

E.T.S. D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE BARCELONA

Departament d'enginyeria química de la UPC

**CINÉTICA, EQUILIBRIO Y
TRANSPORTE DE MATERIA EN
LA HIDRATACIÓN CATALÍTICA
DIRECTA DE isoBUTENO A
ter-BUTANOL**

Autor: Enrique Velo García
Director: Francisco Recasens Baxarías

Barcelona, julio de 1992

ANEXO I PROPIEDADES DEL AMBERLYST-15

El catalizador empleado para la hidratación catalítica directa de isobuteno es Amberlyst-15, resina macroporosa de intercambio iónico de tipo ácido (Rohm & Haas, PA, USA). La variante utilizada es la forma seca A-15D, cuyas características se resumen en la tabla A.I.1.

Tabla A.I.1 Propiedades del A-15D (Rohm & Haas, PA, USA)

Tipo	intercambiador catiónico fuertemente ácido
Matriz	copolímero estireno divinil-benceno
Grupo funcional	-SO ₃ -H ⁺
Forma física	perlas
Máx. temperatura operación	394 K
Contenido de humedad	menos del 1%
Area superficial	50000 m ² /kg
Porosidad	0.36
Capacidad de intercambio iónico	4.7 meq/g seco
Diámetro medio de poro	24 nm
Tamaño	85% entre 16 y 30 mallas

La resina está formada por micropartículas de poli-estireno entrecruzadas con divinil-benceno, formando un retículo macroporoso. Esta estructura fue estudiada por Leung (1986) mediante porosimetría de mercurio. Los resultados de Leung (1986) se ilustran en la tabla A.I.2 y en la tabla A.I.3. La figura A.I.1 muestra la distribución de tamaños de poros.

Tabla A.I.2 Características del A-15 estudiadas por Leung (1986).

Densidad del material base, kg/m ³	1426.
Porosidad de partícula, m ³ poro/m ³	0.3521
Densidad de partícula, kg/m ³	924.1

Tabla A.I.3 Distribución del volumen de poro del A-15D (Leung, 1986).

$d_{\text{poro}} \times 10^6, \text{ m}$	$V \times 10^3, \text{ m}^3/\text{kg}$	$\Delta V / \Delta(\log d_{\text{poro}}) \times 10^3, \text{ m}^3/\text{kg}$
55.3797	0.3691	0.01878
33.9147	0.3651	0.01653
24.0055	0.3631	0.00697
17.5175	0.3631	0.00000
1.5911	0.3631	0.00134
0.6731	0.3612	0.00585
0.3431	0.3592	0.01026
0.1750	0.3552	0.02007
0.0875	0.3473	0.03333
0.0583	0.3393	0.06611
0.0437	0.3274	0.13820
0.0292	0.2977	0.60870
0.0219	0.1488	0.99234
0.0175	0.0774	0.51525
0.0146	0.0536	0.22686
0.0117	0.0377	0.11730
0.0088	0.0278	0.06525
0.0058	0.0178	0.05300
0.0044	0.0119	0.04521
0.0035	0.0079	0.06538
0.0029	0.0000	0.09634

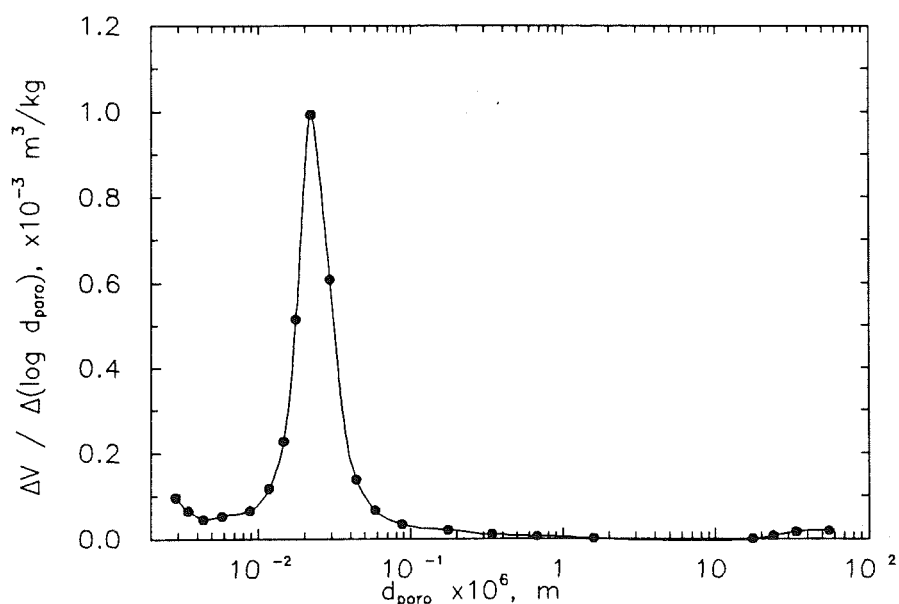


Figura A.I.1 Distribución del volumen de poro para el A-15D (Leung, 1986).

ANEXO II MODULOS DE THIELE Y DE WEISZ-PRATER

El modelo propuesto para la hidratación catalítica directa de isobuteno evalúa el grado de utilización del catalizador a partir del módulo de Thiele generalizado. Este puede encontrarse desarrollado en la literatura sobre catálisis heterogénea para cinéticas sencillas. En este anexo, se deduce la expresión del módulo de Thiele para la cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood propuesta en el capítulo 4 (ecn. 4.22).

El módulo de Weisz-Prater se utiliza para evaluar la resistencia a la transferencia de materia intrapartícula en los ensayos de velocidad intrínseca de reacción (capítulo 3). Se deduce en este anexo el correspondiente módulo para una cinética no lineal. Como quiera que éste depende de parámetros cinéticos desconocidos a priori, el criterio utilizado en el capítulo 3 (ecn. 3.22) es el correspondiente a cinéticas reversibles lineales. Se demuestra aquí la validez de esta aproximación para la hidratación directa de isobuteno sobre A-15.

Por último, se demuestra que el criterio empleado para desestimar la resistencia a la transferencia de materia en la interfase líquido-partícula en los ensayos de cinética intrínseca (ecn. 3.33), es más restrictivo que el correspondiente a una cinética no lineal.

A.II.1 Módulo de Thiele Generalizado.

Para una partícula esférica de catalizador, el factor de efectividad se define como

$$\eta = r_v^{ob} / r_v^i = [\coth(3\phi) - 1 / (3\phi)] / \phi \quad (\text{A.II.1})$$

donde

$$\phi = \frac{d_p / 6}{\sqrt{2D_e}} \frac{r_v^i(C_s)}{\left[\int_{C_e}^{C_s} r_v^i(C) dC \right]^{1/2}} \quad (\text{A.II.2})$$

es el módulo de Thiele generalizado válido para cualquier expresión cinética.

En este caso

$$r_v^i = k_v \frac{C_B C_W - C_A / K_C}{1 + K_A C_A} \quad (\text{A.II.3})$$

Debido al gran exceso de agua, puede considerarse que la concentración de ésta en los poros de catalizador es constante e igual a la del líquido externo. En estado estacionario, no hay acumulación de reactivo ni de producto, siendo sus flujos molares iguales y en sentido opuesto. Se deduce entonces que, en un punto cualquiera en el interior de la partícula,

$$C_A = C_{Be} K_C C_W - (C_B - C_{Be}) \quad (\text{A.II.4})$$

donde

$$C_{Be} = \frac{C_{AS} + C_{BS}}{1 + K_C C_W} \quad (\text{A.II.5})$$

Sustituyendo A.II.4 en la ecuación A.II.3, la ecuación cinética resultante contiene como única variable la concentración de isobuteno.

$$r_v^i = \frac{k_v (C_B - C_{Be}) \left[C_W + \frac{1}{K_C} \right]}{1 + K_A K_C C_W C_{Be} - (C_B - C_{Be}) K_A} \quad (\text{A.II.6})$$

Integrando entre la superficie y un punto del interior en equilibrio, el denominador del módulo de Thiele de la ecuación A.II.2, es

$$I = k_v \left[C_W + \frac{1}{K_C} \right] \frac{1 + K_A C_{AS}}{K_A^2} [(1 + \psi) \ln(1 + \psi) - \psi] \quad (\text{A.II.7})$$

donde

$$\psi = \frac{K_A (C_{BS} - C_{Be})}{1 + K_A C_{AS}} \quad (\text{A.II.8})$$

El módulo generalizado se obtiene al sustituir la integral (A.II.7) en la

ecuación A.II.2.

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_v(C_w + 1/K_C)}{2D_e(1 + K_A C_A)}} \xi \quad (\text{A.II.9})$$

donde

$$\xi = \frac{\psi}{\sqrt{(1+\psi) \ln(1+\psi) - \psi}} \quad (\text{A.II.10})$$

Desarrollando la función $\ln(1+\psi)$ en serie de McLaurin, se demuestra que

$$\lim_{\psi \rightarrow 0} \xi = \sqrt{2}$$

De esta forma, se comprueba que la expresión deducida para el módulo de Thiele (ecn. A.II.9) coincide con la correspondiente a una cinética lineal en la que $K_A = 0$ y, por tanto, $\psi = 0$.

Tomando valores característicos del estudio realizado para la hidratación de isobuteno:

$$0 < C_A < 3 \text{ kmol/m}^3$$

$$0.002 < C_B < 0.033 \text{ kmol/m}^3$$

$$0.21 < K_A < 2.7 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

se obtienen valores de $\psi < 0.007$, por lo que el módulo de Thiele puede aproximarse según la expresión:

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_v(C_w + 1/K_C)}{D_e(1 + K_A C_A)}} \quad (\text{A.II.11})$$

A.II.2 Módulo de Weisz-Prater.

El módulo de Weisz-Prater para una cinética arbitraria se define como

$$\Phi = \eta \phi^2 = \frac{r_v^{ob}}{2D_e} \frac{L^2 r_v^i(C_s)}{\int_{C_i}^{C_s} r_v^i(C) dC} \quad (\text{A.II.12})$$

Para $\Phi \ll 1$, la velocidad observada no está limitada por difusión intrapartícula. La utilización de este criterio ofrece la ventaja de que es válido para cualquier cinética y forma de partícula. Además, para cinéticas lineales, Φ puede evaluarse enteramente a partir de magnitudes observables, no siendo necesario conocer los parámetros cinéticos. Para cinéticas complejas, como las del tipo Langmuir-Hinshelwood, Φ es función de parámetros desconocidos a priori. En efecto, sustituyendo la integral de la ecuación cinética deducida anteriormente (ecn. A.II.7), en la expresión del módulo de Weisz-Prater (ecn. A.II.12) se obtiene, para una partícula esférica ($L = d_p/6$),

$$\Phi = \frac{r_v^{ob}}{2D_e} \frac{(d_p/6)^2}{C_{BS} - C_{Be}} \xi^2 \quad (\text{A.II.13})$$

donde ξ depende de la constante de inhibición K_A (ecns. A.II.8 y A.II.10)

Tal como se ha comentado en el apartado anterior, para los valores típicos encontrados en el estudio de la cinética, ψ toma un valor suficientemente pequeño como para considerar $\xi^2 = 2$, por lo que puede utilizarse el criterio

$$\Phi \cong \Phi_L = \frac{r_v^{ob}}{D_e} \frac{(d_p/6)^2}{C_{BS} - C_{Be}} \ll 1 \quad (\text{A.II.14})$$

para evaluar la existencia de resistencia difusional interna de forma suficientemente aproximada. Cabe destacar, sin embargo, la necesidad de contrastar este criterio una vez obtenida la constante de inhibición K_A a partir de los datos cinéticos.

Para la hidratación de isobuteno, se ha comprobado (capítulo 4) que la presencia de producto afecta a la difusividad efectiva. Debido a ello, se ha

recalculado el módulo de Weisz-Prater para los ensayos de cinética intrínseca. Los resultados se muestran en la tabla A.II.1. Cabe recordar, que en el estudio previo expuesto en el capítulo 3, se utilizó la difusividad efectiva de Leung *et al.* (1986) correspondiente a $C_A=0$. Puede comprobarse que todos los valores son inferiores a 0.1, excepto para alta temperatura y baja concentración de producto. En estas condiciones, la velocidad intrínseca de reacción es suficientemente rápida como para que la velocidad observada esté afectada por la difusión intrapartícula.

Tabla A.II.1 Modulo de Weisz-Prater para los ensayos de cinética intrínseca.

T K	C_A kmol/m ³	$C_{BS} \times 10^3$ kmol/m ³	$C_{Be} \times 10^4$ kmol/m ³	$D_e^a \times 10^{10}$ m ² /s	$r^{ob} \times 10^7$ kmol/kg.s	Φ_L^b
303.	0.003	3.69	1.73	3.77	1.49	0.043
	0.670	4.89	2.41	2.61	1.56	0.049
	1.210	5.15	2.65	1.94	1.29	0.052
	1.830	6.60	3.58	1.38	1.34	0.059
313.	0.001	2.52	1.65	5.56	2.40	0.069
	0.410	3.12	2.10	4.44	2.15	0.062
	0.800	3.61	2.50	3.58	2.05	0.064
	1.620	14.20	10.54	2.28	5.81	0.072
	2.230	31.10	24.42	1.63	10.45	0.083
323.	0.007	2.54	2.27	7.99	5.99	0.119
	0.410	2.23	2.05	6.40	2.49	0.070
	0.870	2.81	2.68	4.96	2.16	0.062
	1.990	6.58	6.90	2.68	2.58	0.059
	2.480	8.96	9.85	2.04	2.65	0.058
333.	0.006	1.48	1.77	11.26	8.25	0.199
	0.640	2.26	2.84	7.94	3.48	0.078
	0.960	2.37	3.05	6.66	1.82	0.046
	1.310	2.71	3.59	5.49	1.07	0.029
	1.650	5.70	7.77	4.55	2.98	0.046
	3.150	21.00	33.22	1.99	6.50	0.062

^a Cálculada en función de C_A , ecn. 4.37

^b diámetro medio de partícula 0.124 mm

A.II.3 Transferencia de materia externa.

En presencia de producto, la velocidad de hidratación en el seno de las partículas de catalizador es menor que en condiciones irreversibles ($C_A < 10^{-3}$ kmol/m³). De esta forma, puede afirmarse que si la resistencia a la transferencia de materia líquido-partícula es despreciable frente a la velocidad de reacción en condiciones irreversibles, con mayor motivo lo será en presencia de producto. En los ensayos en reactor diferencial inundado (en ausencia de producto), la velocidad observada puede simplificarse según

$$r_B^{obs} = (k_S a_S)_B (C_{BL} - C_{BS}) = \eta_1 k_1 C_{BS} \quad (\text{A.II.15})$$

Eliminando C_{BS} en A.II.15, se obtiene la velocidad observada en función de la concentración en el líquido. El denominador expresa las dos resistencias en serie: la debida al transporte en la interfase líquido-partícula y la debida a la difusión y reacción en el seno de la partícula.

$$r_B^{obs} = \frac{C_{BL}}{\frac{1}{(k_S a_S)_B} + \frac{1}{\eta_1 k_1}} \quad (\text{A.II.16})$$

Para medir las velocidades de reacción en ausencia de efectos al transporte en la interfase líquido-partícula, deben escogerse el diámetro de partícula y las velocidades de líquido de forma que se cumpla

$$(k_S a_S)_B \gg \eta_1 k_1 \quad (\text{A.II.17})$$

El coeficiente $(k_S a_S)_B$ puede estimarse en función de d_p y de u_L a partir de correlaciones (por ejemplo, Dwivedi y Upadhyay, 1975). La constante cinética k_1 es conocida en este caso a partir del trabajo de Leung *et al.* (1986).

