

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



"SIMULACION DE UN REFORMADOR DE METANO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A

ALEJANDRO SALGADO REYNA

MONTERREY, N. L. MEXICO

FEBRERO DE 1986

TM

Z5521

FCQ

1986

S2



1020066886

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



"SIMULACION DE UN REFORMADOR DE METANO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

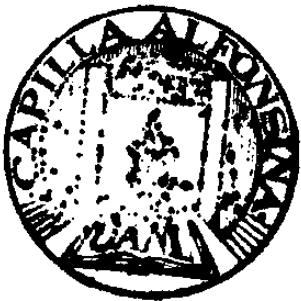
P R E S E N T A

ALEJANDRO SALGADO REYNA

MONTERREY, N. L. MEXICO

FEBRERO DE 1966

TM
25521
FCR
1986
S₂



137802

SIMULACION DE UN
REFORMADOR DE METANO

DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

Con todo mi amor y respeto, como un homenaje al esfuerzo, ejemplo y amor unidos con la única finalidad de brindar a sus hijos la mejor de las formaciones.

A MI ESPOSA:

Por su amor, paciencia y apoyo continuos sin los cuales hubiera sido posible culminar esta muy importante etapa de mi vida.

A MIS HERMANOS:

De quienes siempre he recibido el buen ejemplo y el consejo oportuno. n-

A G R A D E C I M I E N T O S

Como algo muy especial quiero agradecer a la empresa siderúrgica HYL todos los conocimientos brindados hacia mi habiendo sido el primer escalón en mi desarrollo profesional.

Se agradece al I.Q. Jaime Botello su colaboración recibida en la programación y computo de este trabajo. De la misma manera se agradece al M.C. Pablo E. Duarte por sus conocimientos transmitidos en el área de reactores catalíticos necesarios para el fundamento de esta tesis.

I N D I C E

	Página
Introducción - - - - -	1
Bases del Modelo - - - - -	3
Descripción de un Reformador - - - - -	7
Estequiometría - - - - -	26
Cracking de Hidrocarburos - - - - -	35
Balance de Materia - - - - -	37
Balance de Energía - - - - -	46
Coefficiente de Transferencia de Calor - - - - -	56
Velocidad de Reformación de Metano - - - - -	61
Concentración del Dióxido de Carbono - - - - -	64
Caida de Presión - - - - -	67
Calores de Reacción a 25°C - - - - -	81
Calores de Reacción a cualquier Temperatura - - - - -	83
Viscosidad de la Mezcla Gaseosa - - - - -	86
Diámetro Equivalente de Partícula D_p - - - - -	88
Area Superficial de la Sección Transversal Interna del Tubo - - - - -	89
Número de Reynolds de Partícula - - - - -	89
Peso Molecular de la Mezcla Gaseosa - - - - -	89
Velocidad de Flujo de Metano Equivalente Alimentado - -	90
Relación Vapor/Carbón en la Alimentación - - - - -	91
Densidad de la Mezcla Gaseosa - - - - -	91

	Página
Capacidad Calorífica de la Mezcla Gaseosa - - - - -	92
Conductividad Térmica de la Mezcla Gaseosa - - - - -	92
Número de Moles totales iniciales de la Mezcla Gaseosa - - - - -	93
Conductividad Térmica "Efectiva" de la Mezcla Gaseosa - - - - -	94
Número de Prandtl de la Mezcla Gaseosa - - - - -	99
Difusividad del Metano en la Mezcla Gaseosa - - - - -	99
Difusividad de Eddy - - - - -	104
Integración Numérica - - - - -	106
Diagrama de Flujo - - - - -	107
Sensibilidad del Análisis - - - - -	114
Resultados - - - - -	117
Listado del Programa - - - - -	118
Conclusiones y Recomendaciones - - - - -	129
Nomenclatura - - - - -	132
Bibliografía - - - - -	142
Literatura Citada - - - - -	144

I N T R O D U C C I O N

Debido a la práctica de Ingenieros Químicos, es sobre entendido que el diseño de complicadas piezas de equipo no ha sido enfocado directamente a las condiciones de operación dadas: No hay fórmula dentro de la cual nosotros podamos substituir las condiciones requeridas para dar explícitamente los correspondientes parámetros de diseño.

El proceso de diseñar involucra: precisión, el cálculo de las condiciones que podrían ser realizadas en el equipo con la fijación de parámetros de diseño a varios valores de ajuste y entonces seleccionar un punto óptimo o deseable de parámetros para el diseño.

Es el propósito del presente estudio el de representar mediante métodos conocidos (predicción) el comportamiento o desempeño de reactores catalíticos continuos no-isotérmicos, no-adiabáticos. Este trabajo trata de enfocar principalmente a un reactor catalítico empacado del tipo intercambiador de calor, en el cual el principal requerimiento es que suficiente calor sea transferido para controlar la temperatura dentro de los límites permisibles.

Un satisfactorio modelo es formulado para simular la operación de la sección radiante de un reformador primario. Las bases de este modelo toman en cuenta una serie de ecuaciones que representan la variación de la conversión de una de las especies reactantes, así como las variaciones de presión, temperatura y composición de la mezcla gaseosa.

Este trabajo está basado en los estudios realizados por M.H. Hyman¹ de la Universidad de California en Berkeley, así como en la aportación de los investigadores Moe J.M. y Gerhard E.R.²

cuyos manuscritos están reportados en el artículo "Simulate Methane Reformer Reactions".

Los datos referentes a la operación de un reformador fueron obtenidos de la industria "Phillips Petroleum Co.'s Avon Refinery Hydrogen Plant" cerca de Martinez California E.U.A. y están reportados en el artículo antes mencionado.

Solo tres factores empíricos necesitaron ser evaluados de los datos de operación actual, de los cuales solo uno es significativo si el modelo es aplicado a la resolución de problemas de diseño. Estos factores son: 1) una típica relación CO_2/CO a la salida, 2) una constante de proporcionalidad en la expresión de la caída de presión y 3) un múltiplo para el coeficiente de transferencia de calor.

Las variaciones en la conversión y temperatura son moderadamente influenciadas por la presión y la relación vapor/gas, solo ligeramente influenciadas por la temperatura de entrada de gas y fuertemente influenciadas por el perfil de temperatura de la pared del tubo.

El modelo desarrollado aquí puede ser mejorado cuando es aplicado a la simulación de grandes hornos. Diferentes grupos de tubos tendrán distintos perfiles de temperatura de pared; una computación podría ser hecha para cada banco de tubos y la conversión promediada. Un esquema de integración tan simple como el método de 4°orden de Runge-Kutta fué empleado.

B A S E S D E L M O D E L O

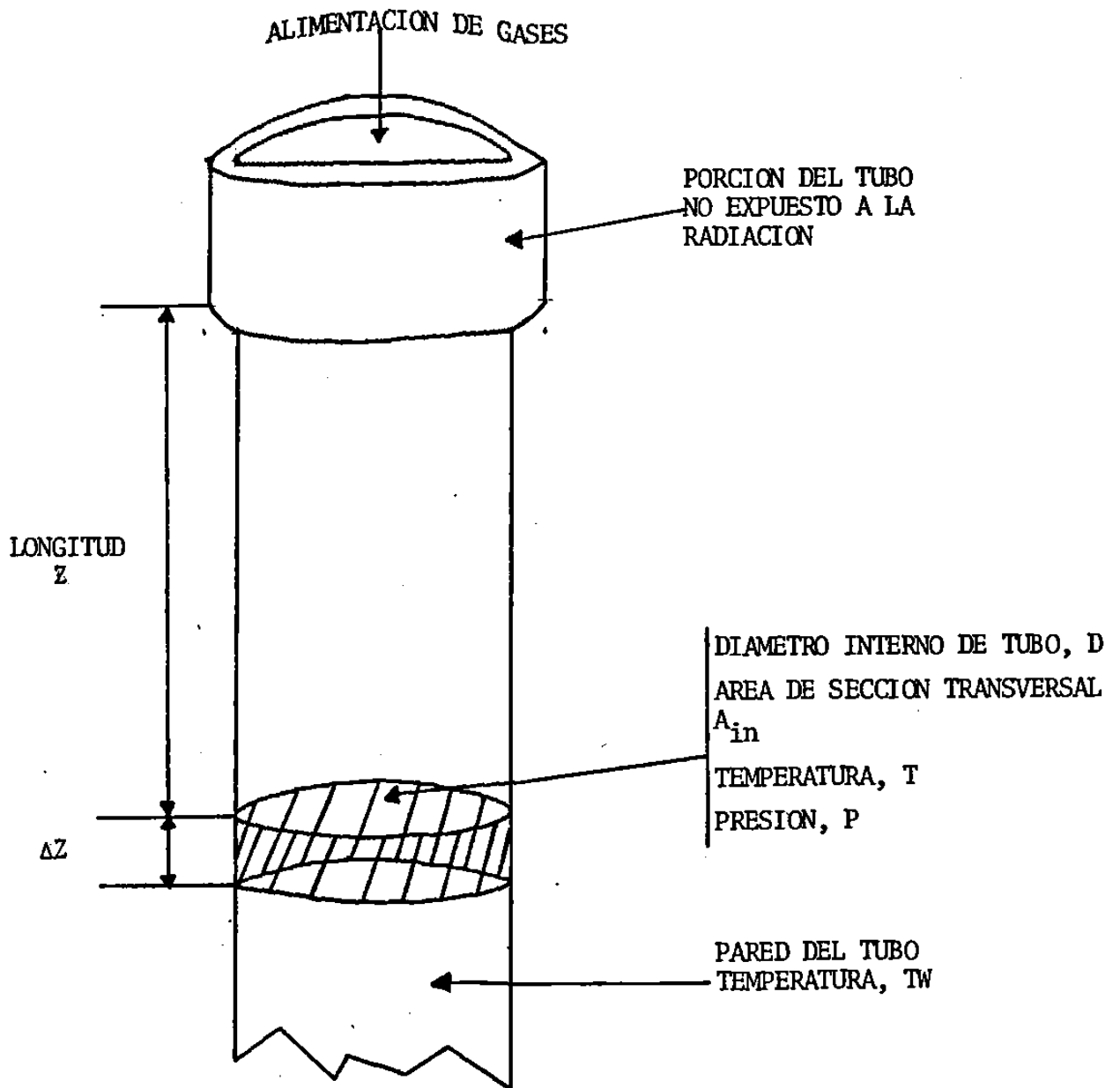
El horno del reformador contiene un número de tubos colocados en paralelo en una sección radiante calentada, más otros equipos localizados en la sección de convección para recobrar calor del flujo de gases de combustión.

Nuestro objetivo en este estudio es encontrar las condiciones del proceso en las cuales el flujo de la mezcla vapor/gas pasa a través de los tubos de la sección radiante del reformador dadas ciertas condiciones de entrada. (Fig. 1.)

Los cálculos computacionales de la transferencia de calor de los quemadores a las paredes de los tubos en la sección radiante del reformador no se contemplan aquí. Nuestra aproximación ha sido modelar solamente la transferencia de calor desde las paredes de los tubos hacia la mezcla gaseosa fluyendo dentro de ellos, tomando en cuenta los cambios químicos.

En este estudio el perfil vertical de temperatura de la pared del tubo es tratado como una variable independiente, donde todos los tubos reciben la alimentación de gas en paralelo, un modelo de un típico tubo es representativo para todos los tubos en el horno.

Con la velocidad de flujo, temperatura, presión y composición de gases conocidas a la entrada del tubo empacado con catalizador de níquel en el reformador metano-vapor, nosotros deseamos encontrar la temperatura, presión y composición de la mezcla gaseosa como ésta baja por los tubos catalizadores en estado estable.



TEMPERATURA, PRESION Y COMPOSICION SON CALCULADOS PARA LA MEZCLA GASEOSA TAL Y COMO ESTA ATRAVIEZA LOS TUBOS DENTRO DEL HORNO.

FIG. 1

Las condiciones típicas de operación de la industria "Phillips Petroleum Co.'s Avon Refinery Hydrogen Plant" son dadas en la tabla 1. Esta planta está diseñada para la producción de 50 millones de pies cúbicos por día de hidrógeno con una pureza del 95%.

Como puede ser visto en la tabla 1, la razón de vapor a carbón en la alimentación es muy alta, mayor que 5 a 1. Esta razón está por arriba del mínimo requerido para prevenir la coquización del catalizador.

Los catalizadores comerciales de los reformadores vapor-metano mantienen su actividad por años. El modelo desarrollado aquí, por consiguiente, no toma en cuenta ninguna coquización o "baja" en la actividad del catalizador.

TABLA 1
Condiciones Típicas de Operación de un Reformador
(Avon Refinery Hydrogen Plant)

Longitud de tubo, ft - - - - -	40
Diámetro interno de tubo, in - - - - -	5
Espesor de la pared de tubo, in - - - - -	17/32
Tamaño de partícula de anillos catalizadores, in -	5/8 X 5/8 X 3/16
Velocidad de flujo másico, lb/hr ft ² , superficial -	5476
Número de Reynolds de partícula - - - - -	5000
Presión de entrada, atm absolutas - - - - -	14.30
Presión de salida, atm absolutas - - - - -	12.20
Temperatura de pared de tubos a la entrada, °F - -	1300
Temperatura de la mezcla gaseosa a la entrada, °F -	687
Temperatura de la pared de tubos a la salida, °F -	1700
Temperatura de la mezcla gaseosa a la salida, °F -	1460
Carbón alimentado convertido, % - - - - -	91.70

Composición en la alimentación % molar:

H ₂ O	- - - -	84.07
H ₂	- - - -	1.56
CH ₄	- - - -	12.83
C ₂ H ₆	- - - -	0.61
C ₃ H ₈	- - - -	0.27
C ₄ H ₁₀	- - - -	0.07
N ₂	- - - -	0.58

La técnica de modelación usada aquí está basada en balances diferenciales de masa y de calor. Otras técnicas son posibles, así como aquellas que están basadas puramente en relaciones de equilibrio o asumir aproximaciones al equilibrio, o un análisis de regresión.

Una deseable expresión cinética para la principal reacción fué encontrada en la literatura ¹ habilitando el uso de la más precisa técnica de balance diferencial de masa. Para el balance calorífico, el perfil vertical de temperatura de pared de tubo es conocido.

Es asumido que la alimentación de hidrocarburos más pesados que el metano sufre hidrocracking a metano en la entrada.

Los gradientes radiales y axiales dentro del tubo no fueron considerados ya que se concluyó que éstos no son suficientemente significativos como para usar otro modelo que no sea unidimensional.

DESCRIPCIÓN DE UN REFORMADOR

La unidad de reformación es un horno del tipo caja (paralelogramo) dividido en tres grandes zonas o secciones (Fig. 2):

- a) Sección de radiación
- b) Sección de convección
- c) Caldera auxiliar

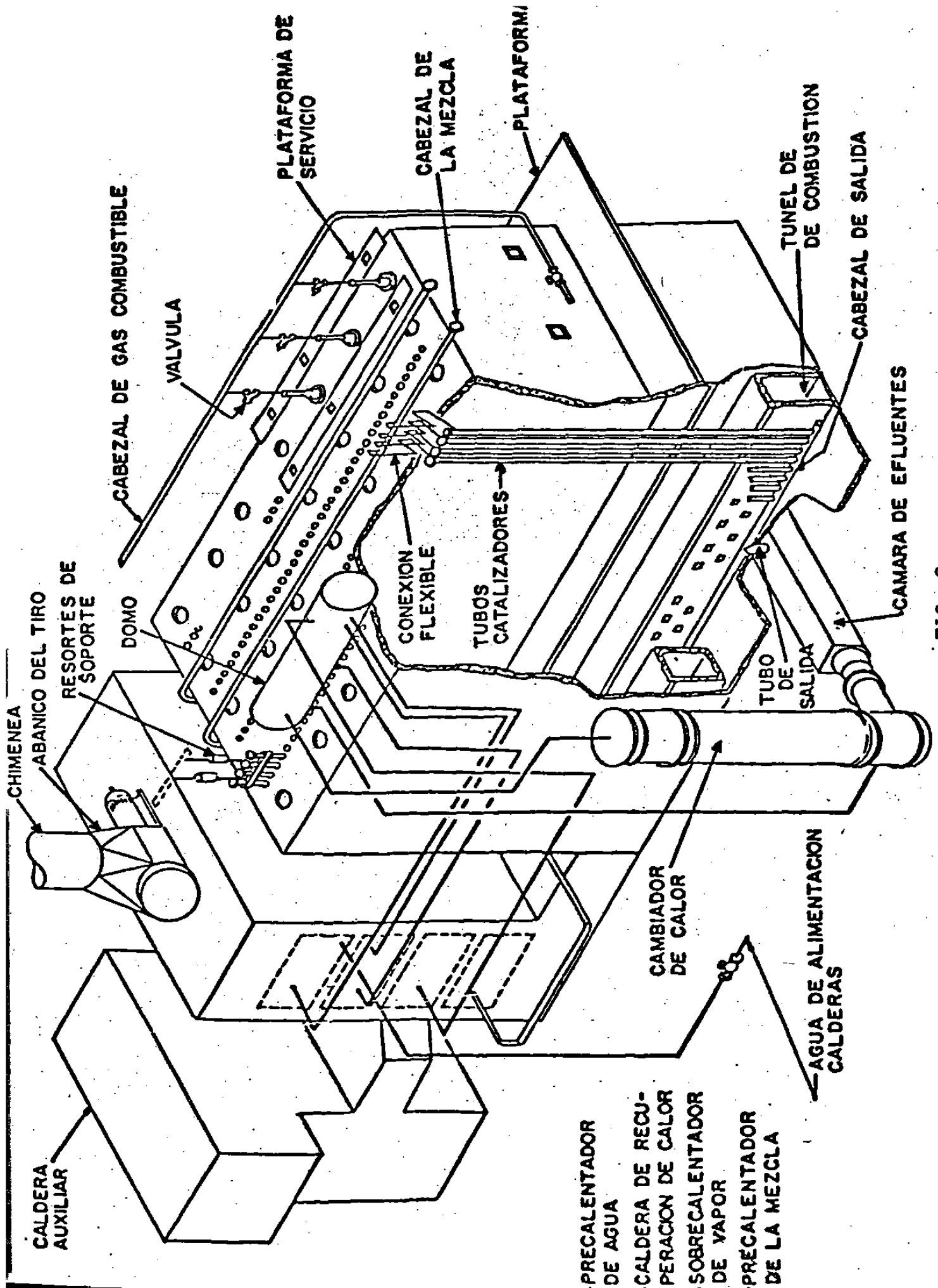
En diseños modernos de reformadores, la sección de caldera auxiliar se encuentra integrada en la sección de convección.

