0.0d0
df(4,8) = 0.0d0

c
Return
End

c
c
*****
SUBROUTINE GSUB ( I, Z, G)
*****
c
c
Esta rutina contiene las condiciones de frontera.
c
c
Real*8 z(1), G,
: pi, ri, re, l, Ff, Fp, Pf, Rg, T, delta,
: D1, D2, D3, D4, Pp, x10, y10, y20, y30, y40,
: zt0, zt1, aux, cnte1, cnte2, cnte3, cnte4, algo

Integer i, indcf

c

COMMON /FRON/ pi, ri, re, l, Ff, Fp, Pp
COMMON /DIF/ D1, D2, D3, D4, Pf, Rg, T, delta
COMMON /CONC/ x10, y10, y20, y30, y40
COMMON /ZETAS/ ZT0(8), ZT1(8), algo, indcf

c
goto (1,2,3,4,5,6,7,8),i
1
if (indcf.EQ. 0)then
    g = z(1) - 1.0d0
else
    cnte1 = (2.0d0*pi*ri*l*Pf*D1) / (Ff*Rg*T*delta)
    aux = (x10 + cnte1*ZT0(2))
c
write(6,*) 'aux z1', aux
c
write(6,*) 'conc', zt0(2)
    g= z(1) - aux
end if
return
2
if (indcf.EQ. 0)then
    g = z(3) - 0.0d0
else
    g = z(4) - 0.0d0
end if
return
3
if (indcf.EQ. 0)then
    g = z(5) - 0.0d0
else
    g = z(6) - 0.0d0
end if
return
4
if (indcf.EQ. 0)then
    g = z(7) - 0.0d0
else

```

```

g= z(8) -0.0d0
end if
return
5 if (indcf.EQ. 0)then
g = z(2) - 0.0d0
else
cnte1 = (2*pi*re*I*Pf*D1) / (Fp*Rg*T*delta)
aux = (Pp/Pf)*(y10 - cnte1*ZT1(2))
c write(6,*) 'aux z2', aux
c write(6,*) ' conc', zt1(1)
g= z(1) - aux
end if
return
6 if (indcf.EQ. 0)then
g = z(4) - 0.0d0
else
cnte2 = (2*pi*re*I*Pf*D2) / (Fp*Rg*T*delta)
aux = (Pp/Pf)*(y20 - cnte2*ZT1(4))
c write(6,*) 'aux z4', aux
g= z(3) - aux
end if
return
7 if (indcf.EQ. 0)then
g = z(6) - 0.0d0
else
cnte3 = (2*pi*re*I*Pf*D3) / (Fp*Rg*T*delta)
aux = (Pp/Pf)*(y30 - cnte3*ZT1(6))
c write(6,*) 'aux z6', aux
g= z(5) - aux
end if
return
8 if (indcf.EQ. 0)then
g = z(8) - 0.0d0
else
cnte4 = (2*pi*re*I*Pf*D4) / (Fp*Rg*T*delta)
aux = (Pp/Pf)*(y40 - cnte4*ZT1(8))
c write(6,*) 'aux z8', aux
g= z(7) - aux
end if
c
Return
End
c
c *****
c SUBROUTINE DGSSUB ( I, Z, DG)
c *****
c COMMON /ZETAS/ ZT0(8), ZT1(8), algo, indcf
c *****
c Real*8 z(1), dg(1), zt0, zt1, indcf
c Integer i, j
c
c do j = 1,8
c dg(j) = 0.0d0
c end do
c

```