Para una cinética no lineal del tipo Langmuir-Hinshelwood, es difícil evaluar la aportación de cada una de las resistencias por separado. Siendo la cinética intrínseca

$$r^i = k \frac{C_B C_W - C_A / K_C}{(1 + K_W C_W + K_A C_A)^n} \quad (\text{A.II.18})$$

se deduce la expresión siguiente:

$$r^{obs} = \frac{C_{BL} C_W - C_{AL} / K_C}{\frac{1/K_C}{(k_S a_S)_A} + \frac{C_W}{(k_S a_S)_B} + \frac{(1 + K_W C_W + K_A C_{AL})^n}{\eta k C_W} + F} \quad (\text{A.II.19})$$

donde F es un término residual despreciable. El agua se considera que está en exceso y por tanto que su concentración en la superficie del sólido es la misma que en el líquido circundante. La condición para desestimar la resistencia a la transferencia de materia externa es

$$\frac{1/K_C}{(k_S a_S)_A} + \frac{C_W}{(k_S a_S)_B} \ll \frac{(1 + K_W C_W + K_A C_{AL})^n}{k \eta C_W} + F \quad (\text{A.II.20})$$

Para la cinética propuesta en este trabajo (ecuación A.II.3) puede hacerse una aproximación más sencilla. En estado estacionario, se cumple

$$\begin{aligned} r^{obs} &= \eta k \frac{C_{BS} C_W - C_{AS} / K_C}{1 + K_A C_{AS}} = \\ &= (k_S a_S)_B (C_{BL} - C_{BS}) = (k_S a_S)_A (C_{AS} - C_{AL}) \end{aligned} \quad (\text{A.II.21})$$

considerando una constante cinética

$$k^* = \frac{k}{1 + K_A C_{AS}} \quad (\text{A.II.22})$$

y eliminando C_{BS} y C_{AS} a partir de las igualdades de A.II.21 se llega a la expresión de la velocidad global

$$r^{obs} = \frac{C_{BL} C_W - C_{AL}/K_C}{\frac{1/K_C}{(k_S a_S)_A} + \frac{C_W}{(k_S a_S)_B} + \frac{1}{\eta k^*}} \quad (\text{A.II.23})$$

Siendo los coeficientes $k_S a_S$ de los dos componentes del mismo orden, y teniendo en cuenta que $C_W \gg 1$ y $K_C \gg 1$, se cumple que

$$\frac{C_W}{(k_S a_S)_B} \gg \frac{1/K_C}{(k_S a_S)_A} \quad (\text{A.II.24})$$

por lo que la resistencia al transporte debida al *ter*-butanol será muy inferior a la del isobuteno. El criterio para desestimar la resistencia al transporte externo será entonces

$$\frac{1}{(k_S a_S)_B} < < \frac{1 + K_A C_{AS}}{\eta k C_W} \quad (\text{A.II.25})$$

Aunque C_{AS} es desconocido, es seguro que el término del numerador es mayor de la unidad. Considerando la constante de pseudo-primer orden de Leung *et al.* (1986) resulta

$$(k_S a_S)_B \gg \eta k_1 > \frac{\eta k C_W}{1 + K_A C_{AS}} \quad (\text{A.II.26})$$

Para la cinética no lineal, el módulo de Thiele (ecuación A.II.11) será menor en presencia de producto, por lo que el correspondiente factor de efectividad, η , será mayor que η_1 . No obstante, en ausencia de efectos difusionales internos, ambos son muy próximos a la unidad. En tal caso, queda demostrado que si no hay resistencia al transporte externo en condiciones irreversibles, tampoco la habrá en presencia de producto para la cinética estudiada. No obstante, para condiciones en las que la resistencia a la difusión interna no es despreciable, puede utilizarse como criterio más restrictivo

$$(k_S a_S)_B \gg k_1 > \eta k_1 \quad (\text{A.II.27})$$

ya que $0 < \eta < 1$.

Nomenclatura.

C	Concentración molar, kmol/m^3
d_p	Diámetro de partícula, m
D_e	Difusividad efectiva, m^2/s
I	Integral del denominador del módulo de Thiele, ecn. A.II.2
k	Constante cinética de segundo orden, $\text{m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
k_1	Constante cinética de pseudo-primer orden, $\text{m}^3/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
K_A	Constante de inhibición del <i>ter</i> -butanol, m^3/kmol
K_C	Constante de equilibrio, m^3/kmol
$k_s a_s$	Coefficiente de transferencia de materia líquido-partícula, s^{-1}
k_v	Constante cinética de segundo orden, $\text{m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s})$
K_W	Constante de inhibición del agua, m^3/kmol
L	Longitud característica de la partícula, m
r^i	Velocidad intrínseca de reacción, $\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
r^{ob}	Velocidad de reacción observada, $\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
r_v^i	Velocidad intrínseca de reacción, $\text{kmol}/(\text{m}^3_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
r_v^{ob}	Velocidad de reacción observada, $\text{kmol}/(\text{m}^3_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
η	Factor de efectividad del catalizador
η_1	Factor de efectividad en condiciones irreversibles
ξ	Parámetro de los módulos de Thiele y Weisz-Prater (ecuación A.II.10)
ϕ	Módulo de Thiele generalizado
Φ	Módulo de Weisz-Prater
Φ_L	Módulo de Weisz-Prater para una cinética lineal
ψ	Parámetro del módulo de Thiele, ecuación A.II.8

Subíndices

<i>A</i>	<i>ter</i> -Butanol
<i>B</i>	Isobuteno
<i>e</i>	Equilibrio
<i>L</i>	Líquido
<i>S</i>	Sólido
<i>W</i>	Agua

ANEXO III SOLUCION ANALITICA DEL MODELO DE DIFUSION CON REACCION

A.III.1 Sistema de Ecuaciones en el Dominio Temporal.

El modelo de difusión con reacción expuesto en el apartado 3.2.1 tiene como base de partida la ecuación de difusión del isobuteno en el líquido de los poros. Si la concentración de producto en el líquido, C_{AL} , es varios órdenes de magnitud superior a la de isobuteno disuelto, la conversión de isobuteno a terbutanol apenas modifica la concentración de alcohol en el seno de la partícula. En estas condiciones, puede aceptarse la hipótesis de que el isobuteno difunde, en los poros de las partículas, a través de un líquido de composición constante. En tal caso, y considerando las partículas esféricas, la ecuación de conservación del isobuteno en el interior del líquido de los poros, puede escribirse como

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} \right] = \rho_P r_B + \epsilon_P \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (\text{A.III.1})$$

En los ensayos de difusión con reacción, el líquido se mantiene en recirculación a través del lecho catalítico y sin aporte de reactivo (reactor discontinuo con recirculación). Siendo m la masa de catalizador y V el volumen total de líquido (recirculación + poros catalizador), la ecuación de conservación del isobuteno en el líquido, en ausencia de efectos difusionales, es

$$\frac{3 m D_e}{\rho_B R} \left[- \frac{\partial C_B}{\partial r} \right]_{r=R} = V \frac{d C_L}{d t} \quad (\text{A.III.2})$$

La solución de este sistema de ecuaciones permite calcular $C_L(t)$ conocidos el resto de parámetros, o bien obtener D_e por ajuste de la solución a la respuesta experimental en el dominio temporal. Las condiciones iniciales

y de contorno son

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad & C_B = C_{B0} = 0 \\
 & C_L = C_{L0} \\
 t > 0 \quad & [C_B]_{r=R} = C_L \\
 & \left[\frac{\partial C_B}{\partial r} \right]_{r=0} = 0
 \end{aligned}$$

Admitiendo la hipótesis de composición constante para el líquido de los poros, la ecuación cinética 4.22 puede linealizarse según,

$$r_B = k_1 (C_B - C_{Be}) \quad (\text{A.III.3})$$

donde k_1 es la constante cinética de pseudo-primer orden y C_{Be} es la concentración de isobuteno que se alcanza en el interior de la partícula cuando existe equilibrio químico. En ausencia de resistencias al transporte de materia en la interfase líquido-sólido, ambos parámetros pueden expresarse en función de las concentraciones en el líquido externo.

$$k_1 = k \frac{C_{WL} + 1/K_C}{1 + K_A C_{AL}} \quad (\text{A.III.4})$$

$$C_{Be} = \frac{C_{AL} + C_{BL}}{1 + K_C C_{WL}} \approx \frac{C_{AL}}{K_C C_{WL}} \quad (\text{A.III.5})$$

Una vez linealizada la ecuación cinética, el sistema de ecuaciones puede expresarse utilizando variables adimensionales como sigue (ver nomenclatura)

$$\frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} + \frac{2}{Z} \frac{\partial X}{\partial Z} - \phi^2 (X - X_e) = \alpha \frac{\partial X}{\partial \theta} \quad (\text{A.III.6})$$

$$- \frac{dY}{d\theta} = \left[\frac{\partial X}{\partial Z} \right]_{Z=3} \quad (\text{A.III.7})$$

donde

$$\phi^2 = \frac{k_1}{D_e} \left[\frac{d_p}{6} \right]^2 \quad (\text{A.III.8})$$

$$\alpha = \frac{\epsilon_p m}{\rho_p V} \quad (\text{A.III.9})$$

siendo ϕ el módulo de Thiele para la cinética de pseudo-primer orden y α la relación entre el volumen de líquido en los poros de catalizador y el volumen total de líquido del sistema. Las condiciones iniciales y de contorno son ahora

$$\theta = 0 \quad X = 0$$

$$Y = 1$$

$$\theta > 0 \quad [X]_{Z=3} = Y$$

$$\left[\frac{\partial X}{\partial Z} \right]_{Z=0} = 0$$

A.III.2 Resolución en el Dominio de Laplace.

El sistema de ecuaciones en derivadas parciales puede convertirse a derivadas totales por transformación al dominio de Laplace.

$$\frac{d^2 h(s)}{dZ^2} + \frac{2}{Z} \frac{dh(s)}{dZ} - \phi^2 \left[h(s) - \frac{X_e}{s} \right] = \alpha s h(s) \quad (\text{A.III.10})$$

$$-s H(s) + 1 = \left[\frac{dh(s)}{dZ} \right]_{Z=3} \quad (\text{A.III.11})$$

con las siguientes condiciones de contorno

$$[h(s)]_{Z=3} = H(s)$$

$$\left[\frac{dh(s)}{dz} \right]_{Z=0} = 0$$

La ecuación A.III.10 es lineal, de segundo orden y con coeficientes constantes. Su solución analítica general es

$$h(s) = \frac{A_1}{Z} e^{uZ} + A_2 e^{-uZ} + \frac{\phi^2 X_e}{s u^2} \quad (\text{A.III.12})$$

donde

$$u^2 = \phi^2 + \alpha s \quad (\text{A.III.13})$$

Aplicando las condiciones de contorno, se obtienen los coeficientes A_1 y A_2 . Substituyendo éstos en la ecuación A.III.12 resulta

$$h(s) = 3 \frac{H(s) - \frac{\phi^2 X_e}{s u^2}}{Z \operatorname{sh}(3u)} \operatorname{sh}(uZ) + \frac{\phi^2 X_e}{s u^2} \quad (\text{A.III.14})$$

Derivando respecto a Z y haciendo $Z=3$, se obtiene el término de la derecha de la ecuación A.III.11. Despejando $H(s)$ se deduce la expresión

$$H(s) = \frac{1 + \frac{\phi^2 X_e}{s u} \left[\operatorname{cth}(3u) - \frac{1}{3u} \right]}{s + u \operatorname{cth}(3u) - \frac{1}{3}} \quad (\text{A.III.15})$$

A.III.3 Antitransformada de $H(s)$.

Para obtener la variable $Y(\theta)$ en el dominio temporal es necesario hallar la antitransformada de la expresión A.III.15. En primer lugar, se verifica su existencia.

A.III.3.1 Existencia de antitransformada.

Deben cumplirse dos condiciones:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} H(s) = 0$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s H(s) = \text{valor acotado}$$

Teniendo en cuenta que

$$\lim_{s \rightarrow \infty} u = \infty$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} cth(3u) = 1$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{u cth(3u)}{s} = 0$$

se comprueba fácilmente que la ecuación A.III.15 cumple ambas condiciones, siendo

$$\lim_{s \rightarrow \infty} sH(s) = 1$$

Existe pues una antitransformada tal que

$$Y(\theta) = \mathcal{L}^{-1} \{ H(s) \} = \sum_n \rho \{ s H(s) e^{s\theta} \}$$

donde ρ son los residuos evaluados en los polos, s_n , de la transformada.

A.III.3.2 Identificación de los polos de $H(s)$.

Para aplicar el método de los residuos, es necesario primero identificar los polos de la transformada. Estos serán los valores de s tales que cumplan la condición.

$$\lim_{s \rightarrow s_n} H(s) = \infty$$

y por tanto son las soluciones del denominador de $H(s)$,

$$s_n u_n^2 \left[s_n + u_n cth(3u_n) - \frac{1}{3} \right] = 0 \quad (\text{A.III.16})$$

donde u es función de s (ecuación A.III.13). Serán polos:

$$s=0, \text{ con } u = \phi$$

y las soluciones no nulas de la ecuación

$$s_n u_n^2 \left[s_n + u_n \operatorname{cth}(3u_n) - \frac{1}{3} \right] = 0 \quad (\text{A.III.17})$$

Para $u=0$, se obtiene un valor de s igual a $-\phi^2/\alpha$, resultando el límite

$$\lim_{s \rightarrow -\phi^2/\alpha} H(s) = \frac{\alpha^2 X_e - 2\alpha}{2\phi^2} \neq \infty$$

por lo que no es un polo de la transformada. Este resultado se utilizará más adelante al estudiar la estabilidad de la solución.

A.III.3.3 Naturaleza de los polos.

Para que la solución en el dominio temporal, $Y(\theta)$, sea estable, los polos de la transformada han de ser todos reales y negativos. Además, si las s_n son reales, pueden calcularse por métodos numéricos convencionales.