El reformador tiene como principal función generar el caudal de gases reductores (H_2 y CO principalmente) necesarios para procesos tales como síntesis de amoníaco o para el de reducción directa del tipo HYL, utilizando como materias primas para ello gas natural o cualquier otro hidrocarburo reformable y agua en forma de vapor. Este se realiza a temperaturas muy elevadas y en presencia de un catalizador a base de níquel.

La composición de la mezcla gaseosa a la salida del reformador variará de acuerdo al tipo de hidrocarburo utilizado, presión, temperatura, relación vapor-carbón en la alimentación y el tipo de catalizador utilizado.

- a) Sección de Radiación.

Es la parte en que se encuentran los tubos catalizadores con sus cabezales colectores y los quemadores. Está constituida de placas de acero al carbón revestidas en su interior con una capa de block y ladrillo aislantes en las paredes y piso; el techo es de ladrillo refractario, cemen-



to aislante y lana mineral. (Fig. 3.)

Sobre el piso del horno existen túneles colectores de gases de combustión, conectados a un tragante que une a esta sección con la sección de convección.

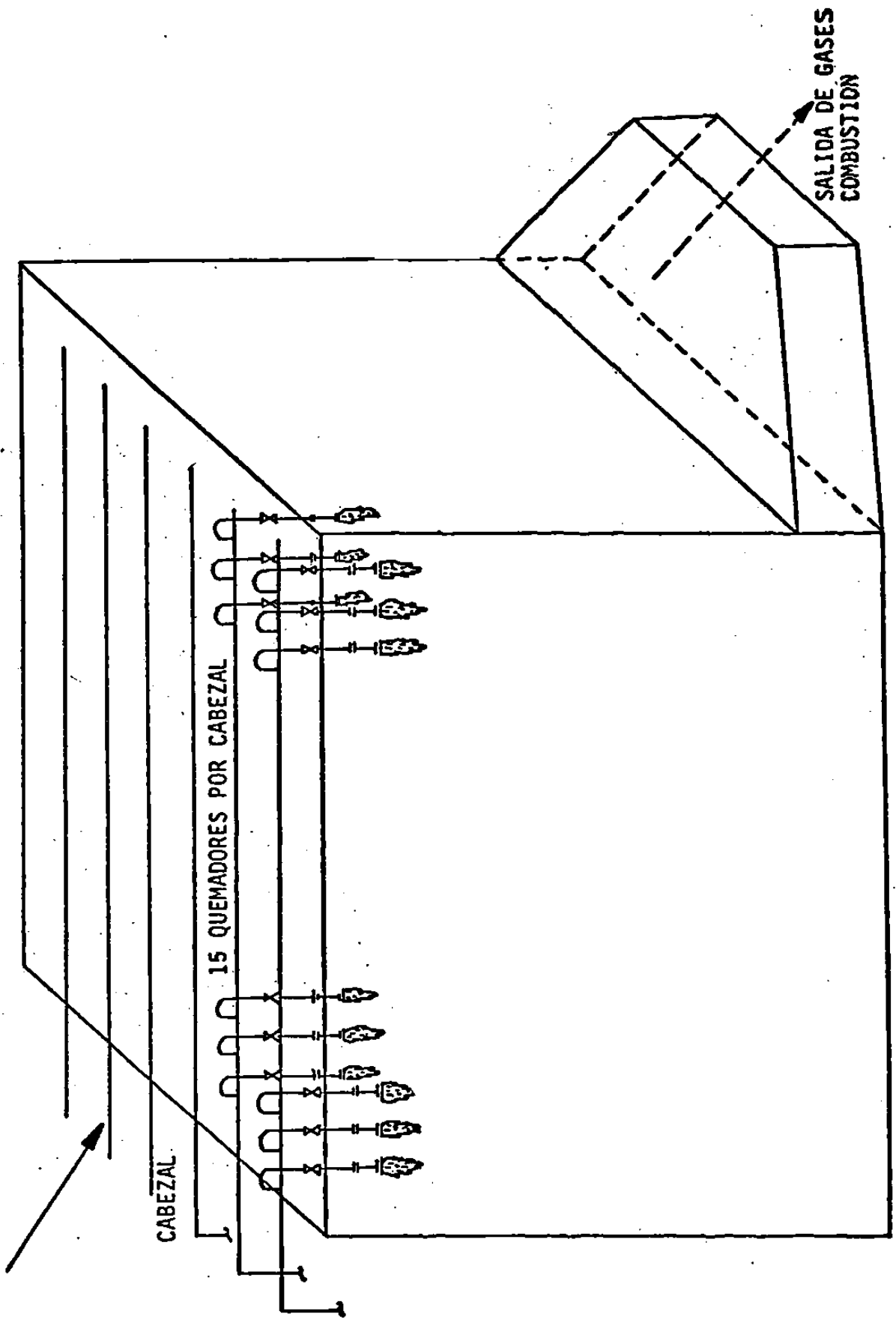
En el techo del horno se encuentran localizados los quemadores, los cuales son verticales. Estos utilizan aire atmosférico y como combustible utilizan gas natural o aceite combustible; están colocados en hileras convenientemente distribuidas a ambos lados de las hileras de los tubos catalizadores para asegurar una óptima distribución del calor.

Tubos Catalizadores

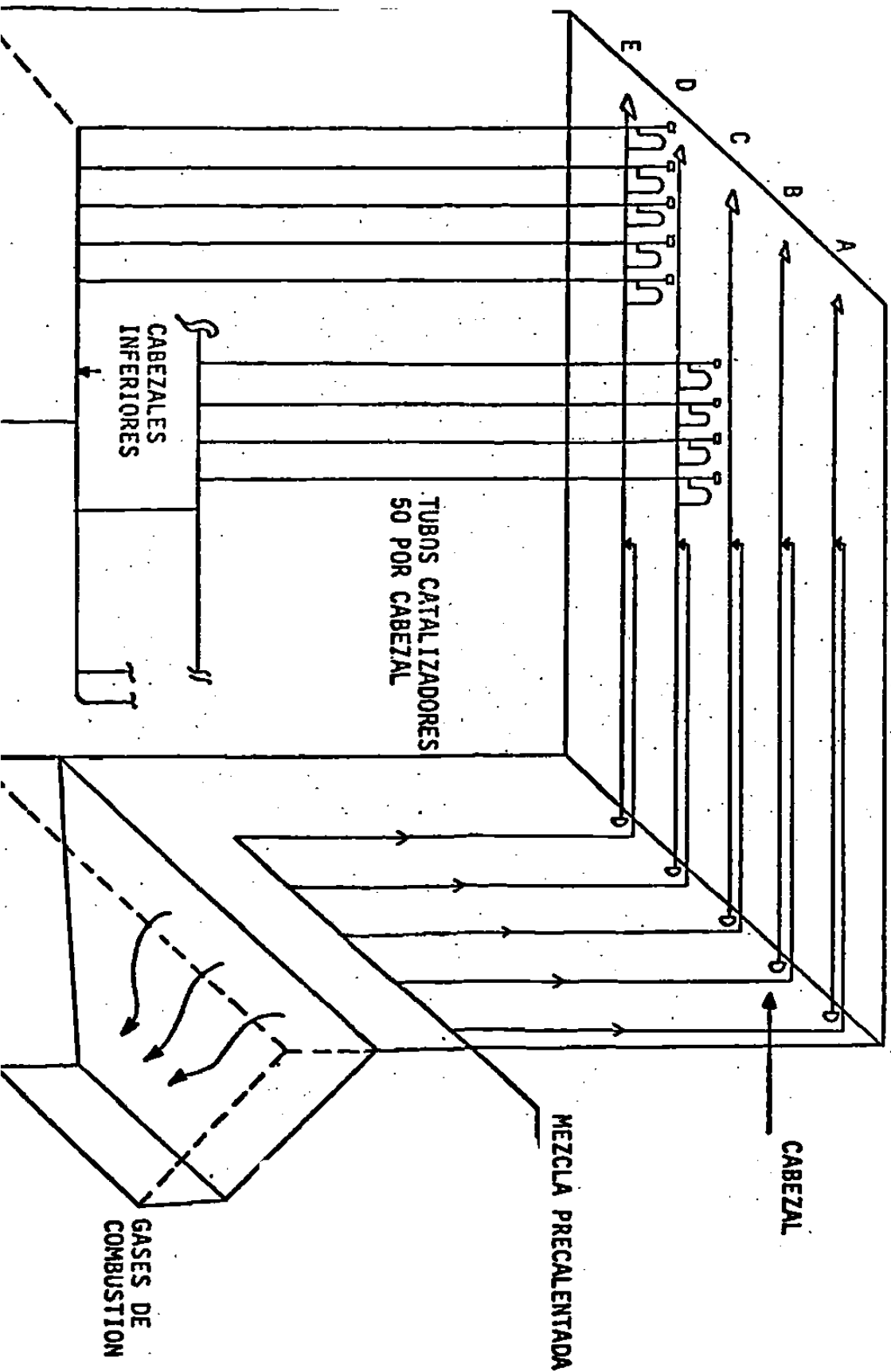
Colocados en forma vertical y formando hileras dentro de la zona de radiación se encuentran los tubos catalizadores que contienen el catalizador en cuya presencia se efectúa la reacción de vapor y gas natural para obtener la mezcla de gases reductores. Estos tubos son de un diámetro cuyo valor puede oscilar entre las 3 y 5 pulgadas y de un material a base de incoloy (25% cromo, 20% níquel). Cada uno de los tubos se conecta a los cabezales distribuidores de la mezcla por medio de un tubo de conexión de expansión. (Fig. 4.)

Los tubos catalizadores se encuentran suspendidos de la estructura (Fig. 5 y 6) de dos en dos por medio de unos yugos conectados a un soporte de resorte y los cabezales inferiores de cada hilera de tubos llevan soldadas una guías, ésto con el objeto de que tanto los tubos como los cabezales sufran de una manera normal sus dilataciones y contracciones sin deformarse. (Figs. 7, 8, 9, 10 y 11.)