```

c #####
c
  goto (10,20,30,40,50,60,70,80),i
10  dg(1) = 1.0d0
    return
20  if (indcf.EQ. 0)then
    dg(3) = 1.0d0
    else
    dg(4) = 1.0d0
    end if
    return
30  if (indcf.EQ. 0)then
    dg(5) = 1.0d0
    else
    dg(6) = 1.0d0
    end if
    return
40  if(indcf .EQ. 0)then
    dg(7) = 1.0d0
    else
    dg(8) = 1.0d0
    end if
    return
50  if(indcf .EQ. 0)then
    dg(2) = 1.0d0
    else
    dg(1) = 1.0d0
    end if
    return
60  if(indcf .EQ. 0)then
    dg(4) = 1.0d0
    else
    dg(3) = 1.0d0
    end if
    return
70  if(indcf .EQ. 0)then
    dg(6) = 1.0d0
    else
    dg(5) = 1.0d0
    end if
    return
80  if(indcf .EQ. 0)then
    dg(8) = 1.0d0
    else
    dg(7) = 1.0d0
    end if
c
  Return
  End
c
c *****
c SUBROUTINE DUMMY
c *****
c
  End

```

Notación

A	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius, adimensional
A	Area efectiva de transferencia de calor, m^2
C_i	Concentración molar de la especie i , mol / m^3
C_{p_i}	Calor específico de la especie i , $J / mol K$
\hat{C}_{p_i}	Calor específico medio de la especie i , $J / mol K$
\hat{C}_{p_m}	Calor específico medio de la mezcla, $J / mol K$
D	Diámetro del reactor, m
\mathcal{D}_{AB}	Difusividad molecular, m^2 / s
\mathcal{D}_{iK}	Difusividad Knudsen para la especie i , m^2 / s
\mathcal{D}_{ef}	Difusividad efectiva, m^2 / s
ΔH_j	Calor de la reacción j , J / mol
E_{ent}	Energía de la corriente de la entrada, J / mol
E_j	Energía de activación de la reacción j , J/mol
E_{sal}	Energía de la corriente de la salida, J / mol
F	Flujo molar, mol/s
F_{ent}	Flujo molar total de entrada, mol / s
F^f	Flujo molar total en el lado de alimentación, mol / s
F_i	Flujo molar de la especie i , mol/s
F_{i0}	Flujo molar inicial de la especie i , mol/s
F_{i0}^f	Flujo molar inicial de la especie i en el lado de alimentación, mol / s
F_{i0}^p	Flujo molar inicial de la especie i en el lado permeable, mol / s
F_i^f	Flujo molar de la especie i en el lado de alimentación, mol / s
F_i^p	Flujo molar de la especie i en el lado permeable, mol / s
F^p	Flujo molar total en el lado permeable, mol / s
F_{sal}	Flujo molar total de salida, mol / s
F_{i0}	Flujo molar total a la entrada del reactor, mol/s
G_i	Generación de la especie i , mol / s
G_{m0}	Flujo másico, kg / s
H_i	Entalpía de la especie i , J / mol
H_{i0}	Entalpía inicial de la especie i , J / mol
J_i	Flux difusivo de la especie i , $mol / m^2 s$
K_2	Constante de adsorción del anhídrido maleico, atm^{-1}
k_j	Constante de rapidez de la reacción j , $mol/m^3 s atm^\alpha$
L	Longitud total del reactor, m
MW	Peso molecular de la mezcla, kg / mol

N_i	Flux molar de la especie i , mol / m ² s
n_i	Mol de la especie i , mol
P_f	Presión del lado de alimentación, atm
P_i	Presión parcial de la especie i , atm
p_i	Presión parcial adimensional de la especie i
P_p	Presión del lado permeable, atm
P_r	Relación de presiones P_p / P_f , adimensional
P_T	Presión total, atm
q	Flujo de calor del sistema a los alrededores, J / mol
Q	Flujo volumétrico, m ³ / s
\mathfrak{R}	Constante de los gases = 8.206e-5 atm m ³ /mol K
r_e	Radio exterior, m
r_i	Radio interior, m
R_i	Rapidez total de la reacción de la especie i , mol/ m ³ s
r_j	Rapidez de reacción del paso j , mol/m ³ s
r_j'	Velocidad de la reacción j con variables adimensionales, mol / m ³ s
r_p	Radio del poro, Å
S	Selectividad a la salida del reactor, adimensional
S	Superficie de transferencia de masa en la membrana, m ²
T	Temperatura, K
t	Tiempo, s
T_{i0}	Temperatura de la especie i en la entrada, K
T_R	Temperatura de referencia, K
T_s	Temperatura del medio circundante, K
u	Velocidad del fluido, m / s
U_g	Coefficiente Global de transferencia de calor, J/ m ² s K
V	Volumen, m ³
W	Masa de catalizador, g
W_s^*	Trabajo realizado por el sistema en los alrededores, J / s
X	Conversión a la salida del reactor, adimensional
x_i	Fracción mol de la especie i en el lado de alimentación, adimensional
x_{i0}	Fracción mol inicial de la especie i en el lado de alimentación, adimensional
Y	Rendimiento a la salida del reactor, adimensional
y_i	Fracción mol de la especie i en el lado permeable, adimensional
y_{i0}	Fracción mol inicial de la especie i en el lado permeable, adimensional
z	Longitud del reactor, m

letras griegas

α	Exponente en la ecuación de rapidez de reacción, adimensional
χ_i	Fracción mol acotada de la especie i en el lado de alimentación, adimensional
χ_{i0}	Fracción mol acotada de la especie i en el lado de alimentación a la entrada del reactor, adimensional
δ	Relación de radios, adimensional
ε	Fracción de espacios vacíos en el lecho, adimensional
φ_i	Presión parcial adimensional y acotada de la especie i
ν_{ji}	Coefficiente estequiométrico de la especie i para la reacción j , adimensional
ρ	Densidad de la mezcla, kg / m^3
ρ_c	Densidad del Catalizador, g/m^3
Ω	Area transversal del reactor, m^2
ξ	Radio, adimensional
ψ_i	Fracción mol acotada de la especie i en el lado permeable, adimensional
ψ_{i0}	Fracción mol acotada de la especie i en el lado permeable a la entrada del reactor, adimensional
ζ	Longitud del reactor, adimensional
θ	Tiempo de residencia, s
Θ	Tiempo de residencia difusional, adimensional
ϕ	Modulo de Thiele, adimensional