La ecuación A.III.17 puede escribirse como función de una única variable u . Los polos s_n pueden obtenerse a partir de las soluciones de esta ecuación, u_n , utilizando la ecuación A.III.13.

$$f(u) = u^2 \operatorname{sh}(3u) - (\phi^2 + \alpha/3) \operatorname{sh}(3u) + \alpha u \operatorname{ch}(3u) = 0 \quad (\text{A.III.18})$$

El desarrollo en serie de McLaurin de los diferentes términos conduce, una vez simplificada, a la expresión

$$f(u) = \frac{u}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(3u)^{2n}}{(2n+1)!} (4n^2 + 2(3\alpha + 1)n - 9\phi^2) = 0 \quad (\text{A.III.19})$$

Esta función tiene un cero para $u=0$ pero se ha visto que este valor no es un polo de la transformada. En consecuencia, deben analizarse las soluciones no nulas de A.III.19. Mediante un cambio de variable, esta ecuación puede escribirse como

$$g(v) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^n}{n!} \psi(n) = 0 \quad (\text{A.III.20})$$

donde

$$\psi(n) = \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+2)} (4n^2 + 2(3\alpha + 1)n - 9\phi^2) \quad (\text{A.III.21})$$

Aplicando el teorema de Laguerre, se puede afirmar que si $\psi(n)$ tiene únicamente raíces reales negativas, lo mismo es válido para $g(v)$. Al ser α y ϕ positivas, el discriminante de $\psi(n)$ es siempre positivo, por lo que todas las raíces son reales. Una de ellas será negativa y la otra positiva. Esto implica que para la ecuación A.III.20 todas las raíces son reales, una positiva y el resto negativas. A partir de la ecuación A.III.13 se comprueba que

$$s_n = \frac{v_n/9 - \phi^2}{\alpha} \quad (\text{A.III.22})$$

En tal caso, para $v_n < 0$, el correspondiente polo s_n será negativo. Si por el contrario v_n es positivo, la deducción no es inmediata, siendo necesario analizar la ecuación A.III.18, que puede escribirse en la forma

$$3 \frac{u_n^2 - \phi^2}{u_n \alpha} + \frac{1}{u_n} \left[\coth(3u_n) - \frac{1}{3u_n} \right] = 0 \quad (\text{A.III.23})$$

Para valores positivos de v_n , la variable u_n será real y positiva. En tales condiciones, puede demostrarse que el segundo sumando de la ecuación A.III.18 está acotado entre 0 y 1 (de forma semejante al factor de efectividad de un partícula esférica de catalizador). En consecuencia, se cumple que para v_n positivo, s_n será negativo

$$-\frac{u_n}{3} < s_n \left[= \frac{u_n^2 - \phi^2}{\alpha} \right] < 0$$

Queda pues demostrado que todas las raíces no nulas del denominador de la transformada son reales y negativas.

A.III.3.4 Expresiones analíticas de los residuos.

Pueden obtenerse a partir de la expresión general

$$[\rho]_{s=s_n} = \left[s \frac{1 + \frac{\phi^2 X_e}{s u} \left[\text{cth}(3u) - \frac{1}{3u} \right]}{s + u \text{cth}(3u) - \frac{1}{3}} e^{s\theta} \right]_{s=s_n} \quad (\text{A.III.24})$$

para $s=0$ el resultado es $\rho_{(s=0)} = X_e$

Para los residuos correspondientes a los ceros del denominador de la transformada, se aplica el desarrollo en serie de Heaviside. Si $H(s)$ puede expresarse como cociente de dos polinomios $H(s) = P(s)/Q(s)$ la suma de residuos puede escribirse como $P(s_n)$ dividido por la derivada de $Q(s)$ respecto a s . En este caso, resulta la siguiente expresión

$$\sum_{n=1}^{\infty} \rho_{(s=s_n)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[1 - (\phi^2 X_e / u_n^2) \right] \exp(s_n \theta)}{1 + \left[\frac{\text{coth}(3u_n)}{3u_n} - \text{coth}^2(3u_n) + 1 \right] \frac{3\alpha}{2}} \quad (\text{A.III.25})$$

A.III.4 Solución en el Dominio Temporal.

Es la suma de los residuos de $[s H(s) \exp(s \theta)]$, por tanto

$$Y(\theta) = X_e + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[1 - (\phi^2 X_e / u_n^2) \right] \exp[(u_n^2 - \phi^2)\theta / \alpha]}{1 + \left[\frac{\text{coth}(3u_n)}{3u_n} - \text{coth}^2(3u_n) + 1 \right] \frac{3\alpha}{2}} \quad (\text{A.III.26})$$

$$3(u_n^2 - \phi^2) + \alpha[3u_n \coth(3u_n) - 1] = 0 \quad (\text{A.III.27})$$

Tal como se ha demostrado, para la variable $v = (3u)^2$, hay una solución positiva e infinitas negativas. Esto implica que hay una solución u_n real, siendo el resto imaginarias. Para estas soluciones puede definirse $u_n = i w_n$ y escribirse entonces las funciones hiperbólicas como funciones circulares. En la ecuación A.III.28 la u es la solución real de la ecuación A.III.27 y las w_n son los módulos de las soluciones imaginarias. Para el cálculo numérico de w_n basta con resolver la ecuación A.III.29 en términos de funciones circulares.

$$Y(\theta) = X_e + \frac{1 - \frac{\phi^2 X_e}{u^2}}{1 + \left[\frac{\coth(3u)}{3u} - \coth^2(3u) + 1 \right] \frac{3\alpha}{2}} e^{\frac{(u^2 - \phi^2)\theta}{\alpha}} +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \frac{\phi^2 X_e}{w_n^2}}{1 + \left[\frac{\cot(3w_n)}{3w_n} - \cot^2(3w_n) + 1 \right] \frac{3\alpha}{2}} e^{-\frac{(w_n^2 + \phi^2)\theta}{\alpha}} \quad (\text{A.III.28})$$

$$-3(w_n^2 - \phi^2) + \alpha[3w_n \cot(3w_n) - 1] = 0 \quad (\text{A.III.29})$$

El primer sumando de la ecuación A.III.28 corresponde al equilibrio a tiempo infinito (polo $s=0$). El segundo y tercero corresponden a la evolución temporal, siendo el tercero el correspondiente a las soluciones imaginarias de la ecuación A.III.28, por lo que describe las oscilaciones del sistema. Para valores muy pequeños de α , debidos a una gran cantidad de líquido circulante respecto al del interior de los poros, puede demostrarse que las soluciones de la ecuación A.III.30 están muy próximas a $\pm n\pi$. En tal caso, el término exponencial es prácticamente nulo, por lo que no cabe esperar una respuesta oscilatoria en los ensayos experimentales.

Nomenclatura.

A_1, A_2	Constantes de la solución general de $h(s)$
C_B	Concentración molar de isobuteno en los poros de las partículas, kmol/m ³
C_{Be}	Concentración molar de isobuteno en los poros de las partículas en equilibrio químico, kmol/m ³
C_L	Concentración molar de isobuteno en el líquido en recirculación, kmol/m ³
C_{iL}	Concentración molar de la especie i ($A = ter$ -butanol, $W =$ agua) en el líquido en recirculación, kmol/m ³
C_{iS}	Concentración molar de la especie i ($A = ter$ -butanol, $W =$ agua) en el líquido en la superficie de las partículas, kmol/m ³
D_e	Difusividad efectiva del isobuteno, m ² /s
d_p	Diámetro medio de partícula, m
$f(u)$	Denominador de $H(s)$
$g(v)$	Desarrollo en serie de McLaurin de $f(u)$ con $v = (3u)^2$
$h(s)$	Transformada de Laplace de $X(\theta)$
$H(s)$	Transformada de Laplace de $Y(\theta)$
k	Constante cinética de segundo orden, m ⁶ /(kmol.kg _{cat} .s)
k_1	Constante cinética de pseudo-primer orden, m ³ /(kg _{cat} .s)
K_A	Constante de inhibición del <i>ter</i> -butanol, m ³ /kmol
K_C	Constante de equilibrio, m ³ /kmol
m	Masa de catalizador en el lecho, kg _{cat} seco
$P(s_n)$	Polinomio del numerador de $H(s)$
$Q(s_n)$	Polinomio del denominador de $H(s)$
r_B	Velocidad de hidratación del isobuteno, kmol/(kg _{cat} s)
r	Variable radial, $r=0$ en el centro de la partícula, m
R	Radio de la partícula, m
s	Variable de Laplace

u_n	Soluciones de la ecuación A.III.18
v_n	Soluciones de la ecuación A.III.20
V	Volumen total de líquido, m^3
w_n	Soluciones reales de la ecuación A.III.29
X	Concentración de isobuteno en los poros, $= C_B/C_{L0}$
X_e	Concentración de isobuteno en equilibrio, $= C_{Be}/C_{L0}$
Y	Concentración de isobuteno en el líquido en recirculación, $= C_L/C_{L0}$
Z	Variable radial de la partícula, $= 3r/R$
α	Relación volumen de poro / volumen total de líquido, $= \epsilon_p m/(\rho V)$
Γ	Función gamma
ϵ_p	Porosidad de la partícula, m^3/m^3
θ	Tiempo adimensional, $= 9 m D_e t/(\rho_p V R^2)$
$\rho(s_n)$	Residuo correspondiente al polo s_n
ρ_p	Densidad de la partícula, kg/m^3
ϕ	Módulo de Thiele, ecuación A.III.8
$\psi(n)$	Polinomio en n correspondiente a la función $g(v)$

ANEXO IV VISCOSIDAD DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE *ter*-BUTANOL

El modelo propuesto para la hidratación catalítica directa de isobuteno a *ter*-butanol incluye parámetros de transferencia de materia tanto entre las diferentes fases (gas, líquido y sólido) como en el seno de las partículas. Estas propiedades de transporte están afectadas por los cambios de viscosidad de la fase líquida. En este caso, el líquido está compuesto por soluciones acuosas diluidas de *ter*-butanol (hasta 3 kmol/m³), conteniendo pequeñas cantidades de isobuteno disuelto (hasta 0.01 kmol/m³). Las propiedades termodinámicas más significativas del sistema *ter*-butanol/agua han sido publicadas por Kenttämäa *et al.* (1959). Este trabajo incluye, entre otras propiedades, la viscosidad como función de la composición. No obstante, ésta corresponde únicamente a 298 K. Por este motivo, se estudian aquí las viscosidades de las mezclas binarias *ter*-butanol/agua en el rango de concentraciones expuesto y para temperaturas entre 303 y 333 K, márgenes correspondientes a los estudios de difusión intrapartícula y transferencia de materia gas-líquido.

A.IV.1 Metodología Experimental.

A.IV.1.1 Viscosimetría.

Las medidas viscosimétricas se han llevado a cabo en un viscosímetro capilar Ubbelohde de vidrio de nivel suspendido. Este es un viscosímetro Schott-Geräte (Hofheim A.T.S., Alemania), modelo 52510/I, con capilar de 0.4 mm de diámetro interior. Las soluciones se prepararon por pesada de la cantidad de alcohol añadida (+/- 10⁻⁴ g) en matraces aforados de 1 dm³ y enrase por adición de agua. Con el fin de separar la materia suspendida, las soluciones fueron filtradas previamente a través de membranas Millipore (100 μm). El viscosímetro, se enjuagaba con acetona filtrada y se secaba al vacío a

temperatura ambiente antes de cada ensayo. Una vez limpio y seco, se suspendía verticalmente sumergido en un baño de temperatura controlada dentro de ± 1 K. Para cada ensayo, se utilizaron del orden de 15 cm^3 . Antes de efectuar la lectura del tiempo de flujo, las muestras se dejaron atemperar durante 15 min. Los tiempos de derrame fueron medidos con una precisión de 0.2 s, estando entre 60 y 200 s (ver tabla A.IV.1). Cada medida fue repetida un mínimo de 6 veces.

A.IV.2 Calibración del viscosímetro.

Para un líquido newtoniano que fluye en estado estacionario y sin dislocación en la pared, la viscosidad absoluta está relacionada con la velocidad de derrame a través de la ecuación de Poiseuille. La conversión de una parte de la presión total de la cabeza del capilar en energía cinética, conduce a la siguiente expresión para la viscosidad cinemática.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \rho Q L} - \frac{m Q}{8 \pi L} \quad (\text{A.IV.1})$$

Como el caudal es inversamente proporcional al tiempo de derrame, la ecuación anterior puede escribirse, en función de t , como sigue

$$\nu = A t - \frac{B}{t} \quad (\text{A.IV.2})$$

Escribiendo ΔP en función de la altura total de líquido, los parámetros A y B pueden expresarse de forma que dependan únicamente de la geometría del viscosímetro, del volumen de líquido y del parámetro m , que es constante. En la práctica, es preferible determinar A y B experimentalmente mediante medidas de calibración.

$$\Delta P = \rho g \Delta z \quad (\text{A.IV.3})$$

$$A = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 V \rho L} = \frac{\pi r^4 g \Delta z}{8 V L} \quad (\text{A.IV.4})$$

$$B = \frac{m V}{8 \pi L} \tag{A.IV.5}$$

En este trabajo, ambos parámetros han sido determinados a partir de las medidas de viscosidad de agua pura a diferentes temperaturas (303, 313, 323 y 333 K) cuya viscosidad cinemática es conocida (Weast, 1980). El análisis por regresión lineal del producto νt en función de t^2 para los ensayos de calibración, proporciona un valor de $A = 9.022 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^2$ (pendiente) y $B = 3.351 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (ordenada en el origen), con un coeficiente de correlación de 0.9996 (ver figura A.IV.1). Conociendo ambos parámetros pueden determinarse las viscosidades a partir de los tiempos de derrame en el viscosímetro a partir de la ecuación A.IV.2.

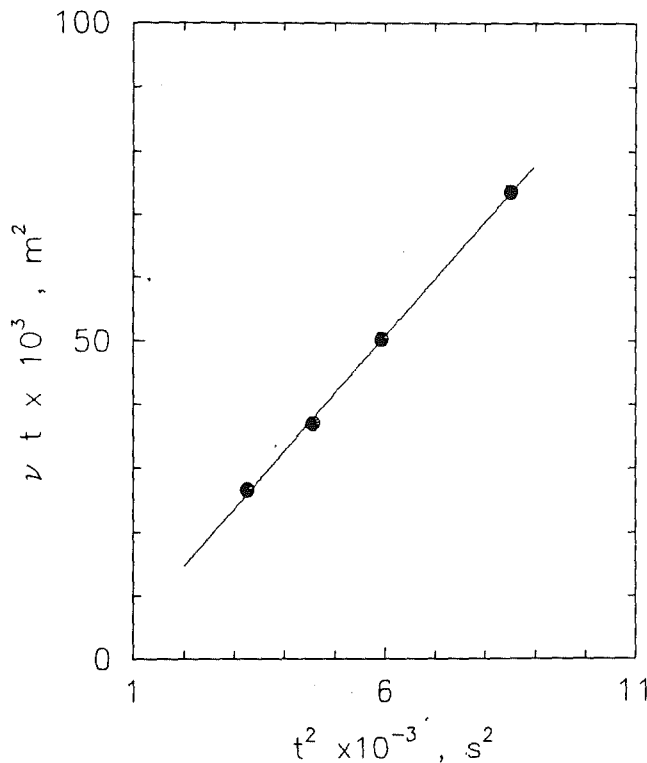


Figura A.IV.1 Calibrado del viscosímetro con agua pura ($T = 303$ a 333 K).

A.IV.1.3 Reactivos.

Se ha utilizado *ter*-butanol calidad análisis (Panreac, Barcelona), con un mínimo de pureza del 99% y sin tratamiento posterior, ya que la mayor impureza está constituida por agua (0.3 %). El agua utilizada para preparar las soluciones, ha sido previamente desionizada y destilada (conductividad 0.1 $\mu\text{S/cm}$), en las instalaciones del laboratorio (Sistema de purificación MilliQ, Millipore Co.).

Tabla A.IV.1 Valores experimentales de la viscosidad.