QUEMADORES DEL REFORMADOR



CABEZAL DE TUBOS CATALIZADORES DEL REFORMADOR



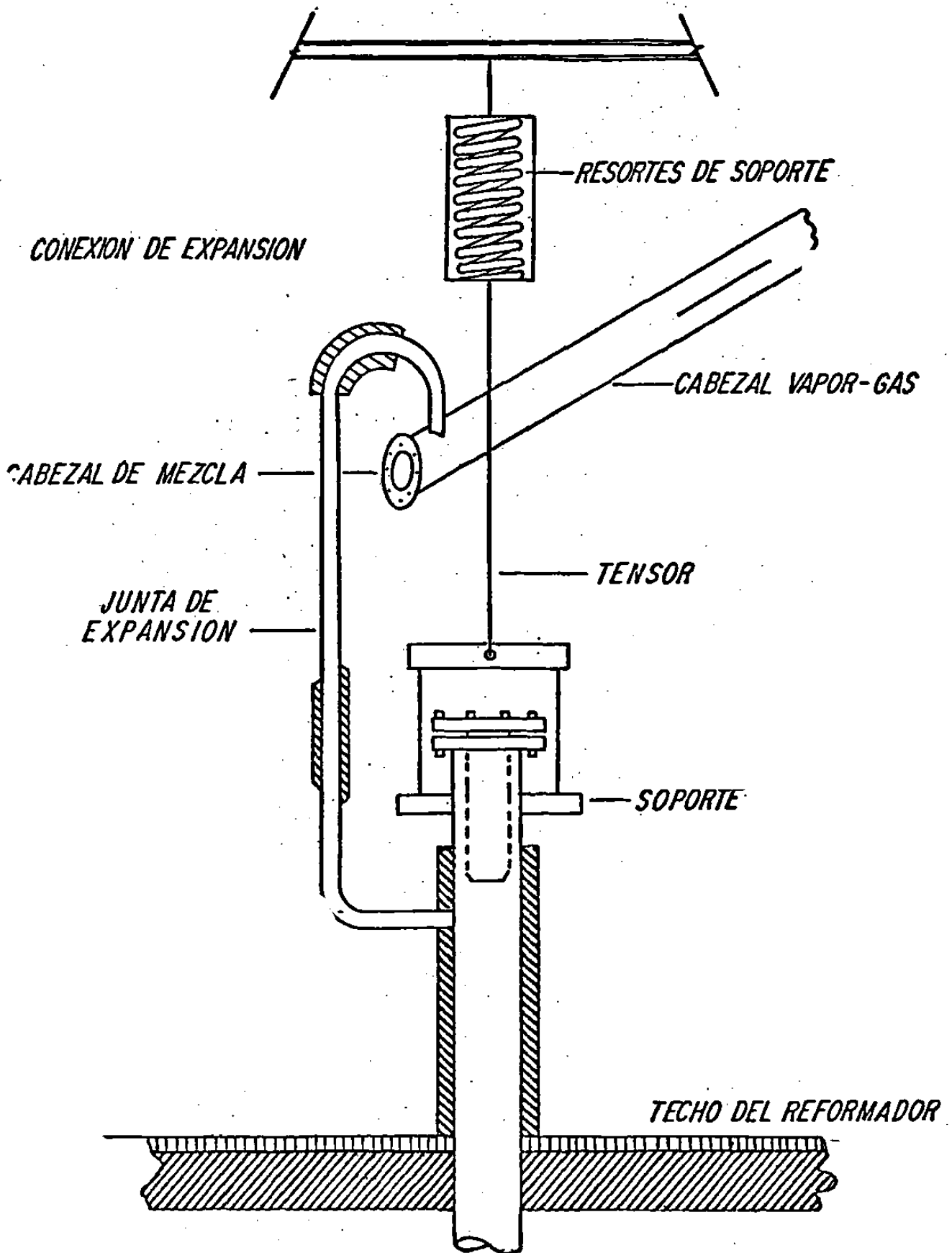


FIG. 5

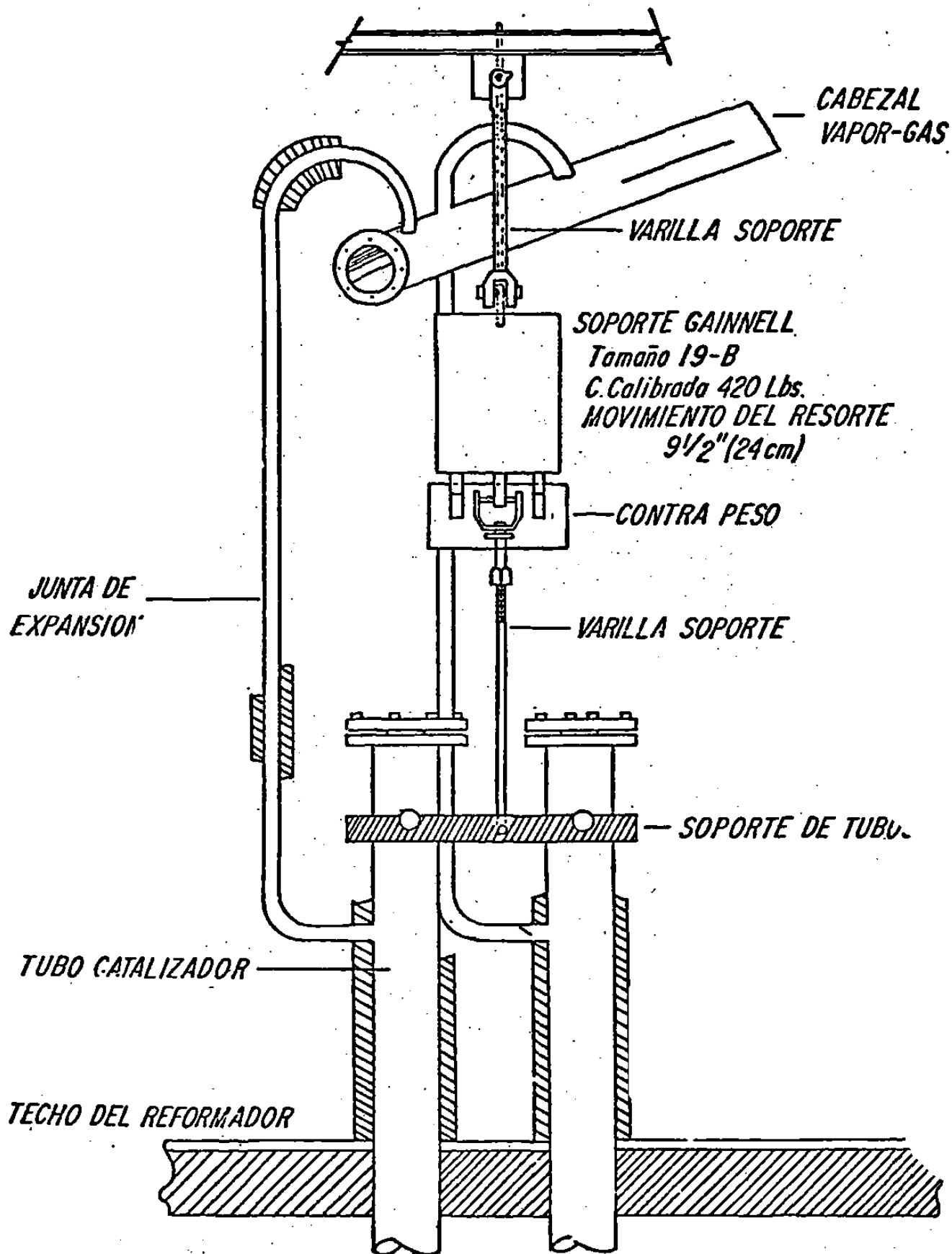


FIG. 6

TUBOS CATALIZADORES UNIDOS AL CABEZAL INFERIOR

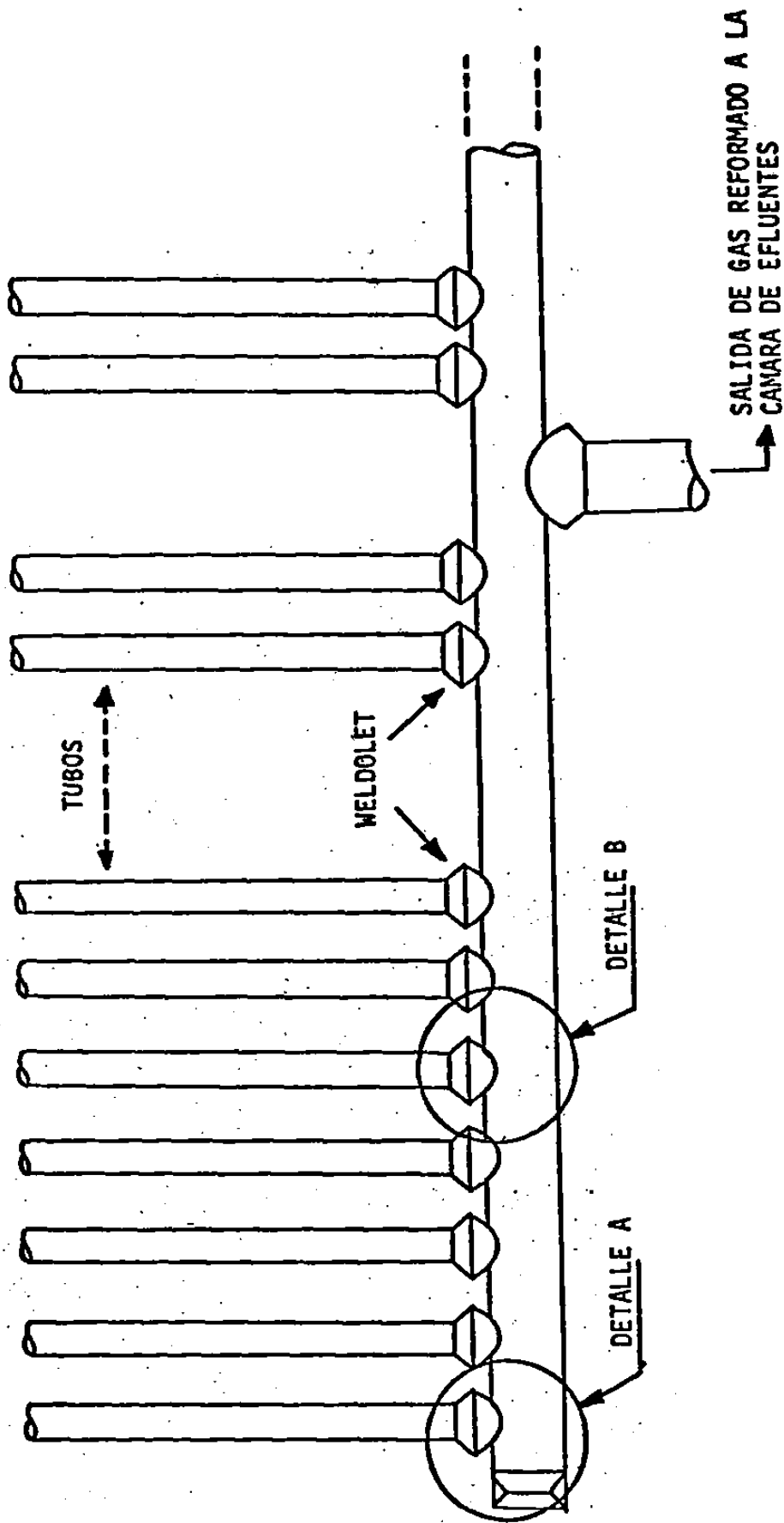
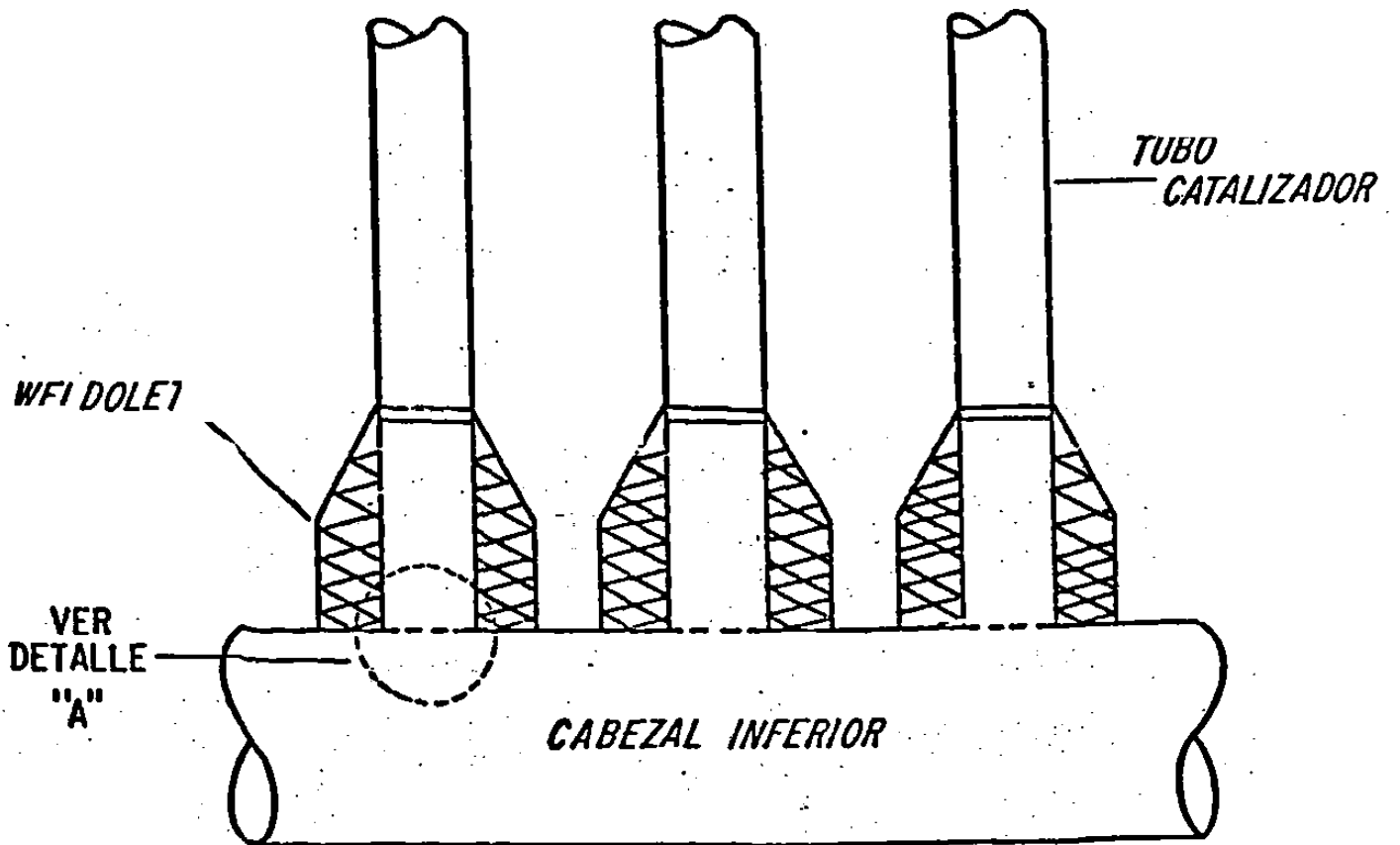
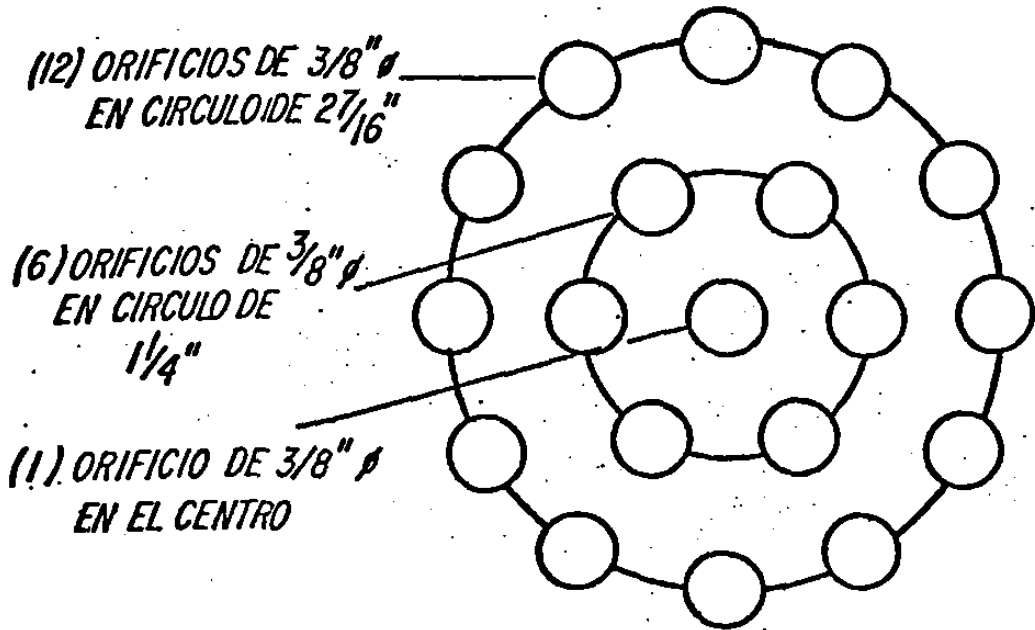
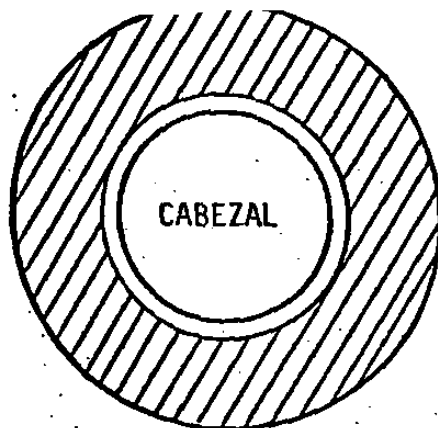


FIG: 7

DETALLE "A"



SECCION TRANSVERSAL CABEZAL INFERIOR



DETALLE "A"

CABEZAL INFERIOR (TERMINALES)

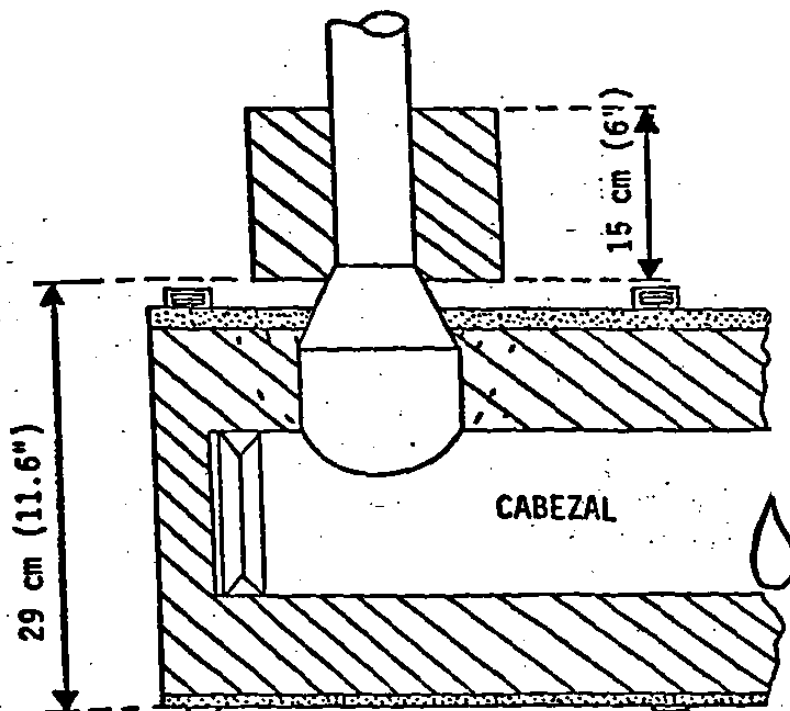


FIG. 9

AISLAMIENTO CABEZAL INFERIOR

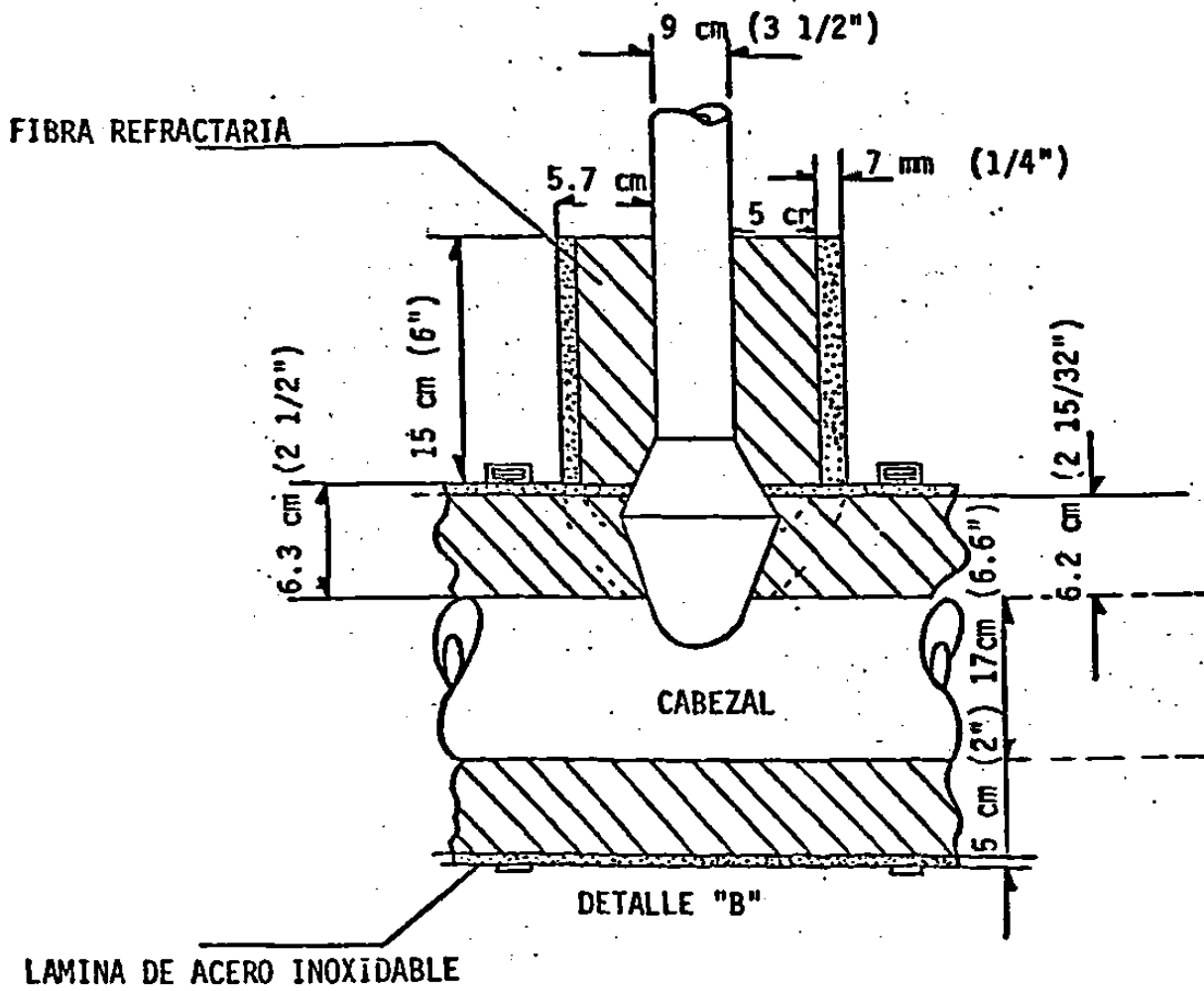


FIG. 10

CABEZAL INFERIOR DE TUBOS CATALIZADORES

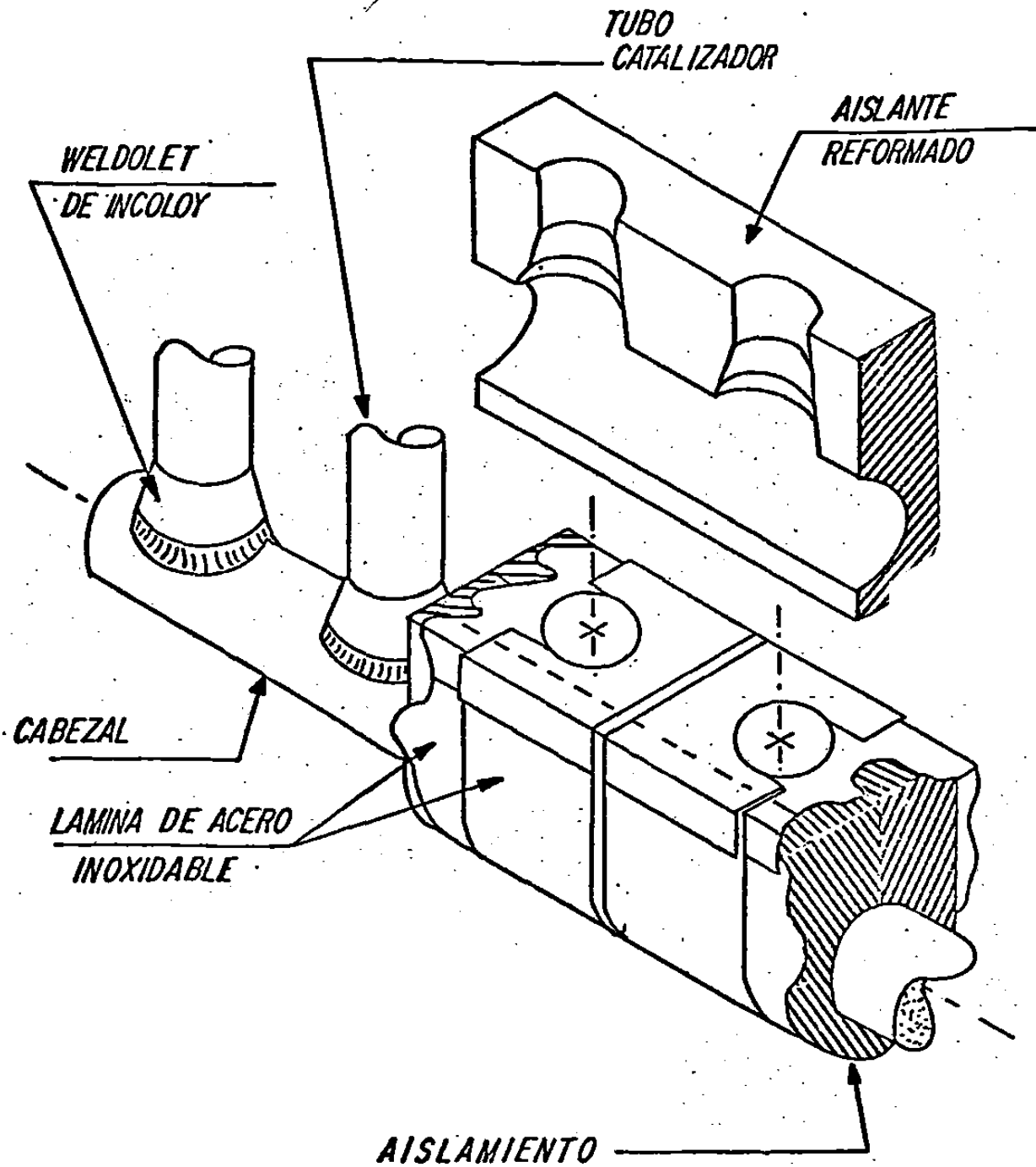


FIG. 11

Catalizador

El catalizador que se encuentra dentro de cada uno de los tubos puede ser obtenido en forma de anillos de $3/8'' \times 5/8'' \times 3/16''$, $5/8'' \times 5/8'' \times 3/16''$, $3/4'' \times 3/4'' \times 3/16''$ y $1/2'' \times 3/4'' \times 3/16''$. Este catalizador es de óxido de níquel sobre un soporte refractario de calcio y aluminio.