σ_{AB}	Diámetro de colisión, m
Ω_D	integral de colisión, adimensional

Bibliografía

- Scott, H., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd edition, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992.
- Smith, J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*, 3a edición, Cía. Editorial Continental, S.A., México, D.F., 1986.
- Froment, G.F., and K.B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1990.
- Hill, C. G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, Wiley, New York, 1977.
- Becker, E. R., and C.J. Pereira, *Computer-Aided Design of Catalysts*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
- Bird, R. B., W. E. Stewart y E.N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverté, S.A., España, 1982.
- Hines, L., y Maddox, N., *Transferencia de Masa Fundamentos y Aplicaciones*, Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., México, 1987.
- Nieves, A., y F.C. Domínguez, *Métodos Numéricos Aplicados a la Ingeniería*, Cía. Editorial Continental, S.A., México, 1995.
- Villadsen, J., and M.L. Michelsen, *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1978.
- Sales, M., *Absorción Con Reacción Química No Isotérmica : Modelos Locales*, Tesis de I.Q., UAP., 1992.
- Pérez, E.S., *Simulación de Reactores Gas-Líquido*, Tesis de M.C., UNAM, 1991.
- Perry, R.H. and D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th edition, McGraw Hill, New York, 1984.
- Hucknall, D.J., *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, London, 1974.
- Sharma, R.K., D.L. Cresswell and E.J. Newson, "Kinetics and Fixed-Bed Reactor Modeling of Butane Oxidation to Maleic Anhydride", *AIChE Journal*, Vol. 37, No. 1, p. 39, (1991).

- Centi, G., G. Fornasari and F. Trifiro, "n-Butane Oxidation to Maleic Anhydride on Vanadium-Phosphorus Oxides : Kinetics Analysis with a Tubular Flow Stacked Pellet Reactor", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 24, p. 32, (1985).
- Champagnie, A.M., Tsotsis, T.T., Minet, R.G., and Wagner, E., "The Study of Ethane Dehydrogenation in a Catalytic Membrane Reactor", *Journal of Catalysis*, Vol. 134, p. 713, (1992).
- Wohlfahrt, K. and G. Emig, "Compare maleic anhydride routes", *Hydro. Proc.*, Vol. 6, p. 83, (1980).
- Bej, S.K. and M.S. Rao, "Selective Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride. 2. Identification of Rate Expression for the Reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30 p. 1824, (1991).
- DeMaio, D.A., "Will butane replace benzene as a feedstock for maleic anhydride ?", *Chem. Eng.*, p. 104, (May 19, 1980).
- Budi, F., A. Neri and G. Stefani, "Fute MA keys to Butane", *Hydro. Proc.*, p. 159, (Jan., 1982).
- Sun, Y.M. and S.J. Khang, "A Catalytic Membrane Reactor : Its Performance in Comparison with Other Types of Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 29, p. 232, (1990).
- Sun, Y.M. and S.J. Khang, "Catalytic Membrane for Simultaneous Chemical Reaction and Separation Applied to a Dehydrogenation Reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, p.1136, (1988).
- Itoh, N., "Membrane Reactor Using Palladium", *AIChE Journal*, Vol. 33, p. 1576, (1987).
- Hodnett, B.K., "Vanadium-Phosphorus Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of C₄ Hydrocarbons to Maleic Anhydride", *Catal. Rev. Sic. Eng.*, Vol. 27(3), p. 373, (1985).
- Zaspalis, V.T., W. Van Praag, K. Keizer, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross and A.J. Burggraf, "Reactions of methanol over catalytically active alumina membranes" , *Applied Catalysis*, Vol. 74, p. 205, (1991).
- Ziaka, Z.D., R.G. Minet and T.T. Tsotsis, "Propane Dehydrogenation in a Packed-Bed Membrane Reactor", *AIChE Journal*, Vol. 39, No. 3, p.526, (1993).
- Schneider, P., G. Emig and H. Hofmann, "Kinetic Investigation and Reactor Simulation for the Catalytic Gas-Phase Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, p. 2236, (1987).

- Coronas, J., Menendez, M., and SantaMaría, J., "Development of Ceramic Membrane Reactors with a Non Uniform Permeation Pattern. Application to Methane Oxidative Coupling", *Chem. Eng. Science*, Vol. 49, p.4749, (1994).
- Gobina, E., Hou, K., and Hughes, R., "Equilibrium Shift in alkane dehydrogenation using a High Temperature Catalytic Membrane Reactor", *Catalysis Today*, Vol. 25 p. 365, (1995).
- Gulians, V.V., J.B. Benziger and S. Sundaresan, "New Layered Vanadyl(IV) Phosphite as a Precursor to Vanadyl Pyrophosphate Catalysts for Partial Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride", *Journal of Catalysis*, Vol. 156, p. 298, (1995).
- Itoh, N., "Development of a one-side uniform model for palladium membrane reactors", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 25, No. 3, p. 336, (1992).
- Itoh, N., "Simulation of Bifunctional Palladium membrane reactor", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 23, No. 1, p. 81, (1990).
- Itoh, N., Y. Shindo and K. Haraya, "Ideal Flow Models for Palladium Membrane Reactors", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 23, No. 4, p. 420, (1990).
- Hsieh, H.P., "Inorganic Membrane Reactors", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 33 (1&2), p.1, (1991).