X_A	T, K	t, s	$10^6 \nu, \text{m}^2/\text{s}$	$\rho^a, \text{kg/m}^3$	$10^3 \eta^b, \text{Pa}\cdot\text{s}$
0.0000	303	92.25	0.796	0.9957	0.793
	313	77.00	0.651	0.9922	0.646
	323	67.50	0.559	0.9881	0.553
	333	57.10	0.456	0.9832	0.449
0.0088	303	108.90	0.952	0.9888	0.941
	313	90.17	0.776	0.9853	0.765
	323	75.70	0.639	0.9812	0.627
	333	63.00	0.515	0.9772	0.503
0.0179	303	128.05	1.129	0.9842	1.111
	313	103.83	0.904	0.9805	0.887
	323	85.75	0.735	0.9761	0.717
	333	70.00	0.584	0.9718	0.567
0.0429	303	190.50	1.701	0.9714	1.652
	313	145.90	1.293	0.9661	1.250
	323	111.35	0.975	0.9602	0.936
	333	90.10	0.776	0.9543	0.740
0.0532	303	216.00	1.933	0.9657	1.867
	313	171.33	1.526	0.9596	1.465
	323	122.00	1.073	0.9532	1.023
	333	97.85	0.849	0.9469	0.804

^a Datos tomados de Kenttämäa *et al.* (1959)

^b Calculada a partir de ν y de ρ

A.IV.2 Resultados.

La tabla A.IV.1 muestra los resultados experimentales de viscosidad cinemática. Se observa como ésta aumenta con la concentración de alcohol a temperatura constante. Este efecto es más acusado a mayor temperatura. Con el fin de correlacionar los datos de viscosidad cinemática en una única expresión, se utiliza la ecuación de Eyring (Bird *et al.*, 1960).

$$\nu = \left[\frac{h N}{M_{ave}} \right] \exp \left[\frac{\Delta H}{R T} - \frac{\Delta S}{R} \right] \quad (\text{A.IV.6})$$

donde

$$M_{ave} = \sum_i X_i M_i \quad (\text{A.IV.7})$$

es la masa media molecular de la mezcla. En la ecuación A.IV.6, ΔH y ΔS representan, respectivamente, la entalpía y la entropía de activación del flujo viscoso de la teoría de Eyring. La forma de la ecuación A.IV.6 sugiere que estas cantidades pueden evaluarse representando νM_{ave} frente a $1/T$. De los datos a composición constante, puede obtenerse ΔH a partir de la pendiente y ΔS de la ordenada en el origen. Los resultados se muestran en la figura A.IV.2. Para cada composición, la entalpía de activación es constante con la temperatura pero aumenta al aumentar la concentración de alcohol. La entropía de activación sigue una tendencia semejante. Las variaciones de ΔH y ΔS en función de la fracción molar de *ter*-butanol obtenidas por regresión lineal de los puntos de la figura A.IV.2, se ilustran en la tabla A.IV.2. La figura A.III.3 muestra una dependencia lineal de ambos parámetros con la fracción molar de alcohol, por lo que pueden correlacionarse empíricamente según.

$$\Delta H = 15.49 + 155.0 X_A \quad (\text{A.IV.8})$$

$$\Delta S = 21.09 + 347.5 X_A \quad (\text{A.IV.9})$$

con un coeficiente de correlación mayor de 0.9986.

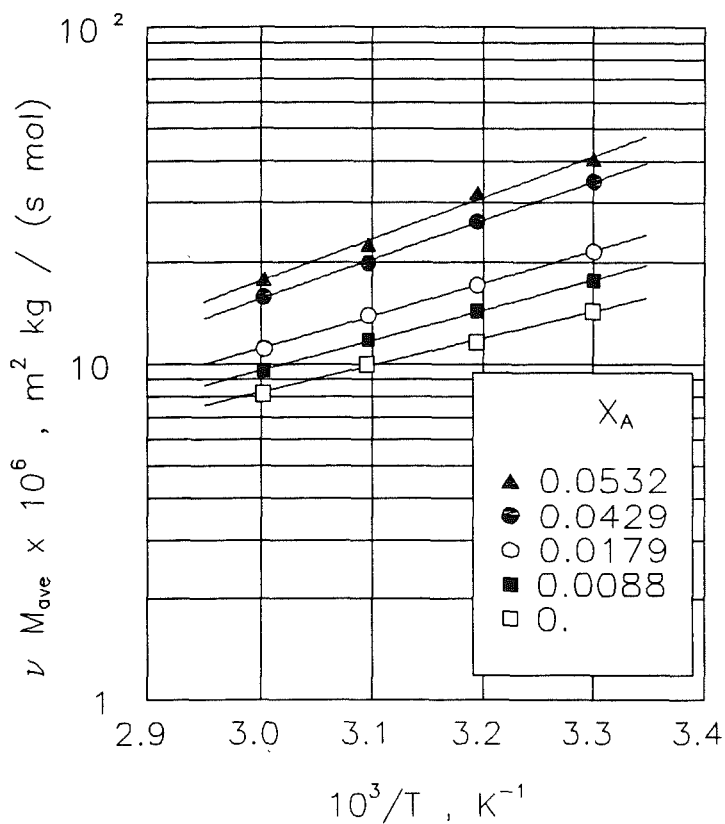


Figura A.VI.2

Variación de la viscosidad cinemática con la temperatura y la fracción molar de alcohol.

Tabla A.IV.2

Entalpías y entropías de activación del flujo viscoso ($T=303$ a 333 K).

X_A	ΔS J/(mol.K)	ΔH kJ/mol	X_A	ΔS J/(mol.K)	ΔH kJ/mol
0.0000	20.57	15.26	0.0429	35.96	22.15
0.0088	24.77	17.07	0.0532	39.50	23.67
0.0179	27.32	18.34			

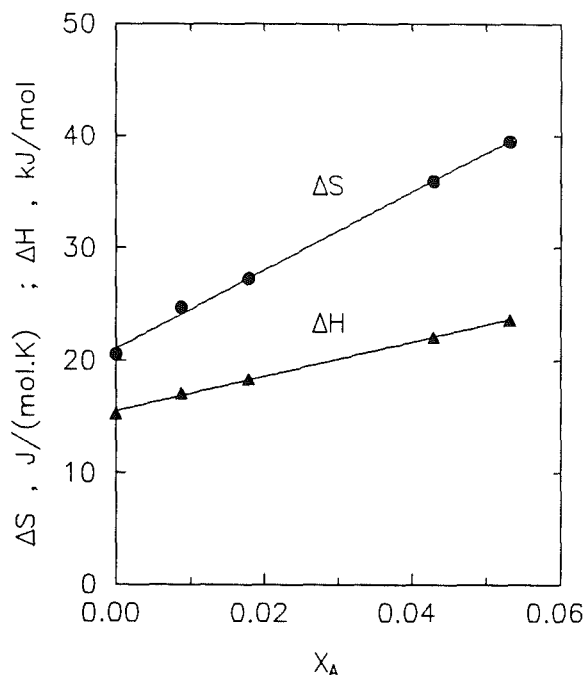


Figura A.IV.3 Variación de la entropía y entalpía de activación del flujo viscoso en función de la composición de la mezcla.

Tabla A.IV.3 Comparación de las viscosidades cinemáticas calculadas y experimentales.

X_A	ΔH^a kJ/mol	ΔS^a J/(mol.K)	T K	$10^6 \nu^b$ m ² /s	$10^6 \nu^{exp}$ m ² /s	error %
0.0000	15.49	21.09	303	0.8200	0.7960	3.020
			313	0.6738	0.6512	3.468
			323	0.5604	0.5593	0.185
			333	0.4713	0.4565	3.241
0.0088	16.85	24.15	303	0.9494	0.9517	-0.243
			313	0.7667	0.7764	-1.241
			323	0.6274	0.6387	-1.765
			333	0.5197	0.5152	0.866
0.0179	18.26	27.31	303	1.1056	1.1291	-2.083
			313	0.8770	0.9045	-3.038
			323	0.7057	0.7346	-3.925
			333	0.5754	0.5837	-1.422

Tabla A.IV.3 Comparación de las viscosidades cinemáticas calculadas y experimentales (continuación).

X_A	ΔH^a kJ/mol	ΔS^a J/(mol.K)	T K	$10^6 \nu^b$ m ² /s	$10^6 \nu^{exp}$ m ² /s	error %
0.0429	22.14	36.00	303	1.6860	1.7011	-0.891
			313	1.2733	1.2934	-1.554
			323	0.9784	0.9745	0.402
			333	0.7639	0.7757	-1.526
0.0532	23.73	39.58	303	2.0089	1.9333	3.914
			313	1.4867	1.5262	-2.585
			323	1.1210	1.0732	4.450
			333	0.8597	0.8486	1.309

^a calculados a partir de las ecuaciones A.IV.8 (ΔH) y A.IV.9 (ΔS).

^b calculado a partir de la ecuación de Eyring (A.IV.6).

En la tabla A.IV.3 se comparan los valores de la viscosidad cinemática calculada a partir de la correlación propuesta con los datos experimentales. La última columna muestra un aceptable ajuste entre ambos, con un error inferior al 5%, validando así el método utilizado para correlacionar los datos de viscosidad.

Nomenclatura.

A	Constante de la ecuación A.IV.3
B	Constante de la ecuación A.IV.3
g	Aceleración local de la gravedad, m/s ²
ΔH	Entalpía de activación del flujo viscoso, kJ/mol
h	Constante de Planck, 6.6242×10^{-34} J.s
L	Longitud efectiva del capilar, m
m	Coefficiente empírico de la ecuación A.IV.1
M_{ave}	Masa molecular media, kg/mol

N	Número de Avogadro, $6.02283 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ΔP	Presión total en cabeza del capilar, Pa
Q	Caudal de líquido, m^3/s
r	Radio del capilar, m
R	Constante de los gases perfectos, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
ΔS	Entropía de activación del flujo viscoso, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
t	Tiempo de derrame, s
T	Temperatura, K
V	Volumen de líquido en el viscosímetro, m^3
X_A	Fracción molar de alcohol
Δz	Altura total de líquido, m
η	Viscosidad absoluta, Pa.s
ν	Viscosidad cinemática, m^2/s
ρ	Densidad, kg/m^3

ANEXO V DEDUCCION DE LA ECUACIONES DE CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

En el capítulo 3, se exponen las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia gas-líquido a partir de la medida experimental de las concentraciones en el líquido y/o en el gas. Las ecuaciones particulares para la desorción y absorción de isobuteno y para la desorción de *ter*-butanol se desarrollan en el capítulo 3 a partir de la ecuación general 3.22. Se expone en este anexo la deducción de esta ecuación a partir de la teoría de la doble capa

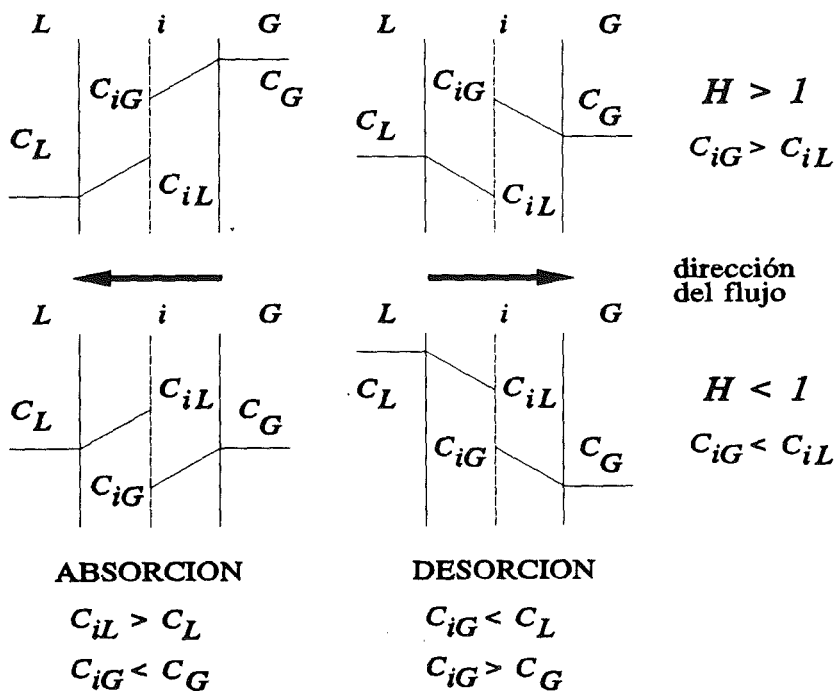


Figura A.V.1 Perfiles de concentración según la teoría de la doble capa

Tomando como fuerzas impulsoras los gradientes de concentración molar, el flujo molar superficial se puede expresar en función de los coeficientes de transferencia de materia según

$$\dot{N}_{abs} = -\dot{N}_{des} = k_L (C_{iL} - C_L) = k_G (C_G - C_{iG}) \quad (\text{A.V.1})$$

Aplicando la hipótesis de equilibrio en la interfase ($C_{iG} = C_{iL} H$), se puede expresar la ecuación A.V.1 en función de C_{iG}

$$\dot{N}_{abs} = -\dot{N}_{des} = k_L (C_{iG}/H - C_L) = k_G (C_G - C_{iG}) \quad (\text{A.V.2})$$

o bien en función de C_{iL} .

$$\dot{N}_{abs} = -\dot{N}_{des} = k_L (C_{iL} - C_L) = k_G (C_G - C_{iL} H) \quad (\text{A.V.3})$$

Combinando las ecuaciones anteriores, es posible eliminar las concentraciones en la interfase, resultando una expresión donde únicamente intervienen magnitudes observables.

$$\dot{N}_{abs} = -\dot{N}_{des} = \frac{k_L k_G (C_G - H C_L)}{k_G H + k_L} \quad (\text{A.V.4})$$

Introduciendo los coeficientes globales de transferencia de materia K_L y K_G de forma que cumplan la ecuación A.V.5, se llega a la expresión de estos coeficientes en función de los coeficientes de película k_L y k_G (ecn. A.V.6).

$$\dot{N}_{abs} = -\dot{N}_{des} = K_L (C_G/H - C_L) = K_G (C_G - C_L H) \quad (\text{A.V.5})$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} = H \left[\frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L} \right] = \frac{H}{K_L} \quad (\text{A.V.6})$$

Suponiendo el flujo uniforme, el balance de materia en un volumen diferencial de lecho $dV = S dz$ para la fase líquida es,

$$dm = d(q_L C_L) = \dot{N} a dV \quad (\text{A.V.7})$$

Substituyendo \dot{N} por la expresión de la ecuación A.V.5 y teniendo en cuenta que $q_L = u_L S$.

$$\frac{d(u_L C_L)}{dz} = K_L a (C_G/H - C_L) = K_G a (C_G - H C_L) \quad (\text{A.V.8})$$

Para obtener las concentraciones en ambas fases en cualquier punto del lecho, basta con integrar la ecuación A.V.8. Para soluciones diluidas, puede aceptarse que la velocidad de líquido y gas son constantes. Esta hipótesis permite sacar la velocidad superficial fuera del signo diferencial.