Este tipo de catalizador promueve la reacción entre vapor de agua e hidrocarburos de bajo peso molecular tales como gas natural, gases de refinería, gas L.P. o dióxido de carbono a temperaturas por encima de 530°C .

El catalizador cuando es puesto en uso es rápidamente reducido el óxido de níquel a níquel elemental, el catalizador no es pirofórico y puede ser sujeto a tratamiento variado durante un arranque inicial sin temor de afectar su actividad o propiedades físicas. No soporta cambios bruscos de temperatura que produzcan choques térmicos pero puede trabajar a temperaturas de 1300°C y a cambios de operación de un rango máximo de $92^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ (ésto recomendado por el fabricante).

La actividad del catalizador se ve disminuida por la presencia de sulfuros en la corriente de gas natural alimentado al punto de mezcla, pero al removerlos la actividad del catalizador retorna.

El comportamiento de catalizadores de este tipo está estrechamente relacionado con el equipo en que son usados. El rendimiento o velocidad de espacio en reactores tubulares está muy relacionado con el diámetro de los tubos y la temperatura de pared de los mismos, ésto es a la cantidad de calor que puede ser transferida en la zona de radiación.

La velocidad de espacio o especial se refiere a las unidades de volumen de hidrógeno producido por unidad de volumen del catalizador asumiendo reacción completa del hidrocarburo con vapor para obtener gases reductores.

Datos referentes al catalizador:

1) Composición química:

Ni = 12 ± 2.0%

Al₂O₃ = 80 a 86%

CaO = 0.1%

MgO = 1.5%

2) Propiedades físicas:

Densidad de masa = 75 ± 2 lb/ft³

Esfuerzo a la compresión = 90 lbs.

Area superficial = 5 a 15 m²/gr.m.

Volumen del poro = 0.2 a 0.3 c.³/gr.m.

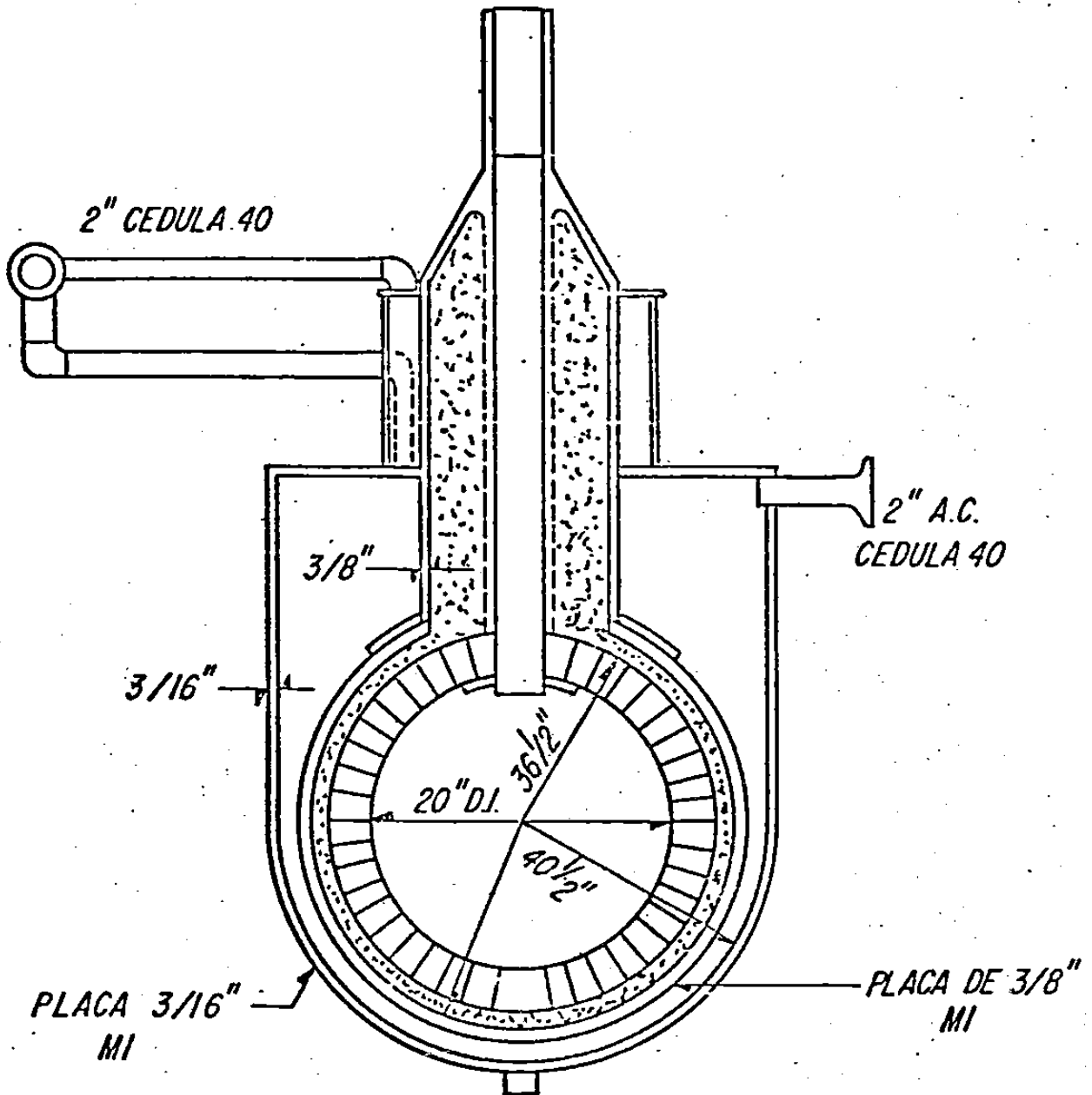
3) Factores que afectan la actividad del catalizador:

- Contenido de azufre en el gas natural.
- Número de paros y arranques del reformador.
- Contenido de hidrocarburos pesados.

Cámara de Efluentes

Este es el nombre que se le dá al colector general de los gases reductores producidos en el reformador, se encuentra fuera de la caja de la zona de radiación y en su parte inferior. Está conectada a cada uno de los cabezales inferiores de los tubos catalizadores. (Figs. 12 y 13.)

CAMARA DE EFLUENTES
CORTE TRANSVERSAL



MI = ACERO AL CARBON ASME SA 285 - GRC,

FIG. 12

CAMARA DE EFLUENTES

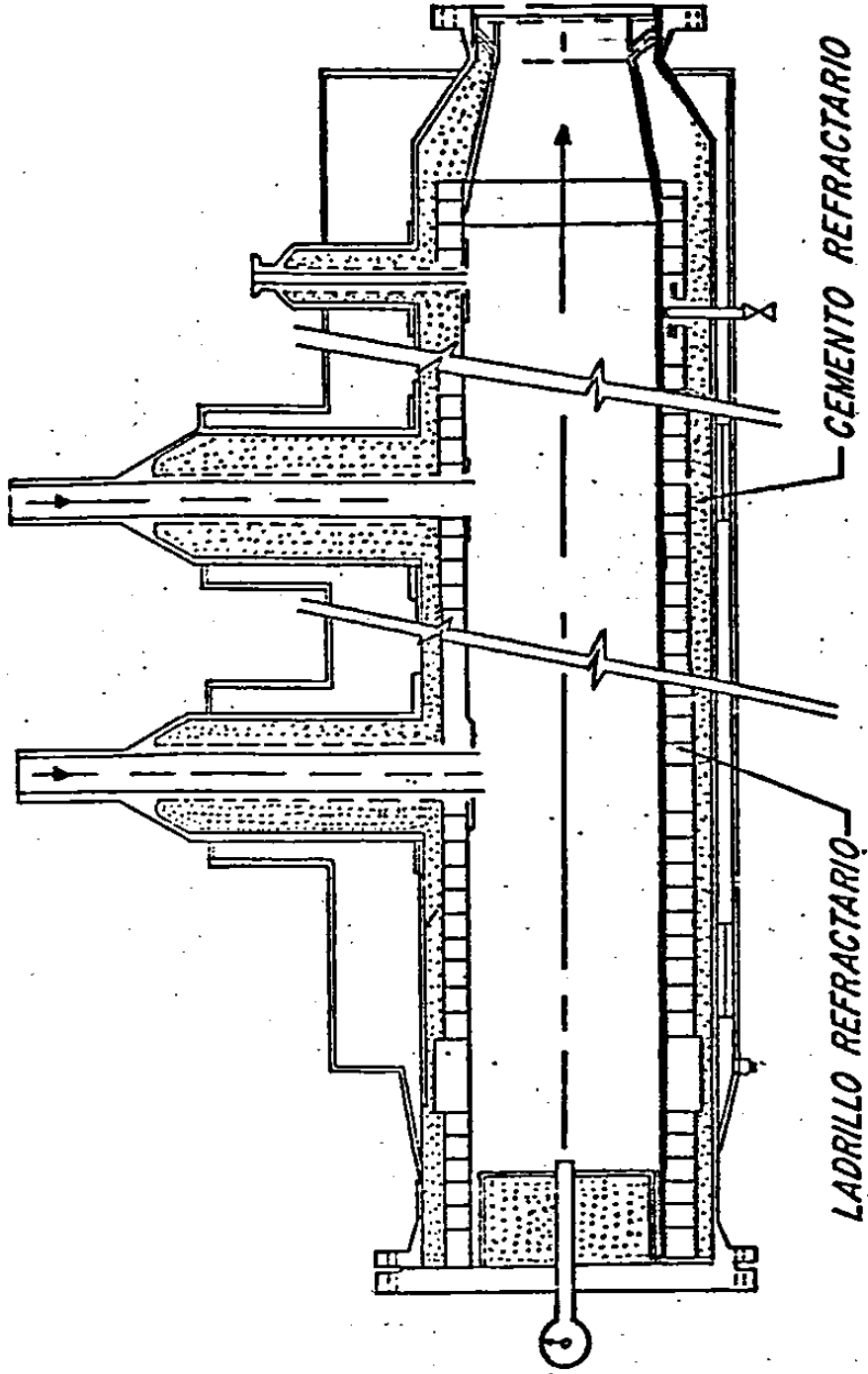


FIG. 13

La cámara de efluentes está revestida en su interior de concreto aislante y ladrillo refractario, y en el exterior está envuelta en una camisa por la que circula agua para su enfriamiento. Está conectada a un cambiador de calor por uno de sus extremos y tiene una brida ciega por el otro extremo.

La temperatura del gas reductor a la salida de la cámara de efluentes depende del diseño o tipo de reformador.

b) Zona de Convección.

Tiene por objeto aprovechar el calor residual de los gases de combustión del reformador y de la caldera auxiliar. Es de placas de acero, de forma rectangular y revestida de concreto aislante; en ella se encuentran alojados una serie de paquetes de tubos para diferentes funciones y que pueden estar colocados en forma ascendente (según el diseño o tipo de reformador) de la siguiente manera (Fig. 14):

- 1) Precalentador de la mezcla.
- 2) Sobrecalentador de vapor.
- 3) Caldera principal.
- 4) Precalentador de agua.
- 5) Abanico para el tiro de gases.
- 6) Chimenea.

c) Caldera Auxiliar.

Tiene como función producir vapor a partir de agua tratada que viene del domo (envolvente cilíndrico de acero cuya función es almacenar agua y vapor, es decir; es el punto de partida del vapor a la planta y agua tratada para la caldera auxiliar, caldera principal y cambiador de calor posterior a la cámara de efluentes).

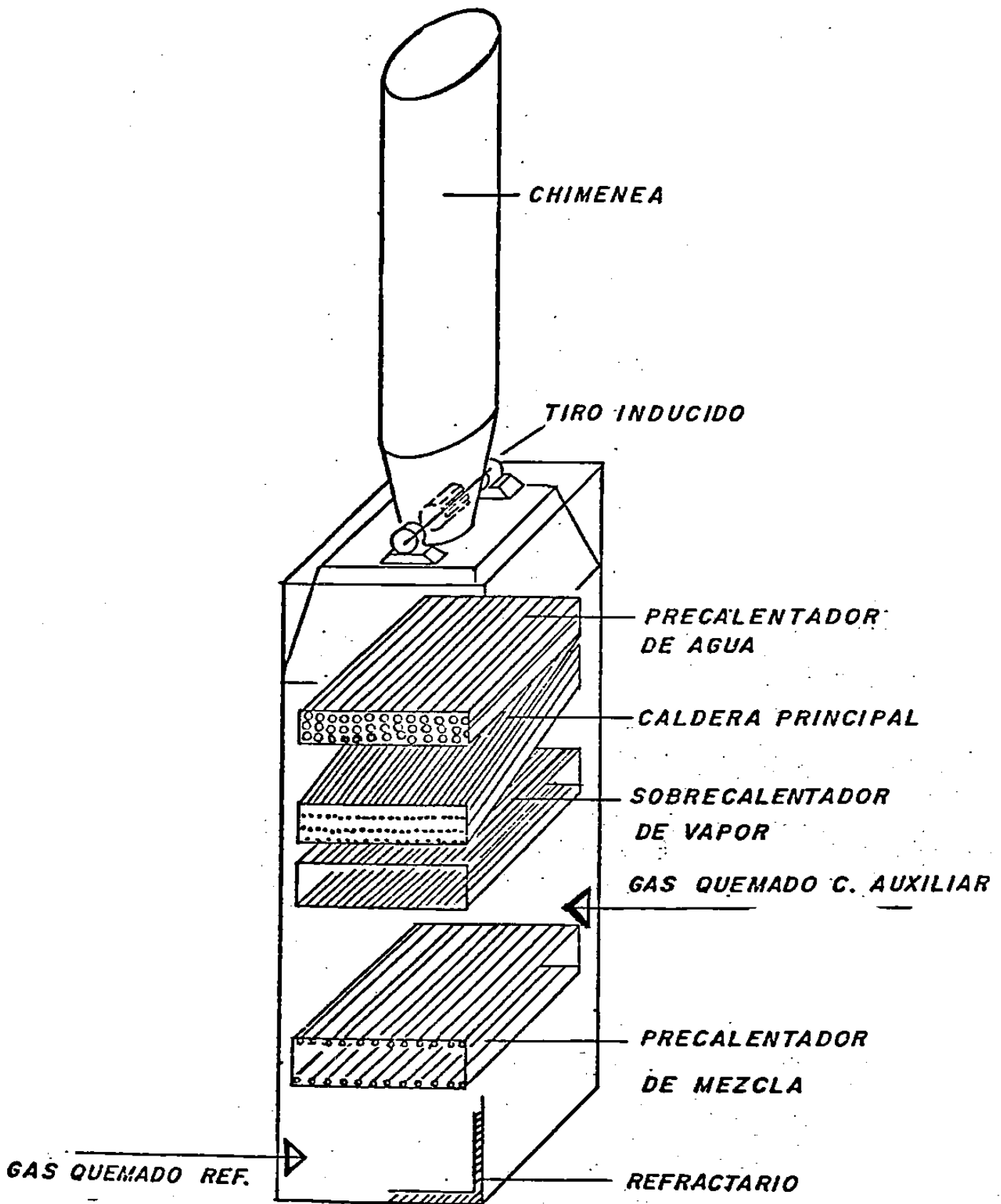


FIG. 14

La caldera auxiliar está formada de paredes a base de placas de acero y revestidas interiormente de ladrillo refractario. Tiene una serie de quemadores colocados en forma horizontal para mantener una temperatura promedio de 650°C. (Fig. 2.)

En muchos tipos de reformadores la caldera auxiliar no existe como una sección independiente en el reformador, sino que ésta viene ocupando un lugar determinado en la zona de convección (por lo general esto ocurre en reformadores de muy alta producción de gases reductores).

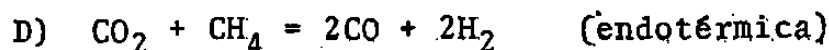
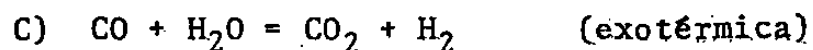
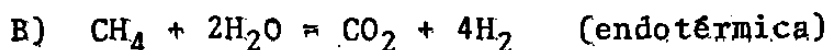
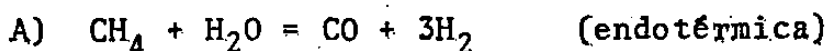
Cambiador de Calor.

El cambiador de calor del reformador es la primera etapa de enfriamiento del gas reductor. Este enfriamiento se efectúa por el intercambio de calor entre los flujos de gas reductor y agua. La alimentación de agua al cambiador de calor es por gravedad y viene del domo almacén localizado en la parte más alta del reformador. (Fig. 2.)

Este cambiador de calor se comporta a su vez como un generador de vapor, esto debido a que el agua utilizada para enfriar el gas reductor es regresada al domo y es pasado a través de un sobrecalentador localizado en la zona de convección para hacerlo vapor recalentado y alimentarlo en seguida a equipos y al punto de mezcla.

ESTEQUIOMETRIA

Cualquier par de las siguientes cuatro reacciones reversibles se tomarán en cuenta para la estequiometría en la reformación vapor-metano:



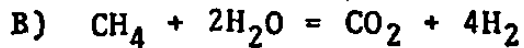
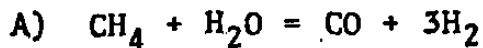
El calor neto de reacción puede ser calculado por la propia aplicación de cualquier par:

Las reacciones A y C son comunmente empleadas para saber lo que ocurre. Akers y Camp³ concluyeron que las reacciones A y B deben ser el actual mecanismo cinético. Moe y Gerhard² contendieron que las reacciones B y D deben ser el mecanismo cinético actual. Mientras la elección de ecuaciones es importante cuando tratamos con relaciones cinéticas, cualquier par de las -- ecuaciones dadas pueden ser seleccionadas, cuando tratamos con relaciones de equilibrio.

Ahora, si nosotros dejamos ser a "X" igual a la fracción de moles de metano convertida, entonces las siguientes ecuaciones dan el número de moles de cada componente presente en la mezcla de reacción por mol de metano alimentado.

Caso 1.

Tomando en cuenta las reacciones A y B, tenemos:



X = Fracción de moles de metano convertidos en "A"

Y = Fracción de moles de CO₂ producidos en "B"

$$(\text{CH}_4) = (\text{CH}_4)_0 - X - (\text{CO}_2)$$

$$(\text{H}_2\text{O}) = S/C - X - 2(\text{CO}_2)$$

$$(\text{CO}_2) = (\text{CO}_2)$$

$$(\text{H}_2) = (\text{H}_2)_0 + 3X + 4(\text{CO}_2)$$

$$(\text{CO}) = X$$

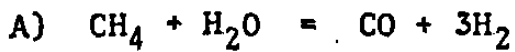
$$(\text{N}_2) = (\text{N}_2)_0$$

$$S = (\text{CH}_4)_0 + (\text{H}_2)_0 + (\text{N}_2)_0 + S/C + 2X + 2(\text{CO}_2)$$

$$S = k_1 + 2X + 2(\text{CO}_2) \quad (1)$$

Caso 2.

Tomando en cuenta las reacciones A y C, tenemos:



X = Fracción de moles de metano convertidos en "A".

Y = Fracción de moles de dióxido de carbono producidos en "C"

$$(\text{CH}_4) = (\text{CH}_4)_0 - X$$

$$(\text{H}_2\text{O}) = S/C - X - (\text{CO}_2)$$

$$(\text{H}_2) = (\text{H}_2)_0 + 3X + (\text{CO}_2)$$

$$(\text{CO}) = X - (\text{CO}_2)$$

$$(\text{N}_2) = (\text{N}_2)_0$$

$$(\text{CO}_2) = (\text{CO}_2)$$

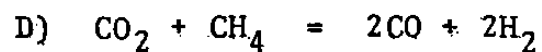
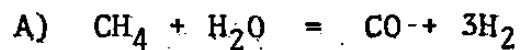
$$S = (\text{CH}_4)_0 + (\text{H}_2)_0 + (\text{N}_2)_0 + S/C + 2X$$

$$S = k_1 + 2X$$

(2)

Caso 3.

Tomando en cuenta las reacciones A y D, tenemos



X = Fracción de moles de metano convertidos en "A"

Y = Fracción de moles de CO producidos en "D"

$$(CH_4) = (CH_4)_0 - X - 0.5Y$$

$$(H_2O) = S/C - X$$

$$(H_2) = (H_2)_0 + 3X + Y$$

$$(CO) = X + Y$$

$$(CO_2) = (CO_2)_0 - 0.5Y$$

$$(N_2) = (N_2)_0$$

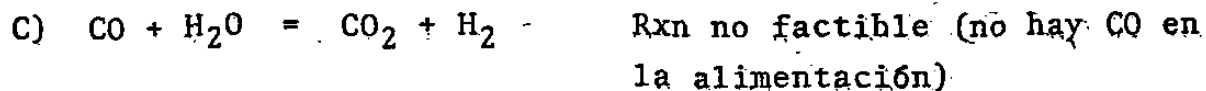
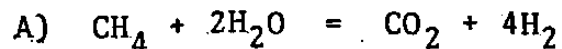
$$S = (CH_4)_0 + (H_2)_0 + (CO_2)_0 + S/C + 2X + Y + (N_2)_0$$

ahora, como la rxn "D" no es factible debido a que $(CO_2)_0 = 0$, entonces:

$$S = k_1 + 2X \quad (3)$$

Caso 4.

Tomando en cuenta a las reacciones "B" y "C", tenemos:



X = Fracción de moles de metano convertido en "B".

Y = Fracción de moles de dióxido de carbono producidos en "C"

$$(CH_4) = (CH_4)_0 - X$$

$$(H_2O) = S/C - 2X - Y$$

$$(H_2) = (H_2)_0 + 4X + Y$$

$$(CO_2) = X + Y$$

$$(CO) = (CO)_0 - Y$$

$$(N_2) = (N_2)_0$$

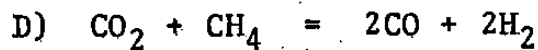
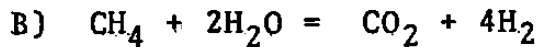
$$S = (CH_4)_0 + (H_2)_0 + (CO)_0 + (N_2)_0 + S/C + 2X$$

ahora, como la rxn "C" no es factible debido a que $(CO)_0 = 0$,
entonces:

$$S = k_1 + 2X \quad (4)$$

Caso 5.

Tomando en cuenta a las reacciones "B" y "D", tenemos:



X = Fracción de moles de metano convertidos en "B"

Y = Fracción de moles de CO_2 convertidos en "D"

$$(CH_4) = (CH_4)_0 - X - Y$$

$$(H_2O) = S/C - 2X$$

$$(H_2) = (H_2)_0 + 4X + 2Y$$

$$(CO_2) = X - Y$$

$$(CO) = 2Y$$

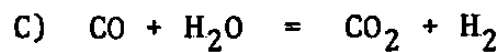
$$(N_2) = (N_2)_0$$

$$S = (CH_4)_0 + (H_2)_0 + (N_2)_0 + S/C + 2X + 2Y$$

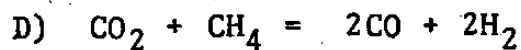
$$S = k_1 + 2X + 2Y \quad (5)$$

Caso 6.

Tomando en cuenta las reacciones "C" y "D" tenemos:



ambas reacciones no son factibles debido a falta de CO y CO₂ en la alimentación



X = Fracción de moles de CH₄ convertidos en "D"

Y = Fracción de moles de CO convertidos en "C"

$$(CH_4) = (CH_4)_0 - X$$

$$(H_2O) = S/C - Y$$

$$(H_2) = (H_2)_0 + 2X + Y$$

$$(CO_2) = Y - X$$

$$(CO) = 2X - Y$$

$$(N_2) = (N_2)_0$$

$$S = (CH_4)_0 + (H_2)_0 + (N_2)_0 + S/C + 2X$$

$$S = k_1 + 2X \quad (6)$$

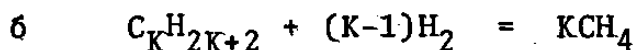
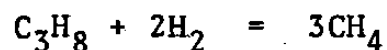
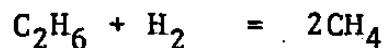
Para el desarrollo de este modelo se tomará en cuenta el caso no. 2 en el cual el término conteniendo a "X" toma en cuenta la presencia de H₂, CO y CO₂ formados.

Como la base de este modelo es por mol de metano alimentado (CH₄)₀ es 1. El término S/C es la relación o razón vapor-carbón en la alimentación, o moles iniciales de vapor por mol de metano. (H₂)₀ son los moles iniciales de hidrógeno ajustados por la siguiente ecuación:

$$(H_2)_0 = (H_2)'_0 - (H_2)'' \quad (7)$$

donde (H₂)'₀ son los moles de hidrógeno producidos a las condiciones de presión y temperatura del precalentador en la sección de convección del reformador y (H₂)'' representa a la cantidad de moles de hidrógeno consumidos durante el craqueo de hidrocarburos pesados, lo cual es asumido que ocurre exactamente a la entrada de los tubos del reformador.

Los moles de hidrógeno iniciales pueden ser negativos, lo cual no presenta un problema computacional y son encontrados tomando en cuenta la estequiometría del llamado "hydrocracking":



$$\begin{aligned} \text{°°° } (H_2)^{\text{°}} &= \sum_{\text{todas}} (K - 1) R_k \\ &K > 1 \end{aligned} \quad (8)$$

Las reacciones de craqueo son exotérmicas y es tomada en cuenta la elevación de la temperatura a la entrada

$$N_{CH_4}^{\circ} = n_{CH_4} + \alpha \quad (9)$$

$N_{CH_4}^{\circ}$ = Flujo molar de CH_4 total inicial a la entrada de los tubos del reformador.

$n_{CH_4}^{\circ}$ = Flujo molar de CH_4 inicial sin tomar en cuenta los moles producidos por las reacciones de craqueo.

α = Flujo molar de CH_4 producido por las reacciones de craqueo.

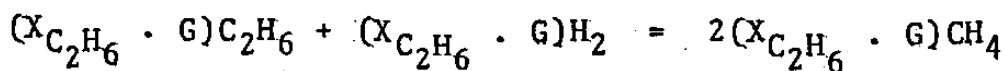
Para el presente caso se conoce el valor de "G" en $\frac{\text{lb mol to}}{\text{hr.}}$ mediante el cual podremos conocer los moles de hidrocarburos pesados.

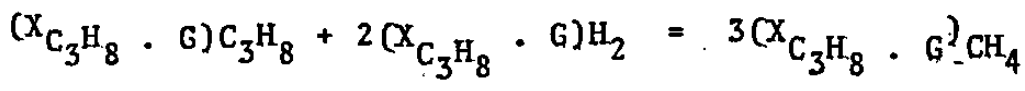
$$X_{C_2H_6} \cdot G = \frac{\text{1b mol de } C_2H_6}{\text{hr.}}$$

$$X_{C_3H_8} \cdot G = \frac{\text{1b mol de } C_3H_8}{\text{hr.}}$$

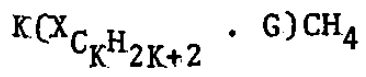
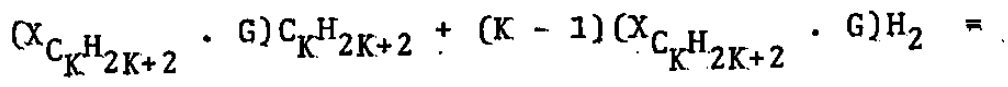
$$X_{C_4H_{10}} \cdot G = \frac{\text{1b mol de } C_4H_{10}}{\text{hr.}}$$

ahora, mediante la estequiometría de craqueo tenemos:





⋮



de lo cual se concluye que:

$$(H_2) = \sum_{\substack{\text{toda} \\ K > 1}} (K - 1) (X_{C_KH_{2K+2}} \cdot G)$$

$$\alpha = \sum_{\substack{\text{toda} \\ K > 1}} (K) (X_{C_KH_{2K+2}} \cdot G)$$

$$N_{CH_4}^o = n_{CH_4}^o + \sum_{\substack{\text{toda} \\ K > 1}} (K) (X_{C_KH_{2K+2}} \cdot G) \quad (10)$$

CRACKING DE HIDROCARBUROS

El flujo de gas natural alimentado al reformador contiene una mezcla de hidrocarburos más pesados que el metano.

La mezcla de gases de alimentación es generalmente precalentada dentro del rango de temperatura de 675°F a 1000°F. El mecanismo asumido en este desarrollo, el cual toma en cuenta la desaparición de hidrocarburos pesados, es el siguiente:

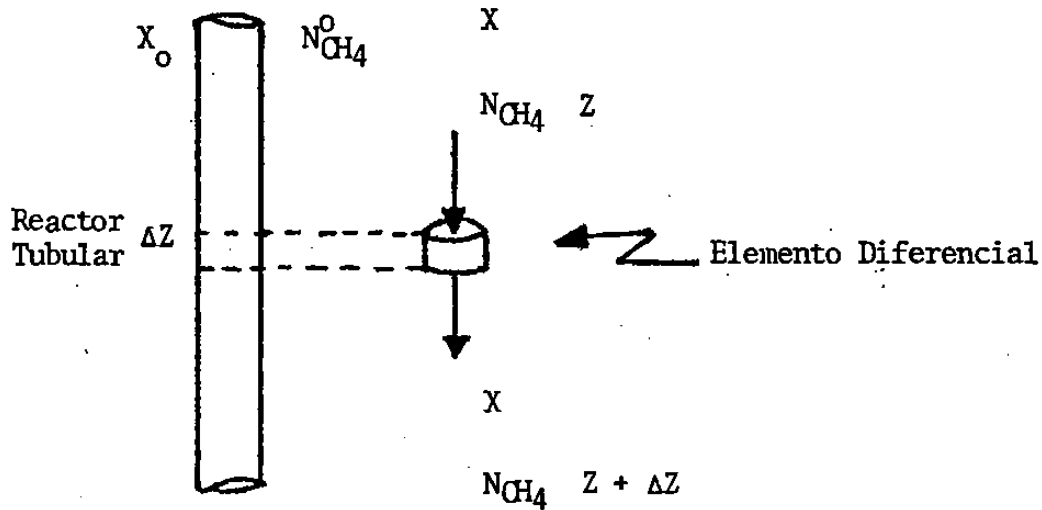
1. El hidrógeno comienza a formarse inmediatamente a partir de la reacción de metano con vapor de agua.
2. Los hidrocarburos más pesados que el metano sufren un craqueo para formar metano.
3. Una simplificación adicional asumida es que el craqueo de hidrocarburos pesados toma lugar instantáneamente en la entrada de los tubos del reformador.
4. Debido a que es asumido el "hydrocracking" de hidrocarburos pesados a metano, este metano formado más el metano originalmente en la alimentación es llamado para efectos de este trabajo "metano equivalente de la alimentación" y se calcula como sigue,

alimentación: n_1 moles de CH_4 por hora
 n_2 moles de C_2H_6 por hora
 n_3 moles de C_3H_8 por hora
.
.
.
 n_K moles de $\text{C}_K\text{H}_{2K+2}$ por hora

$$\text{CH}_4 \text{ equivalente} = \frac{\sum K \eta_K}{\text{toda } K} \quad (11)$$

BALANCE DE MATERIA

Con el propósito de aplicar las relaciones estequiométricas obtenidas anteriormente, debemos encontrar la fracción de moles de metano convertidos "X" y los moles de dióxido de carbono CO₂ en cualquier punto del tubo del reformador.



Partiendo de la ecuación puntual de masa:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{N}_i = R_i \quad (12)$$

$$\underline{N}_i = C_i \underline{v}_i \text{ flujo molar relativo a coordenadas estacionarias} \quad (13)$$

$$\underline{J}_i = C_i (\underline{v}_i - \underline{v}) \text{ flujo molar relativo a una velocidad promedio} \quad (14)$$

$$C_i \underline{v}_i = \underline{J}_i + C_i \underline{v} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \underline{N}_i &= \underline{J}_i + \underline{C}_i \underline{v} & \underline{J}_i &= \text{flujo difusivo} & (16) \\ & & \underline{C}_i \underline{v} &= \text{flujo convectivo} \end{aligned}$$

Flujo difusivo.

Por un lado hay que considerar a ciertas partículas del fluido que pueden alcanzar a otras, por otro lado hay que considerar a las partículas que -- --den atrasar.

Flujo convectivo.

Todas las partículas del fluido se mueven en una sola dirección (X, Y, Z ó θ) pero como un conjunto, también se le llama "Bulk flow".

Ahora, de la ley de Fick:

$$\underline{J}_i = -D \underline{\nabla} \cdot \underline{C}_i \quad (17)$$

$$\underline{N}_i = \underline{C}_i \underline{v} - D \underline{\nabla} \cdot \underline{C}_i \quad (18)$$

regresando a la ecuación puntual de masa tenemos:

$$\frac{\partial \underline{C}_i}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = R_i$$

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = \underline{\nabla} \cdot (\underline{C}_i \underline{v}) - \underline{\nabla} \cdot (D \underline{\nabla} \underline{C}_i) \quad (19)$$

$$\frac{\partial \underline{C}_i}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\underline{C}_i \underline{v}) - \underline{\nabla} \cdot (D \underline{\nabla} \underline{C}_i) = R_i \quad (20)$$

en coordenadas cilíndricas:

$$\underline{\nabla} \cdot (\underline{C}_i \underline{v}) = \frac{\partial}{\partial r} (C_i v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (C_i v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (C_i v_z) \quad (21)$$

de la ley de Fick:

$$J_i = -D \nabla C_i$$

y usando el término ∇J_i en coordenadas cilíndricas:

$$\nabla J_i = \nabla \cdot (-D \nabla C_i) \quad (22)$$

y $D \neq f(\text{posición})$

$$\nabla J_i = -D \nabla^2 C_i \quad (23)$$

$$-\nabla J_i = -D r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - D_Z \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} - D_\theta \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} \quad (24)$$

$$\circ \circ \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (C_i v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (C_i v_\theta) + \frac{\partial}{\partial Z} (C_i v_Z) \quad (25)$$

$$- \frac{D r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{D_\theta}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} - D_Z \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} = R_c + R_a$$

Ecuación general de balance de materia.