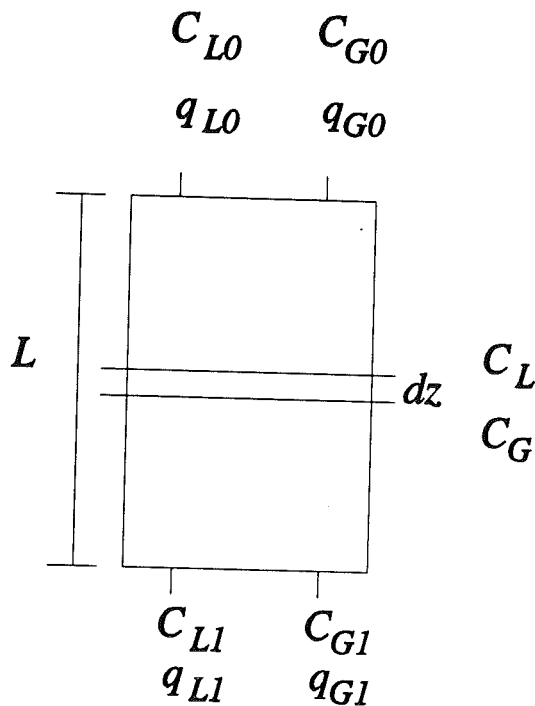


Figura A.V.2 Balance de Materia en el Lecho.

Haciendo un balance de materia entre la entrada y un punto cualquiera del lecho se obtiene C_G en función del resto de concentraciones,

$$C_G = \frac{u_L}{u_G} (C_{L0} - C_L) + C_{G0} \quad (\text{A.V.9})$$

substituyendo esta expresión en la ecuación A.V.8, se deduce

$$u_L \frac{d(C_L)}{dz} = \frac{K_L a}{H} \left[\frac{u_L}{u_G} C_{L0} + C_{G0} - \left[H + \frac{u_L}{u_G} \right] C_L \right] \quad (\text{A.V.10})$$

donde la única variable es C_L . En este punto, la deducción difiere con la de otros autores que consideran la concentración en el gas nula o constante. Integrando esta expresión entre la entrada y la salida del lecho

$$\int_{C_{L0}}^{C_{L1}} \left[\frac{d(C_L)}{\frac{u_L}{u_G} C_{L0} + C_{G0} - \left[H + \frac{u_L}{u_G} \right] C_L} \right] = \frac{-K_L a}{u_L} L \quad (\text{A.V.11})$$

de donde

$$K_L a = \frac{u_L \frac{H}{L}}{H + \frac{u_L}{u_G}} \ln \left[\frac{C_{L0} - \frac{C_{G0}}{H}}{C_{L1} - \frac{C_{G0}}{H} + (C_{L1} - C_{L0}) \frac{u_L}{H u_G}} \right] \quad (\text{A.V.12})$$

Ecuación que permite calcular el coeficiente global, a partir de las concentraciones de la entrada y la salida del lecho. La misma ecuación puede utilizarse para obtener $K_G a$ con sólo dividir por H (ver ecuación A.V.6).

Esta expresión, que se corresponde con la 3.22., es válida tanto para la absorción como para la desorción. Del mismo modo es válida para componentes poco solubles en el líquido como el isobuteno o para muy solubles como el *ter*-butanol.

Nomenclatura

<i>a</i>	Area específica de la interfase gas-líquido, m^2/m^3 lecho
<i>C</i>	Concentración molar, $kmol/m^3$
<i>H</i>	Constante de la ley de Henry
<i>k</i>	Coef. pelicular de transferencia de materia, m/s
<i>K</i>	Coef. global de transferencia de materia, m/s
<i>L</i>	Longitud del lecho, m
<i>m</i>	Caudal molar, $kmol/s$
<i>N</i>	Flujo molar superficial, $kmol/(m^2.s)$
<i>q</i>	Caudal volumétrico, m^3/s
<i>S</i>	Sección del lecho, m^2
<i>u</i>	Velocidad superficial, m/s
<i>V</i>	Volumen, m^3
<i>z</i>	Variable axial del lecho, m

Subíndices

<i>abs</i>	Absorción
<i>des</i>	Desorción
<i>G</i>	Gas
<i>i</i>	Interfase
<i>L</i>	Líquido

ANEXO VI PROGRAMAS DE SIMULACION

El modelo propuesto para la hidratación directa de isobuteno a *ter*-butanol se ha implementado en el programa informático TBRSIM. Este integra el sistema de ecuaciones diferenciales a lo largo del lecho en función de las condiciones iniciales establecidas. El cálculo de las diferentes variables a partir de las condiciones de operación permite predecir el comportamiento del reactor en tales condiciones, por lo que está justificado utilizar en este caso el término simulación. El programa TBRSIM simula un único reactor, proporcionando los datos de las variables a alturas de lecho establecidas. El programa CALOSENS se ha diseñado para estudiar la influencia de las variables de operación sobre la conversión de isobuteno a la salida del reactor. Para ello, el programa resuelve el modelo sucesivamente dando diferentes valores a las condiciones iniciales. De esta forma ha sido posible representar gráficamente la variación de la conversión en función de la concentración inicial de *ter*-butanol y de las velocidades de gas y líquido. El archivo TBRSUBM contiene el conjunto de subrutinas necesarias para la resolución del modelo, siendo común para TBRSIM y CALOSENS. Se expone a continuación la estructura de los programas utilizados, así como las correlaciones empleadas para la estimación de parámetros. Se obvian algunas operaciones comunes en la programación en lenguaje FORTRAN como inicializaciones, declaración de variables, sentencias common, lectura/escritura de datos, etc. El significado de cada una de las variables y parámetros se expone en la nomenclatura.

Estructura del Programa Principal.

- Lectura desde el fichero TBRSIM.INI de los valores de las condiciones de operación tomadas por defecto.
- Presentación del menú para modificar las condiciones de operación, el

método o el paso integración.

- Definición de constantes y cálculo de parámetros que únicamente dependen de la temperatura o de la geometría del lecho. Debido a que el reactor es isotérmico, estas operaciones pueden realizarse fuera del bucle, ahorrando tiempo de cálculo.
- Cálculo de las condiciones operatorias iniciales. Estas incluyen la fracción molar del TBA y la concentración total del líquido, a partir de las cuales se calculan varias propiedades.
- Verificación del régimen fluido-dinámico. Como el régimen depende principalmente de la velocidad del líquido y ésta se considera constante, la verificación se realiza únicamente para las condiciones iniciales. El tipo de flujo se utiliza más adelante para discriminar el rango de aplicación en las correlaciones que lo tienen en cuenta.
- Estimación inicial de la pérdida de carga a partir de las condiciones iniciales. Esta permite estimar la presión en cabeza del lecho cuando la salida está conectada a la atmósfera. En caso contrario se toma la presión introducida en el menú.
- Corrección de las propiedades iniciales del gas en función de la presión de cabeza del reactor.
- Resolución del lecho inerte. Se resuelve el sistema de ecuaciones del modelo teniendo en cuenta que la velocidad de reacción es nula.
- Inicialización de las concentraciones en la superficie del sólido por resolución del sistema I para los valores de concentraciones de isobuteno y *ter*-butanol en el líquido que sale del lecho inerte. El sistema de ecuaciones no lineales se resuelve mediante la subrutina NEQNF (IMSL, 1987).

- Resolución del lecho catalítico. Consiste en la integración del sistema de ecuaciones diferenciales (sistema II) mediante la subrutina IVPAG (IMSL, 1987). El lecho se divide en tramos. Para cada uno de ellos, se integra el sistema llamando a IVPAG y se imprimen los resultados. El siguiente tramo de lecho se resuelve tomando estos resultados como condiciones iniciales. El sistema I se resuelve dentro de la subrutina FCN2 que evalúa las derivadas de las variables a petición de IVPAG.

Subrutinas IMSL.

SSET Asigna un valor determinado a los elementos de un vector.

sset (dimension,value,array,step)

SCOPY Copia los elementos de un vector a otro vector.

scopy (dimension,source,step1,target,step2)

NEQNF Resuelve sistemas de ecuaciones no lineales. Utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt con aproximación del Jacobiano por diferencias finitas.

neqnf (fcn,errel,n,itmax,xguess,x,fnorm)

fcn subrutina suministrada por el usuario que evalúa el sistema de ecuaciones a resolver

errel error relativo

n número de ecuaciones del sistema

itmax número máximo de iteraciones

xguess vector de valores iniciales de las variables

x vector solución

IVPAG Resuelve problemas de valor inicial con sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. Utiliza el algoritmo de Adams o el de Gear.

ivpag (ido,neq,fcn,fcnj,a,x,xend,tol,param,y)

fcn subrutina suministrada por el usuario para evaluar las funciones (derivadas en forma explícita)
 fcj subrutina suministrada por el usuario para evaluar el jacobiano.
 neq número de ecuaciones
 x variable independiente
 entrada: valor inicial / salida: $x=xend$
 xend valor final de la variable independiente
 tol tolerancia
 y vector de variables dependientes
 entrada: valor inicial / salida: solución
 param vector de parámetros
 param(10) tipo de criterio de convergencia
 param(12) algoritmo utilizado (Adams o Gear)

Subrutinas de usuario.

FCN1 Llamada por NEQNF para evaluar las ecuaciones algebraicas no lineales del sistema I en el cálculo de CAS y CBS. Para ello, calcula la difusividad efectiva, el módulo de Thiele, la eficiencia del catalizador y la velocidad intrínseca de reacción en función de CAS y CBS.

fcn1 (x,fct,nsyst)

x vector de variables
 $x(1) = cas$; $x(2) = cbs$

fct vector cuyo valor de salida es el correspondiente a las funciones evaluadas
fct(1) = ecn. 6.48
fct(2) = ecn. 6.47
nsyst número de ecuaciones

FCN2 Llamada por IVPAG para evaluar las funciones del sistema II. Recalcula los siguientes parámetros: densidades, fracciones molares en el líquido, viscosidades, pérdida de carga, constantes de la ley de Henry, retención de líquido, coeficientes de transferencia de materia y concentraciones en la superficie del sólido.

fcn2 (neq,z,f,fp)

neq número de ecuaciones
z valor de la variable axial del lecho
f vector de las variables del sistema II
f(1) = p
f(2) = ug
f(3) = ya
f(4) = yb
f(5) = cal
f(6) = cbl
fp vector de valores de las funciones
fp(1) = ecn. 6.20
fp(2) = ecn. 6.37
fp(3) = ecn. 6.42
fp(4) = ecn. 6.41
fp(5) = ecn. 6.44
fp(6) = ecn. 6.43

FCN3 Llamada por NEQNF en el cálculo de la fracción molar de *ter*-butanol en el líquido a partir de los datos de concentración y densidad (ver cálculo de parámetros).

fcn3 (x3, fxa, ns)

x3 fracción molar xa
 fxa valor de la función evaluada
 $fxa = cal - ct * xal$
 ns número de ecuaciones

LP Limpia la pantalla.

Estimación de propiedades.

Se expone aquí el cálculo de los parámetros no comentados en el capítulo 6.

Densidad:

- Agua pura

$$\rho_w = 780.914 + 1.7281 T - 0.00336663 T^2$$

- Mezclas *ter*-butanol/agua

Correlación obtenida a partir de los datos de Kenttämäa *et al.* (1959)

$$\rho_L = rma + rmb X_{AL}$$

donde

$$rma = \exp(6.7973 + 31.7393 / T)$$

$$rmb = \exp(9.143 - 857.43 / T)$$

Viscosidad:

- Agua líquida

$$\mu_w = 4.735e-6 \exp(1515.68 / T)$$

- Gas

$$\mu_G = \frac{\sum_i \mu_i y_i M_i^{1/2}}{\sum_i y_i M_i^{1/2}}$$

Presión de vapor del agua:

$$P_w^v = [\exp(18.3036 - 3816.44 / (T - 46.13))] / 7.5$$

Fracción molar del alcohol en el líquido:

Se resuelve numéricamente (subrutina NEQNF) el sistema de ecuaciones no lineales:

$$X_{AL} = \frac{C_{AL} M_{ave}}{\rho_L}$$

$$M_{ave} = X_{AL} M_A + (1 - X_{AL}) M_W$$

$$\rho_L = rma - rmb X_{AL}$$

Régimen de Flujo.

Para determinar el régimen de flujo en el que opera el reactor se utiliza el diagrama de Tosun (1984a), cuyas coordenadas son

$$y_{coo} = (w_l/w_g) w_{lamb} w_{psi}$$

$$x_{coo} = w_g/w_{lamb}$$

donde

$$wl = ul \rho_L$$

$$wg = ug0 \rho_G$$

$$wlamb = [\rho_G \rho_L / (\rho_{air} \rho_W)]^{0.5}$$

$$wpsi = [(\rho_W/\rho_L)^2 \mu_L / \mu_W]^{0.33}$$

El diagrama de Tosun, sin embargo, sólo distingue entre alta y baja interacción, no teniendo en cuenta el régimen de transición. La frontera entre el régimen de transición (rippling flow) y el flujo escurrido se ha tomado de los datos del coeficiente $k_L a$ expuestos en el capítulo 5. De esta forma, las fronteras utilizadas son

$$8.0 x_{COO}^{(-1.049)} < y_{COO} \quad \text{Alta interacción o pulsante}$$

$$4.9 x_{COO}^{(-1.049)} < y_{COO} < 8. x_{COO}^{(-1.049)} \quad \text{Transición}$$

$$y_{COO} < 4.9 x_{COO}^{(-1.049)} \quad \text{Escurrido}$$

Nomenclatura.

a	Parámetro para el cálculo de hb (ecn. 6.32)
at	Area específica de partícula, m^2/m^3 lecho
b	Parámetro para el cálculo de hb (ecn. 6.32)
beta	Retención de líquido, m^3/m^3 lecho vacío
	Concentración molar, $kmol/m^3$
cag	_____ <i>ter</i> -butanol en el gas
cal	_____ _____ en el líquido
cal0	_____ _____ en el líquido a la entrada del reactor
cas	_____ _____ en la superficie del sólido
cbe	_____ isobuteno en equilibrio en el interior de la partícula

cbg	————— en el gas
cbl	————— en el líquido
cbl0	————— en el líquido a la entrada del reactor
cbs	————— en la superficie del sólido
ct	————— total del líquido
cw	————— agua en el líquido
cwg	————— en el gas
de	Difusividad efectiva del isobuteno, m^2/s (ecn. 6.29)
	Pérdida de carga que tendría uno de los dos fluidos si circulase solo a través del lecho, kPa/m
deltag	————— gas (ecn. de Ergun)
deltal	————— líquido (ecn. de Ergun)
ddp	Pérdida de carga total, kPa
dh	Entalpía de activación del flujo viscoso, J/mol (ecn. A.IV.8)
dlg	Pérdida de carga del flujo bifásico, kPa/m (Correlación de Midoux <i>et al.</i> (1976), tabla 5.1)
dp	Diámetro medio de partícula, m
dpeq	Diámetro equivalente de partícula, $m [=d_p \epsilon_B / (1 - \epsilon_B)]$
ds	Entropía de activación del flujo viscoso, $J/(mol.K)$ (ecn. A.IV.9)
dt	Diámetro del reactor, m
epsb	Porosidad del lecho, m^3 hueco $/m^3$ lecho
errel	ver NEQNF
eta	Factor de efectividad del catalizador (ecn. A.II.1)
f()	ver FCN2
fc()	vector auxiliar
fct()	ver FCN1
fi	Módulo de Thiele (ecn. A.II.9)
fp()	ver FCN2
fxa()	ver FCN3
h	Constante de Planck, $J.s$

	Constante de la ley de Henry [$= (C_G/C_L)_{eq}$]
ha	———— <i>ter</i> -butanol (ecn. 6.33)
hb	———— isobuteno (ecn. 6.31)
icat	Variable auxiliar (=1, Adams; =0, Gear)
ido	ver IVPAG
igo	Variable auxiliar (=1, ejecuta el programa; =0 no ejecuta)
irep	Variable respuesta (menú)
itmax	ver NEQNF
mint	Método de integración (=A, Adams; =G, Gear)
neq	ver FCN2
ns	ver FCN3
nsyst	ver FCN1
numar	Nombre genérico para el conjunto de archivos de resultados
p	Presión, kPa
p0	———— en la entrada del reactor
pas	Paso de integración. Fracción de lecho que integra IVPAG antes de imprimir resultados, m
pi	Número pi
plim	Frontera para el régimen de alta interacción
prv(,)	Parámetros para cálculo de k_{la} y k_{ga} (cap. 5)
ptop	Presión en la entrada del lecho cuando la salida está conectada a la atmósfera, kPa
ppw	Presión parcial del agua, kPa
psis	Parámetro del módulo de Thiele, (ecn. A.II.8)
pvw	Presión de vapor del agua, kPa
qg	Caudal volumétrico del gas, m^3/s (298 K, 0.1 MPa)
ql	Caudal volumétrico del líquido, m^3/s
r	Constante de los gases perfectos, $J/(mol.K)$
r1a	ver ecuación 6.38
r1b	———— 6.39
r1w	———— 6.40
r2a	———— 6.45

r2b	———— 6.46
regim	Régimen de flujo (=t, escurrido; =r, transición; =p, pulsante)
rint	Velocidad intrínseca, $\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$ (ecn. 4.22)
rma	Parámetro para la estimación de rol
rmb	Parámetro para la estimación de rol
	Densidad, kg/m^3
roair	———— aire en las condiciones de operación del lecho
rob	———— lecho catalítico
rog	———— gas
rol	———— líquido
rop	———— partícula
row	———— agua
scat	Variable auxiliar (=S, lecho con salida conectada a la atmósfera)
sr	Sección del lecho, m^2
t	Temperatura, K
tlim	Frontera del flujo escurrido
tol	ver IVPAG
	Velocidad superficial, m/s
ug	———— gas
ug0	———— gas entrada del reactor
ul	———— líquido
	Velocidad real (corregida por la retención del fluido), m/s
ugi	———— gas
uli	———— líquido
va	Volumen molar del <i>ter</i> -butanol, m^3/kmol
vg	Parámetro auxiliar, (= r t/p)
vw	Volumen molar del agua, m^3/kmol
wg	Caudal másico superficial del gas, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$
wl	Caudal másico superficial del líquido, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$

wlamb	Parámetro de las coordenadas de Baker (1954)
wpsi	Parámetro de las coordenadas de Baker (1954)
x3ini()	ver NEQNF (cálculo de xal)
x3res()	ver NEQNF (cálculo de xal)
xal	Fracción molar del <i>ter</i> -butanol en el líquido
xave	Masa molecular media, kg/kmol
xcoo	Abcisa coordenadas de Baker (1954)
xib	Conversión de isobuteno
xinit()	ver NEQNF (cálculo de cas y cbs)
	Constante cinética
xk	—— segundo orden, $\text{m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$
xka	—— inhibición de producto, m^3/kmol
xkc	Constante de equilibrio, m^3/kmol
	Coefficiente de transferencia de materia, s^{-1}
xkga	—— gas-líquido lado gas
xkla	—— gas-líquido lado líquido
xksa	—— líquido-sólido
xksi	Parámetro de Lockhart-Martinelli
	Masa molecular, kg/kmol
xma	—— <i>ter</i> -butanol
xmb	—— isobuteno
xmw	—— agua
	Viscosidad, Pa.s
xmuag	—— <i>ter</i> -butanol gas
xmub	—— isobuteno gas
xmug	—— fase gas
xmul	—— fase líquida
xmuw	—— agua líquida

xmuwg	——— agua gas
xn	Número de Avogadro, mol ⁻¹
xres()	ver NEQNF (cálculo de cas y cbs)
	Fracción molar en el gas
ya	——— <i>ter</i> -butanol
ya0	——— ——— en la entrada del reactor
yb	——— isobuteno
yb0	——— ——— en la entrada del reactor
ycoo	Ordenada de las coordenadas de Baker (1954)
yres()	ver IVPAG
z	Variable axial del lecho, m
z0	Valor de z al que empieza la integración, m
zend	Valor de z al que finaliza la integración, m
zlc	Altura de lecho catalítico, m
zli	Altura de lecho inerte, m
zlim	Altura total del reactor, m

Listados.

```

c                                     TBRSIM.FOR
c *****
c programa para calculo de un reactor trickle-bed
c *****
c reaccion: hidratacion de i-buteno a t-butanol sobre A-15
c
c condiciones operatorias:
c
c - isoterma
c - gas de alimentacion: i-buteno puro
c - liquido alimentacion: solucion acuosa de TBA
c - no hay recirculacion, ni de gas ni de liquido
c - estado estacionario
c - lecho previo de solido inerte
c
c hipotesis del modelo:
c
c - no hay gradiente termico en el seno de las particulas
c - no hay gradiente termico a lo largo del lecho
c - gas y liquido circulan en flujo de piston
c - la dispersion radial es despreciable
c - la superficie de las particulas esta completamente mojada.
c - la velocidad del liquido es constante a lo largo del lecho
c
c resultados del programa:
c
c - conversion de i-buteno
c - concentraciones:
c - iB y TBA en la fase liquida
c - iB, TBA y agua en la fase gas
c - iB en el liquido para tener equilibrio quimico
c - perdida de carga
c
c *****
c PROGRAMA PRINCIPAL
c *****
c -----
c INICIALIZACIONES
c -----
c parameter (neq=6,nsyst=2,ns=1)
c
c declaraciones
c -----
c dimension param(50),yres(neq),tabres(neq,500),aa(1,1)
c dimension xres(nsyst),xinit(nsyst),x3ini(ns),x3res(ns)
c character*7 numar
c character*12 resulta,resultb,resultc,resultd,resulte,resultf
c character*1 regim,irep,scat,mint
c external fcn1,fcn2,fcn3
c
c sentencias COMMON
c -----
c common/pgeo/dt,dp,epsb,zli,pgw,dpeq
c common/cop/t,ul
c common/mol/xma,xmb,xmw,va,vw,ct
c common/dens/row,rop,rob,rma,rmb,rol
c common/visc/xmub,xmuw,xmuag,xmuwg,pvw
c common/new1/errel
c common/new2/itmax

```

```

common/cin/xk,xkc,xka,cbe
common/conc/cas,cbs,xal,ha,hb
common/vect/fc(neq),cw
common/param/h,xn,r,q
common/msp/prv(2,3),regim
common/velo/fi,eta,rint

c
c valores asignados por defecto a las variables
c -----
open (8,file='TBRSIM.ini',status='old')
c geometria
read(8,*)dt,dp,zli,zlc,pas,dpfac
c condiciones operatorias en cabeza del lecho
read(8,*)t,p0,cal0,cbl0,ya0,yb0,ql,qg
c propiedades
read(8,*)epsb,rob,rop
c parametros convergencia
read(8,*)errel,itmax

c
c inicializacion de los parametros especificos de IVPAG
c -----
call sset(50,0.,param,1)
read(8,*)z0,tol,param(1),param(10),param(12)
read(8,*)icat
if (param(12).eq.1) then
    mint='A'
else
    mint='G'
endif
if(icat.eq.0) then
    scat='N'
else
    scat='S'
endif

c
c menu
c -----
30 call lp
   igo=0
   write(6,*)' *****'
   write(6,*)' *          MENU          *'
   write(6,*)' *****'
   write(6,*)' '
   write(6,*)'Desea modificar : '
   write(6, '(A,F5.1)')' A- presion, kPa', p0
   write(6, '(A,F4.0)')' B- temperatura, K', t
   write(6, '(A,F5.3)')' C- diametro interior reactor, m', dt
   write(6, '(A,F6.4)')' D- diametro particula, dp', dp
   write(6, '(A,F4.2)')' E- altura de lecho inerte, m', zli
   write(6, '(A,F4.2)')' F- altura de lecho catalitico, m', zlc
   write(6, '(A,F6.4)')' G- paso de integracion, m', pas
   write(6, '(A,E8.3)')' H- caudal de liquido, m3/s', ql
   write(6, '(A,E8.3)')' I- caudal de gas (298K,1bar), m3/s', qg
   write(6, '(A,E8.3)')' J- conc. inic. TBA, kmol/m3', cal0
   write(6, '(a,a)')' K- salida a pres.atmosferica (s/n)', scat
   write(6, '(a,a)')' M- metodo integracion: Adams o Gear', mint
   write(6,*)' '
   write(6,*)'o bien'
   write(6,*)' '
   write(6,*)'X- ejecutar el programa'
   write(6,*)'Z- salir'
   write(6,*)' '
   write(6,*)'Introduzca su opcion '
   read(5, '(A)')irep

```

```

if ((irep.eq.'z') .or. (irep.eq.'Z')) goto 40
if ((irep.eq.'a') .or. (irep.eq.'A')) then
  write(6,*)'Introduzca la nueva presion (kPa):'
  read(5,*)p0
else if((irep.eq.'b') .or. (irep.eq.'B')) then
  write(6,*)'Introduzca la nueva temperatura (K): '
  read(5,*)t
else if((irep.eq.'c') .or. (irep.eq.'C')) then
  write(6,*)'Introduzca el diametro del reactor (m):'
  read(5,*)dt
else if((irep.eq.'d') .or. (irep.eq.'D')) then
  write(6,*)'Introduzca el diametro de particula (m):'
  read(5,*)dp
else if((irep.eq.'e') .or. (irep.eq.'E')) then
  write(6,*)'Introduzca la altura de lecho inerte (m):'
  read(5,*)zli
else if((irep.eq.'f') .or. (irep.eq.'F')) then
  write(6,*)'Introduzca la altura de lecho catalitico (m):'
  read(5,*)zlc
else if((irep.eq.'g') .or. (irep.eq.'G')) then
  write(6,*)'Introduzca el paso de integracion (m):'
  read(5,*)pas
else if((irep.eq.'h') .or. (irep.eq.'H')) then
  write(6,*)'Introduzca el caudal de liquido (m3/s):'
  read(5,*)ql
else if((irep.eq.'i') .or. (irep.eq.'I')) then
  write(6,*)'Introduzca el caudal de gas (m3/s, 298K, 1bar):'
  read(5,*)qg
else if((irep.eq.'j') .or. (irep.eq.'J')) then
  write(6,*)'Introduzca la conc. inicial de TBA (kmol/m3):'
  read(5,*)cal0
31 write(6,*)'Salida a presion atmosferica (s/n)? '
  read(5,'(a)')scat
  if((scat.eq.'s').or.(scat.eq.'S')) then
    icat=1
  else if ((scat.eq.'n').or.(scat.eq.'N')) then
    icat=0
  else
    goto 31
  endif
else if((irep.eq.'m') .or. (irep.eq.'M')) then
32 write(6,*)'Metodo de integracion: A (Adams), G (Gear)'
  read(5,'(a)')mint
  if((mint.eq.'a').or.(mint.eq.'A')) then
    param(12)=1
  else if((mint.eq.'g').or.(mint.eq.'G')) then
    param(12)=2
  else
    goto 32
  endif
else if((irep.eq.'x') .or. (irep.eq.'X')) then
  igo=1
endif
if (igo.ne.1) goto 30
c
write(6,*)'Introduzca codigo alfanumerico para identificar',
$      ' el archivo de datos (7 carac.)'
read(5,'(a)')numar
resulta=numar//'A.DAT'
resultb=numar//'B.DAT'
resultc=numar//'C.DAT'
resultd=numar//'D.DAT'
resulte=numar//'E.DAT'

```

```
resultf=numar//'F.DAT'  
write(6,*)'los archivos de datos se llaman '  
write(6,*)' '  
write(6,*)' ',resulta,' parametros de calculo'  
write(6,*)' ',resultb,' p, ug, ya, yb en funcion de z'  
write(6,*)' ',resultc,' conc. fase gas en funcion de z'  
write(6,*)' ',resultd,' conc. liq. y conv. en funcion de z'  
write(6,*)' ',resulte,' parametros de equilibrio'  
write(6,*)' ',resultf,' concentraciones en el solido'  
write(6,*)' '  
write(6,*)'desea ejecutar el programa? (s/n)'  
read(5,'(a)')irep  
if ((irep.ne.'s') .and. (irep.ne.'S')) goto 30  
c  
open (10,file=resulta,status='new')  
open (11,file=resultb,status='new')  
open (12,file=resultc,status='new')  
open (13,file=resultd,status='new')  
open (14,file=resulte,status='new')  
open (15,file=resultf,status='new')  
c  
write(10,'(A,F5.1)')' presion, kPa ',p0  
write(10,'(A,F4.0)')' temperatura, K ',t  
write(10,'(A,F5.3)')' diametro interior reactor, m ',dt  
write(10,'(A,F6.4)')' diametro particula, dp ',dp  
write(10,'(A,F4.2)')' altura de lecho inerte, m ',zli  
write(10,'(A,F4.2)')' altura de lecho catalitico, m ',zlc  
write(10,'(A,F6.4)')' paso de integracion, m ',pas  
write(10,'(A,E8.3)')' caudal de liquido, m3/s ',ql  
write(10,'(A,E8.3)')' caudal de gas (298K, 1bar), m3/s ',qg  
write(10,'(A,E8.3)')' conc. inicial TBA liq, kmol/m3 ',cal0  
write(10,'(A,E8.3)')' conc. inicial iB liq, kmol/m3 ',cb10  
write(10,'(A,E8.3)')' frac. molar inicial TBA gas, ',ya0  
write(10,'(A,E8.3)')' frac. molar inicial iB gas, ',yb0  
write(10,'(A,F5.3)')' porosidad del lecho, ',epsb  
write(10,'(A,F5.1)')' densidad del lecho, ',rob  
write(10,'(A,F5.1)')' densidad de las particulas ',rop  
write(10,'(a,a)')' salida a pres.atmosferica (s/n) ',scat  
write(10,'(a,a)')' metodo integracion: Adams o Gear ',mint  
write(10,'(A,E8.3)')' error relativo Newton, ',errel  
c  
c inicializacion  
c -----  
c constantes  
c  
pi=3.141592  
r=8.314  
h=6.6242e-34  
xn=6.0283e+23  
c  
c propiedades fisicas  
c  
xma=74.  
xmb=56.  
xmw=18.  
row=780.914+1.7281*t-.00336663*t**2  
roal=779.  
rma=exp(6.7973+31.7393/t)  
rmb=exp(9.143-857.43/t)  
vw=xmw*1000./row  
va=xma*1000./roal  
xmuw=4.735e-6*exp(1515.68/t)  
xmub=83.e-7  
xmuwg=108.e-7
```

```

xmuag=97.e-7
pvw=exp(18.3036-3816.44/(t-46.13))/7.5
c
c  parametros geometricos
c
sr=pi/4.*dt**2
at=6.*(1.-epsb)/dp
c
c  parametros cineticos
c
xkc=exp(-6.78+3160./t)
xka=exp(26.6-8540./t)
xk=exp(15.03-8844./t)
c
c  parametros de la correlacion de kL y kg (Tesis cap.5)
c
prv(1,1)=15.1565
prv(2,1)=1.31668
prv(1,2)=716.67
prv(2,2)=2.57168
prv(1,3)=.09594
prv(2,3)=.17395
c
c  inicializacion del vector de trabajo (yres) de IVPAG
c  -----
ug0=qg*100.*t/(p0*298.*sr)
yres(1)=p0
yres(2)=ug0
yres(3)=ya0
yres(4)=yb0
yres(5)=cal0
yres(6)=cbl0
call scopy (neq,yres,1,fc,1)
c
c  condiciones operatorias iniciales
c
ul=q1/sr
cw=(55.55-4.639*cal0-.05768*cal0**2)/(1.-cal0/80.)
xal=cal0/(cal0+cw)
x3ini(1)=xal
call neqnf(fcn3,errel,ns,itmax,x3ini,x3res,fnorm)
xal=x3res(1)
xmave=xal*xma+(1.-xal)*xmw
rol=rma-rmb*xal
ct=rol/xmave
cw=ct*(1-xal)
dh=15490.+155.e3*xal
ds=21.09+347.5*xal
xmul=1.e3*h*xn*rol*exp(dh/(r*t)-ds/r)/xmave
xmug=xmub
a=2322.-662.4*cal
b=-16.975+2.101*cal+.259*cal**2
hb=101.3/(ct*r*t*exp(b+a/t))
ha=100./(ct*r*t*exp(-23.72+7248./t))
c
60  ug0=qg*100.*t/(p0*298.*sr)
yres(1)=p0
yres(2)=ug0
rog=p0*xmb/(r*t)
c
c  verificacion del regimen fluido-dinamico
c
wl=ul*rol
wg=ug0*rog