Consideraciones:

1. Considerando un fluido incompresible de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \underline{v} + \underline{v} \cdot \nabla \rho = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0, \quad \rho = \text{cte}, \quad \nabla \cdot \underline{v} = 0$$

$$\nabla \cdot (C_i \underline{v}) = C_i \nabla \cdot \underline{v} + \underline{v} \cdot \nabla C_i$$

$$\nabla \cdot (C_i \underline{v}) = \underline{v} \cdot \nabla C_i$$

2. Considerar válida la ley de Fick:

$$J_i = -D \nabla \cdot C_i$$

3. Nulos componentes en θ .

4. Se asume nula velocidad en la dirección "r"; $v_r = 0$.

5. Estado estable.

6. No hay reacción heterogénea.

7. Analizando el término de dispersión radial (para verificar si es comparativamente despreciable en relación al flujo convectivo).

Existe una relación de la forma:

$$\frac{D_r}{D} \approx \alpha Pe_{,m}$$

D_r = Difusividad radial

D = Difusividad molecular

donde toma los siguientes valores:

$$\frac{1}{60} \leq \alpha \leq \frac{1}{3}$$

$Pe_{,m}$ = número de peclét molecular

con este rango dado de "α" podemos estimar el valor máximo de la dispersión radial.

ahora, empleando órdenes de magnitud tenemos:

$$\frac{Dr}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial C}{\partial r}) = 0 \quad \frac{DrC}{Ro^2}$$

empleando $\epsilon =$ fracción de espacio hueco y asumiendo que

$$Dr = \frac{1}{3} D Pe, m.$$

$$v_z \frac{\partial C}{\partial Z} = \text{flujo convectivo}$$

$$v_z \frac{\partial C}{\partial Z} = 0 \quad \left(\frac{C}{L}\right)$$

$$\frac{Dr}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial C}{\partial r}) \leq \frac{\frac{1}{3} D Pe, m C}{Ro^2}$$

Comparando con el flujo convectivo

$$\epsilon \frac{Dr}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial C}{\partial r}) \leq \frac{1}{3} \frac{D Pe, m C \epsilon}{Ro^2}$$

$$\epsilon v_z \frac{\partial C}{\partial Z} \quad \epsilon v_z \frac{C}{L}$$

$$Pe_m = \frac{v_z dp}{D}$$

$dp =$ diámetro de partícula

$$\epsilon \frac{Dr}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial C}{\partial r}) \leq \frac{1}{3} \frac{D Pe, m C \epsilon}{Ro^2}$$

$$\epsilon v_z \frac{\partial C}{\partial Z} \quad \epsilon \frac{D Pe, m C}{dp L}$$

$$\frac{\epsilon \frac{Dr}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial C}{\partial r})}{\epsilon v_z \frac{\partial C}{\partial z}} \leq \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{L}{Ro}\right) \left(\frac{dp}{Ro}\right) \quad (26)$$

cuando ésto se asume existe dispersión radial nula con respecto al flujo convectivo.

El término que me define dispersión radial despreciablees el de (Ro/dp) cuyo valor debe oscilar entre 2 y 4.

°. cuando $2 \leq \left(\frac{Ro}{dp}\right) \leq 4$ se asegura dispersión (27)

radial nula.

8. Analizando el término de dispersión axial (para verificar si es comparativamente despreciable en relación al flujo convectivo).

$$D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \ll v_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (28)$$

empleando órdenes de magnitud:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \left(\frac{C}{L}\right)$$

ésto se lee, la $\frac{\partial C}{\partial z}$ es de un orden de magnitud de $\left(\frac{C}{L}\right)$.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \left(\frac{C}{L^2}\right)$$

$$D_z \frac{C}{L^2} \ll v_z \frac{C}{L}$$

$$\frac{D_z}{v_z L} \ll 1$$

dado que $Pe, a = \frac{v_z L}{D_z} =$ número de pecllet axial (29)

o sea, $\frac{1}{Pe, a} \ll 1$

ó $Pe, a \gg 1$ condición necesaria para dispersión axial nula. (30)

Nota: Para $Re = 30$ el Pe, a toma valores casi constantes ($Pe = Re \cdot sh$), pero ésto no necesariamente me dice que el término de dispersión axial sea despreciable. Para estos casos hay que considerar otras variables medibles.

En términos de parámetros medibles:

$Pe, a \gg 1$

$$\frac{v_z L}{D_z} \gg 1$$

multiplicando y dividiendo por D (difusividad molecular)

$$\frac{v_z L}{D_z} \cdot \frac{D}{D} \gg 1$$

multiplicando y dividiendo por dp (diámetro de partícula)

$$\frac{v_z L}{D_z} \cdot \frac{D}{D} \cdot \frac{dp}{dp} \gg 1$$

arreglando tenemos:

$$\frac{v_z}{D} \cdot \frac{dp}{D_z} \cdot \frac{L}{dp} \gg 1 \quad \text{caso de lecho empacado}$$

$Pe_m = \text{no. de peplet molecular} = \frac{u_z dp}{D}$ 6 defi-

nido mejor $Pe_m = \frac{u_z dp \epsilon}{D (1-\epsilon)}$

$$(Pe_m) \left(\frac{D}{D_z} \right) \left(\frac{L}{dp} \right) \gg 1 \quad (31)$$

de esta ecuación, el término que me dará una relación mayor que la unidad es el de (L/dp)

$$\left(\frac{L}{dp} \right) \gg 1 \quad (32)$$

condición necesaria para la dispersión axial nula cuando $Pe \gtrsim 10$

Por lo tanto, nuestra ecuación general del balance de materia nos queda de la siguiente forma:

$$u_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = -R_c \quad C = C_o - C_o X \quad (33)$$

$$-dC = +C_o dx$$

$$u_z C_o \frac{dx_i}{dz} = R_c \quad (34)$$

$$u_z C_o = \text{flujo convectivo} (=) \frac{1b \text{ mol}}{hr \text{ ft}^2} \quad (35)$$

$$u_z C_o = \frac{(N_{CH_4})_I}{A_{in}} (=) \frac{1b \text{ mol}}{hr \text{ ft}^2} \quad (36)$$

$$\frac{(N_{CH_4})_I}{A_{in}} \frac{dx_i}{dz} = R_c \quad (37)$$

$$\frac{dx_{CH_4}}{dz} = \frac{(-r_{CH_4}) \cdot A_{in}}{(N_{CH_4})_I} \quad (38)$$

Si consideramos que el término de dispersión axial no es despreciable, la ecuación general del balance de materia se reduce a la siguiente expresión:

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = -R_c \quad (39)$$

$$-v_z C_o \frac{dX_i}{dz} + D_z C_o \frac{d^2 X_i}{dz^2} = -R_c$$

$$v_z C_o \frac{dX_i}{dz} - C_o D_z \frac{d^2 X_i}{dz^2} = R_c \quad (40)$$

$$v_z C_o = \text{flujo convectivo} = \frac{1 \text{ b mol}}{\text{hr. ft}^2}$$

$$v_z C_o = \frac{(N_{\text{CH}_4})_I}{A_{in}} = \frac{1 \text{ b mol}}{\text{hr. ft}^2}$$

$$\frac{(N_{\text{CH}_4})_I}{A_{in}} \frac{dX_i}{dz} - \frac{P_o Y_{i0}}{RT_o} D_z \frac{d^2 X_i}{dz^2} = R_c \quad (41)$$

$$-\frac{P_o Y_{i0}}{RT_o} D_{i-M} \frac{d^2 X_i}{dz^2} + \frac{(N_{\text{CH}_4})_I}{A_{in}} \frac{dX_i}{dz} = R_c$$

$$-\frac{P_o (Y_{\text{CH}_4})_0}{RT_o} D_{\text{CH}_4-M} \frac{d^2 X_{\text{CH}_4}}{dz^2} + \frac{(N_{\text{CH}_4})_I}{A_{in}} \frac{dX_{\text{CH}_4}}{dz} = (-r_{\text{CH}_4}) \quad (42)$$

Condiciones de borde:

$$1) \quad X_{\text{CH}_4} = 0 \quad \text{a} \quad Z = 0$$

$$2) \quad \frac{dX_{\text{CH}_4}}{dz} = 0 \quad \text{a} \quad Z = L$$

BALANCE DE ENERGIA

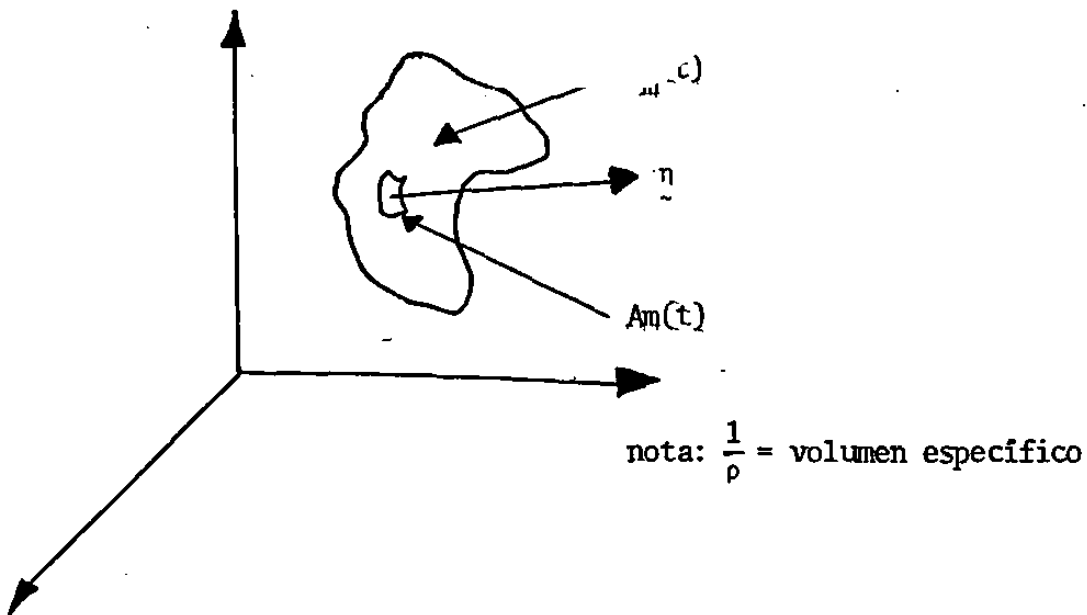
Teorema:

La velocidad del cambio de la energía interna y cinética de un cuerpo es igual a la velocidad a la cual un trabajo es hecho sobre el cuerpo por fuerzas superficiales y fuerzas gravitacionales más la velocidad a la cual se transmite energía al cuerpo.

cambio de energía interna y cinética = cambio de trabajo por fuerzas superficiales actuando en el cuerpo

+ cambio de trabajo por fuerzas gravitacionales actuando en el cuerpo + cambio de transmisión de energía interna al cuerpo

+ cambio de absorción de energía química/electromagnética por el cuerpo



$$\frac{D}{Dt} \int_{v_m(t)} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) dv = \int_{A_m(t)} \underline{T} \cdot \underline{v} \cdot \underline{n} dA + \int_{v_m(t)} \rho \underline{g} \cdot \underline{v} dv - \int_{A_m(t)} \underline{q} \cdot \underline{n} dA + \int_{v_m(t)} \phi dv \quad (43)$$

Aplicando la forma especial del teorema de transporte de Reynolds:

$$\frac{D}{Dt} \int_{v_m(t)} \rho S dv = \int_{v_m(t)} \rho \frac{DS}{Dt} dv \quad (44)$$

$$\frac{D}{Dt} \int_{v_m(t)} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) dv = \int_{v_m(t)} \rho \frac{D}{Dt} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) dv \quad (45)$$

y el teorema de la divergencia:

$$\int_{A_m(t)} \underline{T} \cdot \underline{v} \cdot \underline{n} dA = \int_{v_m(t)} \underline{\nabla} \cdot \underline{T} \cdot \underline{v} dv \quad (46)$$

$$\int_{A_m(t)} \underline{q} \cdot \underline{n} dA = \int_{v_m(t)} \underline{\nabla} \cdot \underline{q} dv \quad (47)$$

volviendo a la ecuación general del balance tenemos:

$$\int_{v_m(t)} \left(\rho \frac{D}{Dt} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) - \underline{\nabla} \cdot \underline{T} \cdot \underline{v} - \rho \underline{g} \cdot \underline{v} + \underline{\nabla} \cdot \underline{q} - \phi \right) dv = 0 \quad (48)$$

Para un volumen muy pequeño, el integrando es igual a cero:

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) = -\nabla \cdot \underline{q} + \nabla \cdot \underline{T} \cdot \underline{v} + \rho \underline{g} \cdot \underline{v} + \phi \quad (49)$$

Ecuación de energía total

De la ecuación de momento:

$$\rho \frac{D\underline{v}}{Dt} = \rho \underline{g} + \nabla \cdot \underline{T} \quad (50)$$

Haciendo el producto punto con \underline{v} :

$$\rho \underline{v} \cdot \frac{D\underline{v}}{Dt} = \rho \underline{v} \cdot \underline{g} + \underline{v} \cdot \nabla \cdot \underline{T} \quad (51)$$

Puede demostrarse que:

$$\rho \underline{v} \cdot \frac{D\underline{v}}{Dt} = \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) \quad (52)$$

$$\underline{v} \cdot \nabla \cdot \underline{T} = \underline{v} \cdot \nabla \cdot \underline{T} + \nabla \underline{v} : \underline{T} \quad (53)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) = \rho \underline{v} \cdot \underline{g} + \underline{v} \cdot \nabla \cdot \underline{T} - \nabla \underline{v} : \underline{T} \quad (54)$$

Ecuación de energía mecánica

Restando la ecuación de energía mecánica a la de energía total tenemos:

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -\nabla \cdot \underline{q} + \nabla \underline{v} : \underline{T} + \phi \quad (55)$$

Ecuación de energía térmica
(forma de energía interna)

$$\text{donde el tensor Esfuerzo } \underline{T} = -P\underline{U} + \underline{\tau} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \text{de forma que: } \underline{v} \cdot \underline{T} &= \underline{v} \cdot (-P\underline{U} + \underline{\tau}) \\ &= \underline{v} \cdot \underline{\tau} - P(\underline{v} \cdot \underline{v}) \end{aligned} \quad (57)$$

τ = tensor viscoso de esfuerzo

U = tensor unitario

$$\text{en forma escalar: } T_{ij} = -P\delta_{ij} + \tau_{ij}$$

de 55, tenemos:

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -\underline{v} \cdot \underline{q} + \underline{v} \cdot \underline{\tau} - P(\underline{v} \cdot \underline{v}) + \phi \quad (58)$$

$$\text{dado que } \hat{U} = \hat{H} - P/\rho \quad (59)$$

Para conversi3n a forma ent3lpica, diferenciamos:

$$d\hat{U} = d\hat{H} + \frac{P}{\rho} d\rho - \frac{1}{\rho} dP \quad (60)$$

sustituyendo (60) en (58) tenemos:

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} + \frac{P}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} - \frac{DP}{Dt} = -\underline{v} \cdot \underline{q} + \underline{v} \cdot \underline{\tau} - P(\underline{v} \cdot \underline{v}) + \phi \quad (61)$$

De la ecuaci3n continuidad:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho(\underline{v} \cdot \underline{v}) = 0 \quad (62)$$

$$\delta \underline{v} \cdot \underline{v} = -\frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} \quad (63)$$

sustituyendo en (61) tenemos:

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = -\underline{v} \cdot \underline{q} + \underline{v} \cdot \underline{\tau} + \frac{DP}{Dt} + \phi \quad (64)$$

Ecuaci3n de energa t3rmica (forma ent3lpica)

$$\text{como } \hat{H} = \hat{H}(T, P) \quad (65)$$

$$d\hat{H} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P}\right) dP \quad (66)$$

Entalpía en función de temperatura y presión.