```



```

roair=p0*(28.*.79+32.*.21)/(r*t)
wlamb=(rog*rol/(roair*row))**.5
wpsi=(xmul/xmuw*(row/rol)**2)**(.33)
ycoo=wl/wg*wlamb*wpsi
xcoo=wg/wlamb
plim=8.*xcoo**(-1.049)
tlim=4.9*xcoo**(-1.049)
if (ycoo.ge.plim) then
    regim='p'
else if (ycoo.le.tlim) then
    regim='t'
else
    regim='r'
endif
c
if(icat.eq.0) goto 50
c
c estimacion inicial de la
c perdida de carga (Midoux et al., 1976)
c
dpeq=dp*epsb/(1.-epsb)
deltag=(150.*(1.-epsb)**2*ug0*xmug/dpeq+
$ 1.75*(1.-epsb)*ug0**2*rog)/(epsb**3*dpeq)
deltal=(150.*(1.-epsb)**2*ul*xmul/dpeq+
$ 1.75*(1.-epsb)*ul**2*rol)/(epsb**3*dpeq)
xksi=(deltal/deltag)**0.5
if ((xksi.lt.0.05).or.(xksi.gt.80.)) then
    write(11,*)'ATENCION : xksi fuera de rango, '
    write(11,*)'z=',z,'ug0=',ug0,'xmug=',xmug,'rog',rog
endif
dlg=deltal/1000.*(1.3+1.85/xksi**(.85))**2
c
ddp=dlg*(zli+zlc)
ptop=ddp+101.3
diffr=1.-ptop/p0
if(abs(diffr).lt.0.01) goto 50
p0=ptop
goto 60
c
50 .cbg0=p0*yb0/(r*t)
cag0=p0*ya0/(r*t)
ppw=p0*(1-ya0-yb0)
cwg0=ppw/(r*t)
c
write(10,*)' '
write(10,'(A,E8.3)')' velocidad liquido, m/s ',ul
write(10,'(A,E8.3)')' velocidad inicial del gas, m/s ',ug0
write(10,'(A,A)')' regimen fluido-dinamico ',regim
write(10,'(A,E8.3)')' perdida de carga estimada, kPa ',ddp
c
c -----
c RESOLUCION
c -----
c
c gestion de mensajes de error
c -----
c
c
c resolucion del lecho inerte
c -----
ido=1
z=z0
zend=z+pas

```

```

zlim=zli
write(11,*)'z      p      ug      ya      yb'
write(12,*)'z      cag     cbg     cwg'
write(13,*)'z      cal     cbl     xb'
write(14,*)'z      cbe/cbl  cbl*hb/cbg  cag/cal/ha  ppw/pvw'
write(11,*)z,p0,ug0,ya0,yb0
write(12,*)z,cag0,cbg0,cwg0
write(13,*)z,cal0,cbl0
100  write(14,*)z,cbe/cbl0,cbl0*hb/cbg0,cag0/cal0/ha,ppw/pvw
      if (zend.gt.zlim) goto 200
          call ivpag(ido,neq,fcn2,fcnj,aa,z,zend,tol,param,yres)
          zend=zend+pas
          p=yres(1)
          ug=yres(2)
          ya=yres(3)
          yb=yres(4)
          cal=yres(5)
          cbl=yres(6)
          ddp=p0-p
          cag=p*ya/(r*t)
          cbg=p*yb/(r*t)
          ppw=p*(1-ya-yb)
          cwg=ppw/(r*t)
          xib=1-(ul*cbl+ug*cbg)/(ul*cbl0+ug0*cbg0)
          write(6,*)' z= ',z
          write(11,*)z,p,ug,ya,yb
          write(12,*)z,cag,cbg,cwg
          write(13,*)z,cal,cbl,xib
          write(14,*)z,cbe/cbl,cbl*hb/cbg,cag/cal/ha,ppw/pvw
          goto 100
200  continue
      write(6,*)'p      ug      ya      yb'
      write(6,*)p,ug,ya,yb
      write(6,*)'cag     cbg     cwg'
      write(6,*)cag,cbg,cwg
      write(6,*)'cal     cbl'
      write(6,*)cal,cbl
      write(6,*)'cbe/cbl  cbl*hb/cbg  cag/cal/ha  ppw/pvw'
      write(6,*)cbe/cbl,cbl*hb/cbg,cag/cal/ha,ppw/pvw
      write(6,*)'la perdida de carga total es de  :',ddp,' kPa'
      write(6,*)' '
      write(6,*)' pulse <enter> para continuar'
      read(5,*)

c
c  inicializacion de cas y cbs
c  -----
xinit(1)=yres(5)
xinit(2)=yres(6)
call neqnf (fcn1,errel,nsyst,itmax,xinit,xres,fnorm)
cas=xres(1)
cbs=xres(2)
write(15,*)'z      cas     cbs     rint     eta     fi'
write(15,1000)z,cas,cbs,rint,eta,fi
1000 format(2x,f5.3,2x,e10.4,2x,e10.4,2x,e10.4,2x,f6.4,2x,f8.5)
c
c  resolucion del lecho catalitico
c  -----
zlim=zli+zlc
10  if (zend.gt.zlim) goto 20
      call ivpag(ido,neq,fcn2,fcnj,aa,z,zend,tol,param,yres)
      zend=zend+pas
      ddp=p0-yres(1)
      p=yres(1)
      ug=yres(2)

```

```

ya=yres(3)
yb=yres(4)
cal=yres(5)
cbl=yres(6)
ddp=p0-p
cag=p*ya/(r*t)
cbg=p*yb/(r*t)
ppw=p*(1-ya-yb)
cwg=ppw/(r*t)
xib=1-(ul*cbl+ug*cbg)/(ul*cbl0+ug0*cbg0)
write(6,*)' z= ',z
write(11,*)z,p,ug,ya,yb
write(12,*)z,cag,cbg,cwg
write(13,*)z,cal,cbl,xib
write(14,*)z,cbe/cbl,cbl*hb/cbg,cag/cal/ha,ppw/pvw
write(15,1000)z,cas,cbs,rint,eta,fi
goto 10
20 continue
write(6,*)'p      ug      ya      yb'
write(6,*)p,ug,ya,yb
write(6,*)'cag  cbg  cwg'
write(6,*)cag,cbg,cwg
write(6,*)'cal  cbl  xb'
write(6,*)cal,cbl,xib
write(6,*)'cbe/cbl  cbl*hb/cbg  cag/cal/ha  ppw/pvw'
write(6,*)cbe/cbl,cbl*hb/cbg,cag/cal/ha,ppw/pvw
write(6,*)'cas,cbs,rint,eta,fi'
write(6,1000)cas,cbs,rint,eta,fi
write(6,*)'la perdida de carga total es de      :',ddp,' kPa'
write(6,*)' '
write(6,*)' pulse <enter> para continuar'
read(5,*)
zend=zend-pas
ido=3
call ivpag(ido,neq,fcn2,fcnj,a,z,zend,tol,param,yres)
c
c cierre de los ficheros de resultados
c -----
close(8)
close(10)
close(11)
close(12)
close(13)
close(14)
close(15)
goto 30
40 continue
end

```

```

                                                                 TBRSUBM.FOR
C
C *****
C Programa para calculo de un reactor trickle-bed
C
C SUBROUTINAS
C
C (retencion de liquido segun Midoux et al., 1976)
C
C *****
C subroutine fcn1(x,fct,nsyst)
C
C resolucion del sistema I para calculo de CAS y CBS
C *****
C parameter (neq=6)
C dimension x(nsyst),fct(nsyst)
C
C common/pgeo/dt,dp,epsb,zli,pgw,dpeq
C common/cop/t,ul
C common/dens/row,rop,rob,rma,rmb,rol
C common/cin/xk,xkc,xka,cbe
C common/vect/fc(neq),cw
C common/mast/xksa
C common/velo/fi,eta,rint
C
C real tanh
C intrinsic tanh
C
C cas=x(1)
C cbs=x(2)
C cal=fc(5)
C cbl=fc(6)
C
C
C de=exp(-9.52-3690./t)*exp(-.551*cas)
C cbe=(cas+cbs)/(1.+xkc*cw)
C psis=xka*(cbs-cbe)/(1.+xka*cas)
C fi=dp/6.*(xk*rop*(cw+1./xkc)/(2.*de*(1.+xka*cas)))**0.5
C if (psis.gt.5.e-3) then
C     fi=fi*psis/((1.+psis)*log(1.+psis)-psis)**0.5
C else
C     fi=fi*2.**0.5
C endif
C eta=(1./tanh(3.*fi)-1./(3.*fi))/fi
C rint=xk*(cbs*cw-cas/xkc)/(1.+xka*cas)
C fct(1)=xksa*(cas-cal)-rob*eta*rint
C fct(2)=xksa*(cbs-cbl)+rob*eta*rint
C return
C end
C
C SUBROUTINE LP
C
C DO 333 JK=1,25
C     WRITE(6,*)
C 333 CONTINUE
C RETURN
C END
```

```

c *****
c subroutine fcn2(neq,z,f,fp)
c
c sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden
c *****
c
c parameter (nsyst=2,ns=1)
c
c dimension xres(nsyst),xinit(nsyst),f(neq),fp(neq),x3ini(1),
$          x3res(1)
c character*1 regim
c
c common/pgeo/dt,dp,epsb,zli,pgw,dpeq
c common/cop/t,ul
c common/mol/xma,xmb,xmw,va,vw,ct
c common/dens/row,rop,rob,rma,rmb,rol
c common/visc/xmub,xmuw,xmuag,xmuwg,pvw
c common/new1/errel
c common/new2/itmax
c common/conc/cas,cbs,xal,ha,hb
c common/param/h,xn,r,q
c common/vect/fc(6),cw
c common/mast/xksa
c common/msp/prv(2,3),regim
c
c external fcn1,fcn3
c call scopy(neq,f,1,fc,1)
c
c asignacion de variables
c
c p=f(1)
c ug=f(2)
c ya=f(3)
c yb=f(4)
c cal=f(5)
c cbl=f(6)
c
c correccion de concentraciones y densidades
c
c x3ini(1)=xal
c call neqnf(fcn3,errel,ns,itmax,x3ini,x3res,fnorm)
c xal=x3res(1)
c xmave=(xal*xma+(1.-xal)*xmw)
c rol=rma-rmb*xal
c ct=rol/xmave
c cw=ct*(1.-xal)
c vg=r*t/p
c rog=(ya*xma+yb*xmb+(1-ya-yb)*xmw)/vg
c
c correccion de las viscosidades (Velo et al., 1991)
c
c dh=15490.+155.e3*xal
c ds=21.09+347.5*xal
c xmul=1.e3*h*xn*rol*exp(dh/(r*t)-ds/r)/xmave
c xmug=xmub*yb*xmb**.5+xmuag*ya*xma**.5+xmuwg*(1-ya-yb)*xmw**.5
c xmug=xmug/(yb*xmb**.5+ya*xma**.5+(1-ya-yb)*xmw**.5)
c
c perdida de carga por metro de lecho (Midoux et al., 1976)
c
c deltag=(150.*(1.-epsb)**2*ug*xmug/dpeq+
$ 1.75*(1.-epsb)*ug**2*rog)/(epsb**3*dpeq)
c deltal=(150.*(1.-epsb)**2*ul*xmul/dpeq+
$ 1.75*(1.-epsb)*ul**2*rol)/(epsb**3*dpeq)
c xksi=(deltal/deltag)**0.5

```

```

dlg=deltal/1000.*(1.3+1.85/xksi**(.85))**2
c
c      constantes de la ley de Henry
c
a=2322.-662.4*cal
b=-16.975+2.101*cal+.259*cal**2
hb=101.3/(ct*r*t*exp(b+a/t))
ha=100./(ct*r*t*exp(-23.72+7248./t))
c
c      retencion de liquido Midoux et al., 1976
c
beta=0.66*xksi**0.81
beta=beta/(1.+beta)
c
c      coeficientes de transporte (esta Tesis, capítulo 5)
c
ugi=ug/(1-beta)/epsb
uli=ul/beta/epsb
if (uli.lt.2.4243e-2) then
  ir=3
else if (uli.gt.4.629728e-2) then
  ir=1
else
  ir=2
endif
xkla=prv(1,ir)*(1-beta)*uli**prv(2,ir)
xkla=xkla/dp/1000.
xkga=70.43*(1-beta)*uli**0.174*ugi**1.65
xkga=xkga/dp/1000.
xksa=.643*ul**(.382)
xksa=xksa/dp/1000.
c
c      calculo de las concentraciones Cas y Cbs
c
if (z.le.zli) then
  cas=cal
  cbs=cbl
else
  xinit(1)=cas
  xinit(2)=cbs
  call neqnf(fcn1,errel,nsyst,itmax,xinit,xres,fnorm)
  cas=xres(1)
  cbs=xres(2)
endif
c
c      sistema de ecuaciones diferenciales
c
r1a=xkga*(vg*ha*cal-ya)
r1b=xkla*(vg*cbl-yb/hb)
r1w=xkga*(pww/p-1+ya+yb)
r2a=xksa*(cas-cal)
r2b=xksa*(cbs-cbl)
c
fp(1)=-dlg
fp(2)=r1a+r1b+r1w+ug*dlg/p
fp(3)=(r1a*(1-ya)-(r1b+r1w)*ya)/ug
fp(4)=(r1b*(1-yb)-(r1a+r1w)*yb)/ug
fp(5)=(r2a-r1a/vg)/ul
fp(6)=(r2b-r1b/vg)/ul
return
end
c
c