Pero de la termodinámica sabemos:

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right) = C_p \quad (67)$$

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P}\right) = \hat{v} - T \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\rho} - T \left(\frac{\partial 1/\rho}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\rho} + \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (68)$$

ahora, si $\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ Coeficiente de expansión térmica (69)

de (68) tenemos:

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P}\right) = \frac{1}{\rho} (1 - \beta T) \quad (70)$$

Aplicando derivación con respecto a "t" (tiempo) en (66) y sust. (67) y (70) obtenemos:

$$\frac{D\hat{H}}{Dt} = C_p \frac{DT}{Dt} + \frac{1}{\rho} (1 - \beta T) \frac{DP}{Dt} \quad (71)$$

Por sustitución de (71) en (64):

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} + (1 - \beta T) \frac{DP}{Dt} = -\underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{q}} + \underline{\underline{v}} \underline{\underline{v}} : \underline{\underline{\tau}} + \frac{DP}{Dt} + \phi$$

$$\delta \rho C_p \frac{DT}{Dt} = -\underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{q}} + \underline{\underline{v}} \underline{\underline{v}} : \underline{\underline{\tau}} + \beta T \frac{DP}{Dt} + \phi \quad (72)$$

Ecuación de energía térmica
(para el cambio de temperatura)

Consideraciones:

1) Cambio nulo de energía electromagnética:

$$\dot{\phi} = 0$$

2) Presión general del sistema constante:

$$\frac{DP}{Dt} = 0$$

3) Generación nula de calor debido a esfuerzo de corte:

$$\nabla u : \tau = 0$$

La ecuación (72) se reduce a la forma:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} + \nabla \cdot \underline{q} = 0 \quad (73)$$

considerando calor absorbido o emitido por reacción química:

$$q_R = q_c + q_a \quad (74)$$

donde q_c = calor debido a la reacción química

q_a = calor añadido al sistema

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} + \nabla \cdot \underline{q} = q_c + q_a \quad (75)$$

Recurriendo a la relación constitutiva determinada por la ley de FOURIER:

$$\underline{q} = -k \cdot \nabla T \quad \text{Para un sistema anisotrópico} \quad (76)$$

$$\underline{q} = -k \cdot \nabla T \quad \text{Para un sistema isotrópico} \quad (77)$$

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{q} = \underline{\nabla} \cdot (-k \cdot \underline{\nabla} T) \quad (78)$$

Expresando en coordenadas cilíndricas:

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{q} = - \underline{\nabla} \cdot (k \cdot \underline{\nabla} T) = - \left(\frac{k_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{k_\theta}{r^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} \right) + k_z \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \right) \quad (79)$$

nota: $k \equiv$ tensor de conductividad térmica

$k \equiv$ conductividad térmica

Sustituyendo (79) en (75) tenemos:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} - \frac{k_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T}{\partial r}) - \frac{k_\theta}{r^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} \right) - k_z \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = q_c + q_a \quad (80)$$

4) Por definición de derivada material:

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla} T \quad (81)$$

y en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad (82)$$

sustituyendo (82) en (80) tenemos:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{k_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T}{\partial r}) - \frac{k_\theta}{r^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} \right) - k_z \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \frac{q_c}{\rho C_p} + \frac{q_a}{\rho C_p} \quad (83)$$

Ecuación general de balance de energía

$$K_z = \frac{k_z}{\rho C_p} \quad \text{Difusividad térmica en "z"}$$

$$K_\theta = \frac{k_\theta}{\rho C_p} \quad \text{Difusividad térmica en "\theta"}$$

$$K_r = \frac{k_r}{\rho C_p} \quad \text{Difusividad térmica en "r"}$$

$$q_c = (-\Delta H R) \quad \text{Calor por reacción química}$$

$$q_a = (hA \Delta T) \quad \text{Calor absorbido o emitido por el sistema}$$

Consideraciones:

1. Estado estable

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

2. $u_r = 0$

3. Variaciones nulas de temperatura en dirección angular

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = 0 \quad ; \quad K_\theta = 0$$

4. Considerando nulos mezclados axial y radial

$$K_z = 0 \quad ; \quad K_r = 0$$

La ecuación general se reduce a:

$$u_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\Sigma(\Delta H \cdot R_c)}{\rho C_p} + \frac{hA \Delta T}{\rho C_p A_{in} dz} \quad (84)$$

$$v_z \frac{dT}{dz} = \frac{\Sigma(-\Delta H)(R)}{\rho C_p} + \frac{hA \Delta T}{\rho C_p A_{in} dz}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Sigma(-\Delta H)(R)}{\rho v_z C_p} + \frac{hA \Delta T}{\rho v_z C_p A_{in} dz} \quad \rho v_z = G(=) \frac{lb}{hr ft^2}$$

$$G C_p(=) \frac{BTU}{hr ft^2 \text{ } ^\circ F} = \frac{N_T}{A_{in}} \hat{C}_p \quad N_T = \frac{lb \text{ mol}}{hr}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Sigma(-\Delta H)(R)(A_{in})}{N_T \hat{C}_p} + \frac{h \pi D d z (T_w - T) A_{in}}{N_T \hat{C}_p A_{in} dz}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Sigma(-\Delta H)(R)(A_{in})}{N_T \hat{C}_p} + \frac{h \pi D (T_w - T)}{N_T \hat{C}_p} \quad (85)$$

En forma análoga al balance de materia; si consideramos que la difusividad térmica axial no es despreciable, la ecuación general del balance de energía se reduce a la siguiente expresión:

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} - K_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{q_c}{\rho C_p} + \frac{q_a}{\rho C_p} \quad (86)$$

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{kz}{\rho C_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{\Sigma(\Delta H \cdot R_c)}{\rho C_p} + \frac{hA \Delta T}{\rho C_p A_{in} dz}$$

$$v_z \frac{dT}{dz} - \frac{kz}{\rho C_p} \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{\Delta H_A R_A}{\rho C_p} + \frac{\Delta H_C R_C}{\rho C_p} + \frac{h \pi d dz (T_w - T)}{\rho C_p A_{in} dz}$$

$$\frac{dT}{dz} - \frac{kz}{\rho v_z C_p} \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{\Delta H_A R_A}{\rho v_z C_p} + \frac{\Delta H_C R_C}{\rho v_z C_p} + \frac{h \pi d dz (T_w - T)}{\rho v_z C_p A_{in} dz}$$

$$\rho v_z = G(=) \frac{lb}{hr ft^2} \quad G \hat{C}_p = \frac{N_T}{A_{in}} C_p = \frac{BTU}{hr ft^2 \text{ } ^\circ F}$$

$$\frac{dT}{dz} - \frac{kz A_{in}}{N_T \hat{C}_p} \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{\Delta H_A R_A A_{in}}{N_T \hat{C}_p} + \frac{\Delta H_C R_C A_{in}}{N_T \hat{C}_p} + \frac{h \pi d dz (T_w - T) A_{in}}{N_T \hat{C}_p A_{in} dz}$$

$$N_T = (NCH_4)_I S$$

$$\frac{dT}{dz} - \frac{k_z A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{\Delta H_A R_A A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} + \frac{\Delta H_C R_C A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} + \frac{h \pi d (T_w - T)}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p}$$

$$\frac{dT}{dz} - \frac{k_z A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{\Delta H_A (NCH_4)_I A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p A_{in}} \frac{dX_{CH_4}}{dz} +$$

$$\frac{\Delta H_C A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} \frac{d(CO_2)}{dz} + \frac{h \pi d (T_w - T)}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p}$$

$$\frac{dT}{dz} - \frac{k_z A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{\Delta H_A}{S \hat{C}_p} \frac{dX_{CH_4}}{dz} + \frac{\Delta H_C A_{in}}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} \frac{d(CO_2)}{dz} +$$

$$\frac{h \pi d (T_w - T)}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p}$$

Condiciones frontera:

$$1) T = T_o \quad a \quad Z = 0$$

$$2) \frac{dT}{dz} = 0 \quad a \quad Z = J$$

(87)

CALCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Una vez que una planta-refinería de hidrógeno es diseñada y construida, la meta de operación para cualquier velocidad de producción dada es usualmente maximizar pureza. Casi invariablemente la transferencia de calor a la mezcla gaseosa dentro del tubo llega a ser crítica. Dos importantes resistencias a la transferencia de calor deben ser consideradas: una adyacente a la pared del tubo, la otra en la cama de catalizador.

Altas resistencias en la cama de catalizador causan gradientes de temperatura radiales. Para el presente, gradientes radiales y también efectos de la reacción química sobre la transferencia de calor son despreciados aquí.

El modelo unidimensional usa un "coeficiente físico" global de transferencia de calor, h_{in} , encontrado por la siguiente correlación por Beek⁴:

$$h_{in}(D_p/k_f) = 2.58(Re_p)^{1/3}(Pr)^{1/3} + 0.094(Re_p)^{0.8}(Pr)^{0.4} \quad (88)$$

Demostración.

Existe aún más incertidumbre en la estimación del coeficiente de transferencia de calor en la pared del tubo que en la estimación de la conductividad térmica efectiva en la cama de catalizador. La principal dificultad encontrada al efectuar mediciones depende de una extrapolación de un perfil de temperaturas en la pared o en la determinación de la resistencia a la transferencia de calor encontrada tanto en la pared del tubo como dentro de la cama empacada de catalizador (resistencia global a la transferencia de calor).

Mediante la analogía de Chilton y Colburn se obtiene la siguiente expresión:

$$st_{med} Sc^{2/3} = \frac{sh_{med}}{Re Sc} Sc^{2/3} = J_D = 1/2f = \psi(Re) \quad (89)$$

$$st_{med} Pr^{2/3} = \frac{h_{med}}{Cp \bar{u}_x \rho} Pr^{2/3} = J_H = 1/2f = \psi(Re) \quad (90)$$

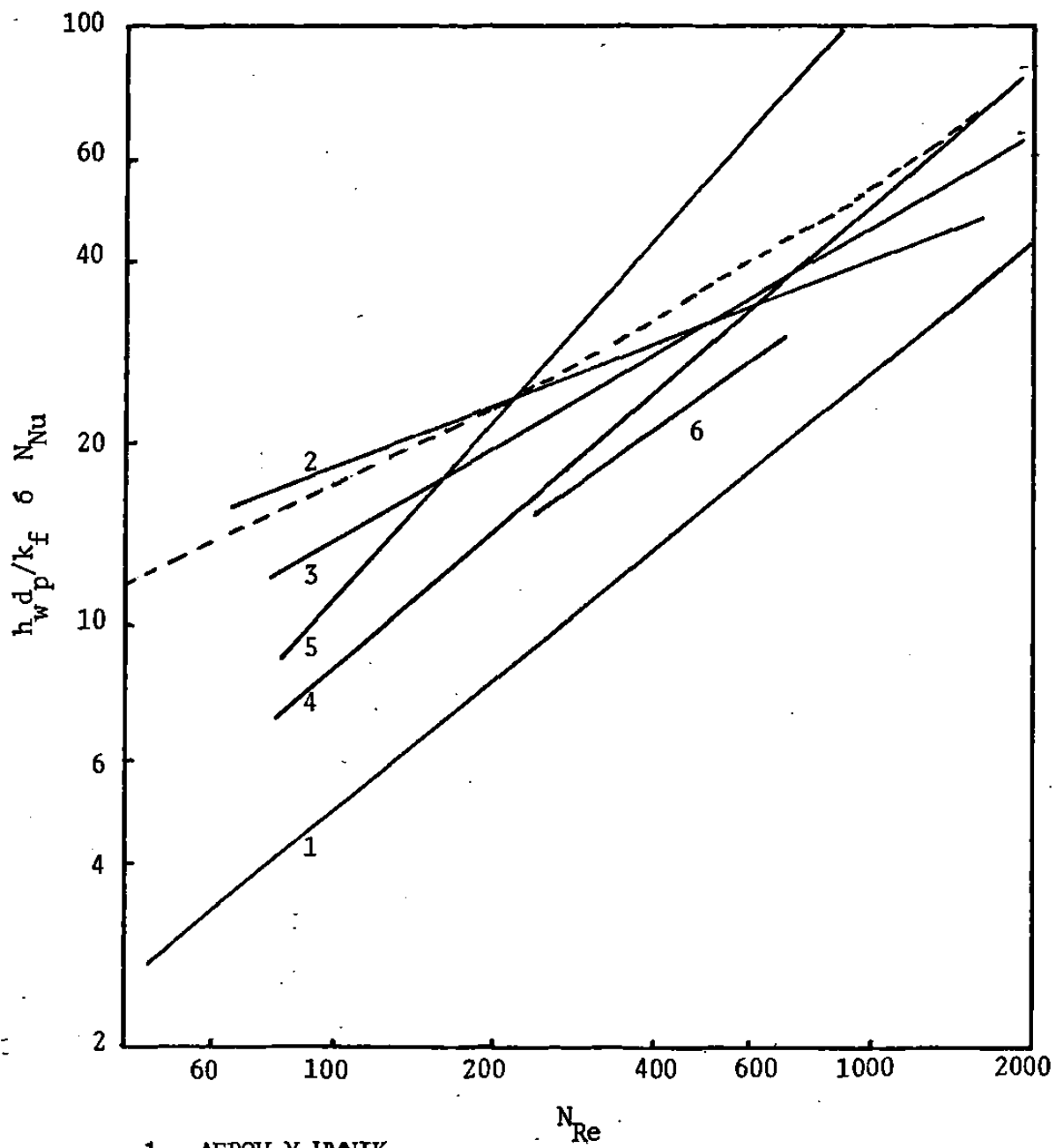
$$J_H = J_D = \psi(Re) = aRe^b \quad (91)$$

El propio exponente para ser usado sobre la velocidad de flujo para obtener la variación del coeficiente de transferencia de calor ha sido reportado como 0.33 (Coberly y Marshall)⁵, 0.47 (Campbell y Huntington)⁶, 0.50 y 0.77 (Hanratty)⁷, 0.75 (Aerov y Umnik)⁸ y 1.00 (Quinton y Storrow)⁹.

Thoenes y Kramers¹⁰ han presentado una precisa discusión de transferencia de masa desde una partícula del empacado hacia el fluido, la cual puede ser transformada en un tratado de transferencia de calor por substitución de los números de Nusselt y Prandtl por los números de Sherwood y Schmidt. Estos autores sugirieron usar tres términos para representar las contribuciones asociadas con conducción en flujo laminar, conducción de Eddy y conducción de Stagnant. La expresión para la transferencia de calor que ellos recomendaron para el flujo a través de ductos circulares empacados con esferas normales es:

$$N_u = 2.42 Re^{1/3} Pr^{1/3} + 0.129 Re^{0.8} Pr^{0.4} + 1.4 Re^{0.2} \quad (92)$$

Esta expresión da una muy precisa representación de la línea interrumpida recomendada por Hougen y Watson para un empacado random. (Fig. 15.)



1. AEROV Y UMIK
2. COBERLY Y MARSHALL
3. HANRATTY (CILINDROS)
4. HANRATTY (ESFERAS)
5. QUINTON Y STORROW
6. YAGI Y WAKAO

FIG. 15

COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

La figura 15 muestra mediciones experimentales de h_w en comparación con la fórmula de Thoenes-Kramers. Como debe ser esperado para diferentes condiciones el coeficiente de transferencia de calor para el empacado, es mayor que el de la pared. Una razonable aproximación puede ser obtenida tomando el coeficiente para la pared como un múltiplo (constante) del coeficiente para el empacado. Una adicional aproximación involucrando una caída en el término para la conducción stagnant, es admisible si el número de Reynolds es restringido a ser mayor que 40. La expresión simplificada para el número de Nusselt es:

$$Nu = 3.22Re^{1/3}Pr^{1/3} + 0.117Re^{0.8}Pr^{0.4} \quad (93)$$

y con un factor de 0.8 para tomar en cuenta la diferencia entre la transferencia a una partícula y a la pared, el coeficiente de transferencia de calor en la pared llega a ser:

$$h_w = (K_f/d_p)(2.58Re^{1/3}Pr^{1/3} + 0.094Re^{0.8}Pr^{0.4}) \quad (88)$$

Hanratty apuntó que existe evidencia que la transferencia de calor a la pared es diferente cuando el empacado son partículas esféricas o cilíndricas.

Esta correlación (ec'n 88) incluye un factor el cual toma en cuenta la resistencia adyacente a la pared. Las unidades de h_w son $BTU/(hr., ^\circ F ft^2)$ basado sobre el área interna de la pared del tubo. Esta correlación dió razonables resultados cuando fué probada contra datos de planta piloto con catalizador peletizado, reportado por Moe y Gerhard².

Para partículas de catalizador en forma de anillos como los usados en la unidad comercial simulada aquí, el coeficiente de transferencia de calor fué aproximadamente un 40% del valor

calculado por la ecuación (88). Este valor es predecible si se considera la fracción hueca de los anillos (la conductividad térmica es más grande en el catalizador sólido que en las regiones huecas).

El coeficiente de transferencia de calor "efectivo" es algunas veces mayor que el "coeficiente físico de transferencia de calor" si éste último es influenciado por reacciones químicas en fase gaseosa dentro de la cama de catalizador. Este efecto de la reacción química sobre el coeficiente de transferencia de calor ha sido correlacionado para mezclas binarias homogéneas por Brian¹¹. Cuando el criterio de Brian¹¹ fué aplicado a este problema de multicomponentes, solo un ligero efecto de la reacción química fué encontrado.

El coeficiente de transferencia de calor "efectivo" será diferente de h_{in} calculado por la ecuación (88) si gradientes radiales de temperatura son significativos en la sección transversal del tubo. Como quiera que sea Beskov¹² reportó que para un reformador tubular de metano propiamente diseñado, el cambio de temperatura con el radio es muy pequeño. Su trabajo indicó que un diseño el cual permitiera gradientes radiales podría resultar en imprácticas condiciones de operación,

$$h_{in}(D_p/k_f) = 0.40(2.58(Re_p)^{1/3}(Pr)^{1/3} + 0.094(Re_p)^{0.38}(Pr)^{0.4}) \quad (94)$$

VELOCIDAD DE REFORMACION DE METANO

Varias expresiones cinéticas para la reformación de metano con vapor han sido propuestas, las cuales pueden dar (r_{CH_4}). Akers y Camp³, por ejemplo, encontraron que la velocidad era igual a $K_p CH_4$.

La expresión propuesta por Moe y Gerhard², quienes basaron sus resultados sobre corridas experimentales a altas presiones en diseños modernos de reformadores, es aplicada aquí. También estos experimentos fueron corridos a temperaturas la mayoría de las cuales estuvieron dentro del rango de operación de reformadores comerciales, en una planta piloto semejante reensamblada de equipo comercial.

La expresión de velocidad encontrada por Moe y Gerhard² para la reacción "B", puede ser representada como sigue, con las presiones parciales expresadas en atmósferas.

$$r_{CH_4} = k_2 (K_2 P_{CH_4}^2 P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4 P_{CO_2}) \quad (95)$$

Las unidades son pies cúbicos estandar de metano convertido por hora por pie cúbico de catalizador (bulk) por razón molar de metano a la alimentación total. Entonces k_2 es la constante de velocidad específica de la reacción "B".

$$k_2 = \exp\left(\frac{31720}{T+460} - 7.912\right) \quad (96)$$

con unidades de atmósferas cuadradas, K_2 es la constante de equilibrio para la reacción "B", y es igual al producto de las constantes de equilibrio de las reacciones "A" y "C" ó $K_1 K_3$.

Donde K_1 y K_3 han sido tabuladas como funciones de la temperatura.