```

```
c *****
c subroutine fcn3(x3,fxa,ns)
c
c   resolucion del la ecuacion implicita para calculo de xal
c   *****
c
c   parameter (neq=6)
c
c   dimension x3(ns),fxa(ns)
c
c   common/mol/xma,xmb,xmw,va,vw,ct
c   common/dens/row,rop,rob,rma,rmb,rol
c   common/vect/fc(neq),cw
c
c   xal=x3(1)
c   cal=fc(5)
c
c   rol=rma-rmb*xal
c   xmave=(xal*xma+(1-xal)*xmw)
c   ct=rol/xmave
c   fxa(1)=cal-ct*xal
c   return
c   end
c
c *****
c subroutine fcnj(neq,x,y,dypdy)
c
c   permite llamar a IVPAG para la resolucion del sistema II
c   *****
c
c   dimension y(neq),dypdy(*)
c
c   return
c   end
```

```

c                                              CALOSENS.FOR
c *****
c programa para calculo de un reactor trickle-bed
c
c estudio de la sensibilidad de xb, cal, cbl y ddp
c respecto a un parametro de operacion
c *****
c
c reaccion: hidratacion de i-buteno a t-butanol sobre A-15
c
c condiciones operatorias:
c
c - isotermo
c - gas de alimentacion: i-buteno puro
c - liquido alimentacion: solucion acuosa de TBA
c - no hay recirculacion, ni de gas ni de liquido
c - estado estacionario
c - lecho previo de solido inerte
c
c hipotesis del modelo:
c
c - no hay gradiente termico en el seno de las particulas
c - no hay gradiente termico a lo largo del lecho
c - gas y liquido circulan en flujo de piston
c - la dispersion radial es despreciable
c - la superficie de las particulas esta completamente mojada.
c - la velocidad del liquido es constante a lo largo del lecho
c
c resultados del programa:
c
c - conversion de i-buteno
c - concentraciones de iB y TBA en la fase liquida
c - perdida de carga
c
c *****
c PROGRAMA PRINCIPAL
c *****
c
c -----
c INICIALIZACIONES
c -----
c
c parameter (neq=6,nsyst=2,ns=1)
c
c declaraciones
c -----
c dimension param(50),yres(neq),tabres(neq,500),aa(1,1)
c dimension xres(nsyst),xinit(nsyst),x3ini(ns),x3res(ns)
c character*7 numar,parev
c character*12 resulta,resultd
c character*1 regim,irep,scat,mint
c external fcn1,fcn2,fcnj,fcn3
c
c sentencias COMMON
c -----
c idem TBRSIM
c
c valores asignados por defecto a las variables
c -----
c idem TBRSIM
c
c inicializacion de los parametros especificos de IVPAG
c -----
c idem TBRSIM

```



```

c
c      menu
c      -----
30     parev='CALO'
       call lp
       igo=0
       write(6,*)'          -----          MENU          -----'
       write(6,*)' '
       write(6,*)' El parametro estudiado es',parev
       write(6,*)' para cambiarlo debe modificar el programa'
       write(6,*)' '
       write(6,*)'Si lo desea, puede modificar : '
       write(6, '(A,F5.1)')' A- presion, kPa                ',p0
       write(6, '(A,F4.0)')' B- temperatura, K              ',t
       write(6, '(A,F5.3)')' C- diametro interior reactor, m ',dt
       write(6, '(A,F6.4)')' D- diametro partucula, dp      ',dp
       write(6, '(A,F4.2)')' E- altura de lecho inerte, m   ',zli
       write(6, '(A,F4.2)')' F- altura de lecho catalitico, m ',zlc
       write(6, '(A,F6.4)')' G- paso de integracion, m       ',pas
       write(6, '(A,E8.3)')' H- caudal de liquido, m3/s     ',ql
       write(6, '(A,E8.3)')' I- caudal de gas (298K, lbar), m3/s ',qg
       write(6, '(A,E8.3)')' J- conc. inicial TBA, kmol/m3  ',cal0
       write(6, '(a,a)')' K- salida a pres.atmosferica (s/n) ',scat
       write(6, '(a,a)')' M- metodo integracion: Adams o Gear ',mint
       write(6,*)' '
       write(6,*)'o bien'
       write(6,*)' '
       write(6,*)'X- ejecutar el programa'
       write(6,*)'Z- salir'
       write(6,*)' '
       write(6,*)'Introduzca su opcion '
       read(5, '(A)')irep
       if ((irep.eq.'z') .or. (irep.eq.'Z')) goto 40
       if ((irep.eq.'a') .or. (irep.eq.'A')) then
           write(6,*)'Introduzca la nueva presion (kPa):'
           read(5,*)p0
       else if((irep.eq.'b') .or. (irep.eq.'B')) then
           write(6,*)'Introduzca la nueva temperatura (K): '
           read(5,*)t
       else if((irep.eq.'c') .or. (irep.eq.'C')) then
           write(6,*)'Introduzca el diametro del reactor (m):'
           read(5,*)dt
       else if((irep.eq.'d') .or. (irep.eq.'D')) then
           write(6,*)'Introduzca el diametro de partucula (m):'
           read(5,*)dp
       else if((irep.eq.'e') .or. (irep.eq.'E')) then
           write(6,*)'Introduzca la altura de lecho inerte (m):'
           read(5,*)zli
       else if((irep.eq.'f') .or. (irep.eq.'F')) then
           write(6,*)'Introduzca la altura de lecho catalitico (m):'
           read(5,*)zlc
       else if((irep.eq.'g') .or. (irep.eq.'G')) then
           write(6,*)'Introduzca el paso de integracion (m):'
           read(5,*)pas
       else if((irep.eq.'h') .or. (irep.eq.'H')) then
           write(6,*)'Introduzca el caudal de liquido (m3/s):'
           read(5,*)ql
       else if((irep.eq.'i') .or. (irep.eq.'I')) then
           write(6,*)'Introduzca el caudal de gas (m3/s, 298K, lbar):'
           read(5,*)qg
       else if((irep.eq.'j') .or. (irep.eq.'J')) then
           write(6,*)'Introduzca la conc. inicial de TBA (kmol/m3):'
           read(5,*)cal0
       else if((irep.eq.'k') .or. (irep.eq.'K')) then

```

```

31      write(6,*)'Salida a presion atmosferica (s/n)? '
        read(5,'(a)')scat
        if((scat.eq.'s').or.(scat.eq.'S')) then
            icat=1
        else if ((scat.eq.'n').or.(scat.eq.'N')) then
            icat=0
        else
            goto 31
        endif
32      else if((irep.eq.'m') .or. (irep.eq.'M')) then
        write(6,*)'Metodo de integracion: A (Adams), G (Gear)'
        read(5,'(a)')mint
        if((mint.eq.'a').or.(mint.eq.'A')) then
            param(12)=1
        else if((mint.eq.'g').or.(mint.eq.'G')) then
            param(12)=2
        else
            goto 32
        endif
        else if((irep.eq.'x') .or. (irep.eq.'X')) then
            igo=1
        endif
        if (igo.ne.1) goto 30
c
$      write(6,*)'Introduzca codigo alfanumerico para identificar',
        ' el archivo de datos (7 carac.)'
        read(5,'(a)')numar
        resulta=numar//'A.DAT'
        resultd=numar//'D.DAT'
        write(6,*)'los archivos de datos se llamaran '
        write(6,*)' '
        write(6,*)'      ',resulta,' parametros de calculo'
        write(6,*)'      ',resultd,' conc. liq., conv. y ddp'
        write(6,*)' '
        write(6,*)'desea ejecutar el programa? (s/n)'
        read(5,'(a)')irep
        if ((irep.ne.'s')..and. (irep.ne.'S')) goto 30
c
        open (10,file=resulta,status='new')
        open (13,file=resultd,status='new')
c
        write(10,'(A,F5.1)')' presion, kPa                                ',p0
        write(10,'(A,F4.0)')' temperatura, K                            ',t
        write(10,'(A,F5.3)')' diametro interior reactor, m            ',dt
        write(10,'(A,F6.4)')' diametro partícula, dp                    ',dp
        write(10,'(A,F4.2)')' altura de lecho inerte, m                ',zli
        write(10,'(A,F4.2)')' altura de lecho catalitico, m            ',zlc
        write(10,'(A,F6.4)')' paso de integracion, m                    ',pas
        write(10,'(A,E8.3)')' caudal de liquido, m3/s                  ',ql
        write(10,'(A,E8.3)')' caudal de gas (298K, 1bar), m3/s         ',qg
        write(10,'(A,E8.3)')' conc. inicial TBA liq, kmol/m3          ',cal0
        write(10,'(A,E8.3)')' conc. inicial iB liq, kmol/m3           ',cb10
        write(10,'(A,E8.3)')' frac. molar inicial TBA gas,            ',ya0
        write(10,'(A,E8.3)')' frac. molar inicial iB gas,            ',yb0
        write(10,'(A,F5.3)')' porosidad del lecho,                      ',epsb
        write(10,'(A,F5.1)')' densidad del lecho,                      ',rob
        write(10,'(A,F5.1)')' densidad de las partículas              ',rop
        write(10,'(a,a)')      ' salida a pres.atmosferica (s/n)      ',scat
        write(10,'(a,a)')      ' metodo integracion: Adams o Gear    ',mint
        write(10,'(A,E8.3)')' error relativo Newton,                  ',errel
        write(10,*)' '
c
        write(6,*)' valor inicial de ',parev
        read(5,*)vini

```

```

write(6,*)' valor final de ',parev
read(5,*)vfin
write(6,*)' numero de puntos'
read(5,*)npt
xnp=npt
vpas=(vfin-vini)/(xnp-1.)
write(10,*)'parametro evaluado: ',parev
write(10,*)'entre ',vini,' y ',vfin
write(10,*)' '
write(10,*)'cal0      ul      ug0      regimen      ddp(estimada)'
write(10,*)' '

```

C
C
C
C
C

inicializacion

constantes y parámetros de kl, kg

idem TBRSIM

C
C
C
C
C

lazo de calculo del reactor para cada valor del parametro

CAL0=vini

ipr=1

```

write(13,*)' CAL0      cal      cbl      xb      ddp      cbl*hb/cbg cag'
do 5 nptc=1,npt

```

C
C
C

propiedades dependientes de la temperatura

idem TBRSIM

C
C
C

parametros geometricos

idem TBRSIM

C
C
C

parametros cineticos

idem TBRSIM

C
C
C

inicializacion del vector de trabajo (yres) de IVPAG

ug0=qg*100.*t/(p0*298.*sr)

yres(1)=p0

yres(2)=ug0

yres(3)=ya0

yres(4)=yb0

yres(5)=cal0

yres(6)=cbl0

call scopy (neq,yres,1,fc,1)

C
C
C

condiciones operatorias iniciales

ul=q1/sr

cw=(55.55-4.639*cal0-.05768*cal0**2)/(1.-cal0/80.)

xal=cal0/(cal0+cw)

x3ini(1)=xal

call neqnf(fcn3,errel,ns,itmax,x3ini,x3res,fnorm)

xal=x3res(1)

xmave=xal*xma+(1.-xal)*xmw

rol=rma-rmb*xal

ct=rol/xmave

cw=ct*(1-xal)

dh=15490.+155.e3*xal

ds=21.09+347.5*xal

```

xmug=1.e3*h*xn*rol*exp(dh/(r*t)-ds/r)/xmave
xmug=xmub
a=2322.-662.4*cal
b=-16.975+2.101*cal+.259*cal**2
hb=101.3/(ct*r*t*exp(b+a/t))
ha=100./(ct*r*t*exp(-23.72+7248./t))
c
60  ug0=qg*100.*t/(p0*298.*sr)
    yres(1)=p0
    yres(2)=ug0
    rog=p0*xmb/(r*t)
c
c  verificacion del regimen fluido-dinamico
c
c  idem TBRSIM
c
c  if(icat.eq.0) goto 50
c
c  estimacion inicial de la
c  perdida de carga (Midoux et al., 1976)
c
c  idem TBRSIM
c
c  write(10,*)cal0,ul,ug0,' ',regim,ddp
c  if (ipr.eq.1) WRITE(6,*)'UL = ',UL,' UGO = ',UGO
c  ipr=0
c
c  -----
c  RESOLUCION
c  -----
c
c  gestion de mensajes de error
c  -----
c  call erset(0,1,-1)
c
c
c  resolucion del lecho inerte
c  -----
c
c  ido=1
c  z=z0
c  zend=z+pas
c  zlim=zli
100  if (zend.gt.zlim) goto 200
    call ivpag(ido,neq,fcn2,fcnj,aa,z,zend,tol,param,yres)
    zend=zend+pas
    p=yres(1)
    ug=yres(2)
    ya=yres(3)
    yb=yres(4)
    cal=yres(5)
    cbl=yres(6)
    ddp=p0-p
    cag=p*ya/(r*t)
    cbg=p*yb/(r*t)
    ppw=p*(1-ya-yb)
    cwg=ppw/(r*t)
    xib=1-(ul*cbl+ug*cbg)/(ul*cbl0+ug0*cbg0)
    goto 100
200  continue
c
c  inicializacion de cas y cbs
c  -----
c  xinit(1)=yres(5)
c  xinit(2)=yres(6)

```

```

call neqnf (fcn1,errel,nsyst,itmax,xinit,xres,fnorm)
cas=xres(1)
cbs=xres(2)
c
c   resolucion del lecho catalitico
c   -----
zlim=zli+zlc
10  if (zend.gt.zlim) goto 20
    call ivpag(ido,neq,fcn2,fcnj,aa,z,zend,tol,param,yres)
    zend=zend+pas
    ddp=p0-yres(1)
    p=yres(1)
    ug=yres(2)
    ya=yres(3)
    yb=yres(4)
    cal=yres(5)
    cbl=yres(6)
    ddp=p0-p
    cag=p*ya/(r*t)
    cbg=p*yb/(r*t)
    ppw=p*(1-ya-yb)
    cwg=ppw/(r*t)
    xib=1-(ul*cbl+ug*cbg)/(ul*cbl0+ug0*cbg0)
    goto 10
20  continue
    write(6,1001)CAL0,cal,cbl,xib,ddp,cbl*hb/cbg,cag
    zend=zend-pas
    ido=3
    call ivpag(ido,neq,fcn2,fcnj,a,z,zend,tol,param,yres)
c
write(13,1001)CAL0,cal,cbl,xib,ddp,cbl*hb/cbg,cag
1001 $ format(5x,f8.5,1x,f8.5,1x,e12.6,1x,f8.5,1x,f8.1,1x,
           f8.5,1x,e12.6)
CAL0=CAL0+vpas
5  CONTINUE
c
c   cierre de los ficheros de resultados
c   -----
close(8)
close(10)
close(13)
goto 30
40  continue
end

```