Por lo tanto fué más conveniente encontrar el producto $K_1 K_3$ que encontrar K_2 directamente.

$$K_1 = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} \quad K_2 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2} \quad K_3 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

$$K_2 = K_1 \cdot K_3 = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} \cdot \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2} \quad (97)$$

Alternativamente, las constantes de equilibrio pueden ser determinadas a partir de calores de formación publicados por el Bureau nacional de estandares.

$$K_1 = \exp\left(\frac{-49435}{T + 460} + 30.707\right), \text{ atm}^2 \quad (98)$$

$$K_3 = \exp\left(\frac{8240}{T + 460} - 4.33\right), \text{ abajo de } 1,100^\circ\text{F} \quad (99)$$

$$K_3 = \exp\left(\frac{7351.24}{T + 460} - 3.765\right), \text{ a } 6 \text{ arriba de } 1,100^\circ\text{F} \quad (100)$$

Las presiones parciales son encontradas como sigue (con unidades en atmósferas).

$$P_{CH_4} = \frac{(CH_4)}{S} \cdot P \quad P_{H_2O} = \frac{(H_2O)}{S} \cdot P$$

$$P_{H_2} = \frac{(H_2)}{S} \cdot P \quad P_{CO_2} = \frac{(CO_2)}{S} \cdot P$$

sustituyendo los valores de las presiones parciales tenemos:

$$r_{CH_4} = k_2 \left(K_2 \frac{(CH_4)}{S} \cdot P \cdot \frac{(H_2O)^2}{S^2} \cdot P^2 - \frac{(H_2)^4}{S^4} \cdot P^4 \cdot \frac{(CO_2)}{S} \cdot P \right) \quad (101)$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_2 P^3}{S^3} \left(K_2 (CH_4) (H_2O)^2 - \frac{(H_2)^4 (CO_2)}{S^2} \cdot P^2 \right) \quad (102)$$

Moe y Gerhard² arbitrariamente fijan el término P^3 igual a 1.0 con el fin de correlacionar datos tomados a presiones arriba de la atmosférica para dar:

$$r_{CH_4} = \frac{k_2}{S^3} \left(K_2 (CH_4) (H_2O)^2 - \frac{(H_2)^4 (CO_2)}{S^2} P^2 \right) \quad (103)$$

Comportamiento de gas ideal es asumido para las presiones moderadas y altas temperaturas involucradas.

CONCENTRACION DEL DIOXIDO DE CARBONO

Si la velocidad de la reacción "D" fuera conocida, un balance de masa para el CO_2 podría ser desarrollado en forma similar que el balance de metano. Moe y Gerhard² aparentemente no desarrollaron o desconocieron de una expresión cinética de velocidad para la reacción "D". En su lugar ellos propusieron la relación empírica de $(\text{CO}_2)/(\text{CO})$ como sigue:

$$\frac{(\text{CO}_2)}{(\text{CO})} = \frac{S/g (X_{\text{equil}} - X)}{((\text{CO}_2)/(\text{CO}))_{\text{equil}} X_{\text{equil}}} + \frac{(\text{CO}_2)}{(\text{CO})}_{\text{equil}} \quad (104)$$

donde el suscrito "equil" denota el valor que la variable podría tener si todas las concentraciones fueran las de equilibrio a la temperatura y presión de la mezcla gaseosa. También S/g es la relación vapor/gas a la entrada.

Pruebas de este modelo desarrollado indicaron que la conversión de metano y la temperatura de la mezcla gaseosa no son muy sensitivas a los valores usados por la concentración de CO_2 .

Un método adicional simple para encontrar la concentración de CO_2 es actualmente empleado en el modelo desarrollado aquí.

La razón $(\text{CO}_2)/(\text{CO})$ fué encontrada desde la ecuación (104) cerca de la entrada a las condiciones de una corrida piloto de esta planta química. El valor de esta razón a la salida fué encontrado directamente del análisis de efluentes de una prueba piloto. La concentración de CO_2 fué tomada proporcional a la conversión de metano.

El factor de proporcionalidad varió aproximadamente 20 por ciento de la entrada a la salida. Así que, como una aproxima-

mación, el factor fué tomado como una función lineal de la distancia:

$$(CO_2) = \left(a - b \frac{z}{z_T} \right) X \quad (105)$$

Con el fin de aplicar la ecuación del balance de energía directamente, ambas r_{CH_4} para la reacción "B" y una expresión de velocidad para la reacción "D", son necesarias. Como quiera que sea, Moe y Gerhard² concluyeron que las velocidades relativas netas (en el sentido de los productos) de las reacciones "B" y "D" son de tal manera que la velocidad neta (en el sentido de productos) de la ecuación "B" por si sola representa la velocidad neta de la conversión de metano.

Por consiguiente (por estequiometría y por calores de formación), es conveniente aplicar el calor de formación para la reacción "A" para tomar en cuenta la conversión de metano y aplicar el calor de la formación de la reacción "C" para tomar en cuenta la formación de CO_2 .

$\frac{d(CO_2)}{dz}$ es fácilmente obtenida de la ecuación (105) dando:

$$\frac{d(CO_2)}{dz} = \left(a - b \frac{z}{z_T} \right) \left(\frac{dx}{dz} \right) - \left(\frac{b}{z_T} \right) X \quad (106)$$

El último término de la ecuación (106) es despreciable comparado al primero. Para esta planta productora de hidrógeno en cuestión se encontraron los siguientes valores para las constantes "a" y "b".

$$a = 0.666$$

$$b = 0.100$$

ahora, la ecuación del balance de energía es como sigue:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Sigma (-\Delta H.R)(A_{in})}{N_T \hat{C}_p} + \frac{h\pi D (T_w - T)}{N_T \hat{C}_p} \quad (107)$$

$$N_T = (NCH_4)_I S$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta H_A (NCH_4)_I A_{in}}{S (NCH_4)_I \hat{C}_p A_{in}} \frac{dx}{dz} + \frac{\Delta H_C A_{in} d(CO_2)}{S \hat{C}_p A_{in} dz} + \frac{\pi D h (T_w - T)}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} \quad (108)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta H_A}{S \hat{C}_p} \frac{dx}{dz} + \frac{\Delta H_C}{S \hat{C}_p} \frac{d(CO_2)}{dz} + \frac{\pi D h (T_w - T)}{(NCH_4)_I S \hat{C}_p} \quad (109)$$

CALCULO DE LA CAIDA DE PRESION

Un gran número de investigaciones han propuesto correlaciones para encontrar la caída de presión de un gas fluyendo a través de una cama empacada. La que usaremos para nuestro desarrollo es la propuesta por Ergun¹³.

$$\frac{dP}{dz} = - \left(\frac{150 (1-\epsilon)}{Re_p} + 1.75 \right) \left(\frac{G^2}{\rho} \right) \frac{1}{D_p} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) \quad (110)$$

Demostración.

Consideramos el flujo laminar en estado estacionario de un fluido de densidad constante " ρ " en un tubo "muy largo" de longitud L y radio R . Se especifica que el tubo sea muy largo para suponer que no existen efectos finales; es decir, que se va a ignorar el hecho de que a la entrada y a la salida el flujo no será necesariamente paralelo a la superficie del tubo.

Eligiendo como sistema una envoltura cilíndrica de espesor Δr y longitud " L " enumeraremos las distintas contribuciones al balance de cantidad de movimiento en la dirección " Z ".

velocidad de entrada de cantidad de movimiento a través de la superficie cilíndrica situada en " r ".

$$(2\pi r L \tau_{rz})/r$$

velocidad de salida de cantidad de movimiento a través de la superficie cilíndrica situada en $r + \Delta r$.

$$(2\pi r L \tau_{rz})/r + \Delta r$$

velocidad de entrada de cantidad de movimiento a través de la superficie anular situada en $z = 0$

$$(2\pi r \Delta r v_z)(\rho v_z)_{/z = 0}$$

velocidad de salida de cantidad de movimiento a través de la superficie anular situada en $z=L$

$$(2\pi r \Delta r v_z)(\rho v_z)_{/z = L}$$

fuerza de gravedad que actúa sobre la envoltura cilíndrica

$$(2\pi r \Delta r L)\rho g$$

fuerza de presión que actúa sobre la superficie anular situada en $z = 0$

$$(2\pi r \Delta r)P_0$$

fuerza de presión que actúa sobre la superficie anular situada en $z = L$

$$-(2\pi r \Delta r)P_L$$

Hay que tener en cuenta que la "entrada" y "salida" se toman en la dirección positiva de los ejes.

Sumando las contribuciones al balance de cantidad de movimiento se obtiene:

$$(2\pi r L \tau_{rz})_{/r} - (2\pi r L \tau_{rz})_{/r} + \Delta r + (2\pi r \Delta r \rho v_z^2)_{/z} = 0$$

$$-(2\pi r \Delta r \rho v_z^2)_{/z = L} + (2\pi r \Delta r L \rho g) + 2\pi r \Delta r (P_0 - P_L) = 0 \quad (111)$$

como se supone que el fluido es incompresible, v_z es la misma para $z = 0$ y $z = L$, y por lo tanto, los términos tercero y cuarto se anulan entre si. Dividiendo la ecuación (111) por $2\pi L \Delta r$.

$$\left(\frac{1}{\Delta r}\right) (r\tau_{rz/r} - r\tau_{rz/r} + \Delta r + r\rho g + \frac{r}{L} (P_0 - P_L)) = 0 \quad (112)$$

ahora, tomando el límite cuando Δr tiende a cero queda:

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left(\frac{(r\tau_{rz})/r + \Delta r - (r\tau_{rz})/r}{\Delta r} \right) = \left(\frac{P_0 - P_L}{L} + \rho g \right) r \quad (113)$$

El primer miembro de la ecuación anterior es por definición la derivada primera y por lo tanto la ecuación (113) puede escribirse como sigue:

$$\frac{d}{dr} (r\tau_{rz}) = \left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right) r \quad (114)$$

en la que $P = p - \rho gz$. Ahora la ec'n (114) puede integrarse para obtener:

$$\tau_{rz} = \left(\frac{P_0 - P_L}{2L} \right) r + \frac{C_1}{r} \quad (115)$$

La constante C_1 tiene que ser cero si la densidad de flujo de cantidad de movimiento no es infinita para $r = 0$. La distribución de la densidad de flujo de cantidad de movimiento es por consiguiente:

$$\tau_{rz} = \left(\frac{P_0 - P_L}{2L} \right) r \quad (116)$$

La ley de Newton de la viscosidad para este caso es:

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{dv_z}{dr} \quad (117)$$

Substituyendo este valor de τ_{rz} en la ecuación (116), se obtiene para la velocidad la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dv_z}{dr} = - \frac{(P_0 - P_L)r}{2\mu L} \quad (118)$$

Integrando se llega a la siguiente ecuación:

$$v_z = - \frac{(P_0 - P_L)r^2}{4\mu L} + C_2 \quad (119)$$

teniendo en cuenta la condición límite de que v_z es cero para $r = R$, se obtiene para la constante C_2 el valor:

$$C_2 = \frac{(P_0 - P_L)R^2}{4\mu L} \quad (120)$$

La distribución de velocidad es por lo tanto:

$$v_z = - \frac{(P_0 - P_L)r^2}{4\mu L} + \frac{(P_0 - P_L)R^2}{4\mu L}$$

$$v_z = \frac{(P_0 - P_L)R^2}{4\mu L} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \quad (121)$$

Una vez que se conoce el perfil de velocidad pueden calcularse fácilmente las siguientes magnitudes:

i) La velocidad máxima v_{zmax} , tiene lugar para $r = 0$ y su valor es:

$$v_{zmax} = \frac{(P_0 - P_L)R^2}{4\mu L} \quad (122)$$

ii) La velocidad media $\langle v \rangle_z$, se calcula sumando todas las velocidades en una sección transversal y dividiendo por el área de dicha sección:

$$\langle v_z \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^R v_z r dr d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^R r dr d\theta} = \frac{(P_0 - P_L) R^2}{8 \mu L} \quad (123)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^R v_z r dr d\theta = \int_0^{2\pi} \int_0^R \frac{(P_0 - P_L) R^2}{4 \mu L} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) r dr d\theta$$

$$= \int_0^{2\pi} \frac{(P_0 - P_L)}{4 \mu L} (R^2 - r^2) r dr d\theta = \frac{(P_0 - P_L)}{4 \mu L} \int_0^{2\pi} \int_0^R (R^2 r - r^3) dr d\theta$$

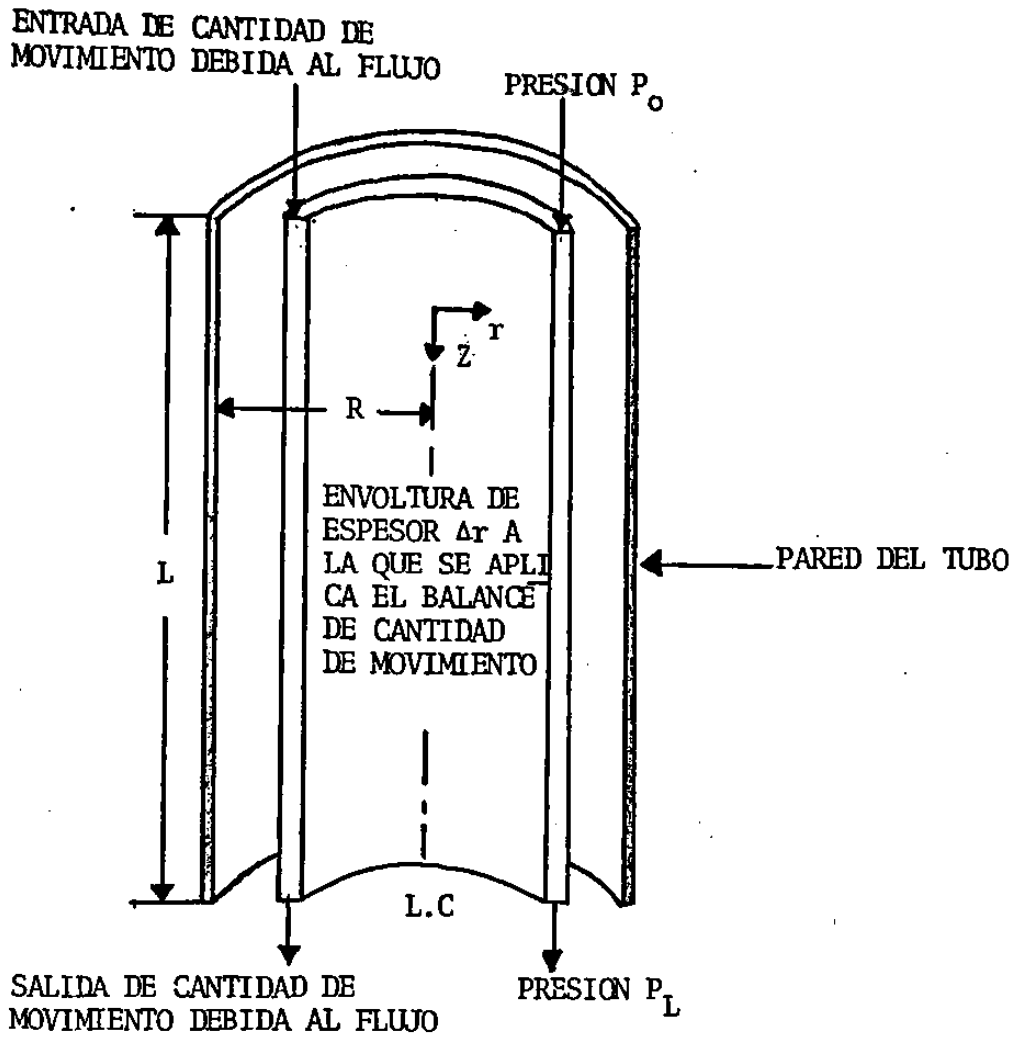
$$= \frac{(P_0 - P_L)}{4 \mu L} \int_0^{2\pi} \left(\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4}\right) d\theta = \frac{(P_0 - P_L)}{4 \mu L} \frac{R^4}{4} (2\pi)$$

$$= \frac{(P_0 - P_L) R^4 \pi}{8 \mu L}$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^R r dr d\theta = \int_0^{2\pi} \frac{R^2}{2} d\theta = \frac{R^2}{2} (2\pi) = R^2 \pi$$

$$\langle v_z \rangle = \frac{(P_0 - P_L) R^4 \pi / 8 \mu L}{R^2 \pi}$$

$$\langle v_z \rangle = \frac{(P_0 - P_L) R^2}{8 \mu L} \quad (124)$$



Ahora, considerando que el lecho de relleno es un tubo de sección muy complicada cuyo radio hidráulico es R_h . Por definición:

$$\begin{aligned}
 R_h &= \frac{\text{Sección disponible para el flujo}}{\text{Perímetro mojado}} = \frac{\pi R^2}{2\pi R} = \frac{R}{2} \quad (125) \\
 &= \frac{\text{Volumen disponible para el flujo}}{\text{Superficie mojada total}} \\
 &= \frac{\left(\frac{\text{Volumen de huecos}}{\text{Volumen del lecho}}\right)}{\left(\frac{\text{Superficie mojada}}{\text{Volumen del lecho}}\right)} = \frac{\epsilon}{a}
 \end{aligned}$$

La magnitud "a" está relacionada con la < superficie específica > "a_v" (superficie total de las partículas/volumen de las partículas), mediante la expresión:

$$a = a_v (1-\epsilon) \quad (126)$$

La magnitud a_v se utiliza a su vez para definir el diámetro medio de la partícula D_p

$$D_p = 6/a_v \quad (127)$$

Finalmente observe que el valor medio de la velocidad en los intersticios <v>, no es de gran interés para el Ingeniero pero, en cambio, sí lo es la velocidad superficial v_o; estas dos velocidades están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$v_o = \langle v \rangle \epsilon \quad (128)$$

Por lo tanto sustituyendo la ecuación (125) en la (124) tenemos:

$$\begin{aligned} \langle v_z \rangle &= \frac{(P_o - P_L)(2R_h)^2}{8\mu L} \\ \langle v_z \rangle &= \frac{(P_o - P_L)R_h^2}{2\mu L} \end{aligned} \quad (129)$$

Ahora sustituyendo la ecuación (128) en la (129) tenemos:

$$\begin{aligned} v_o &= \frac{(P_o - P_L)R_h^2}{2\mu L} \cdot \epsilon = \frac{(P_o - P_L)\left(\frac{\epsilon}{a}\right)^2}{2\mu L} \cdot \epsilon = \frac{(P_o - P_L)\epsilon^3}{2\mu La^2} \\ v_o &= \frac{(P_o - P_L)\epsilon^3}{2\mu L a_v^2 (1-\epsilon)^2} = \frac{(P_o - P_L)\epsilon^3}{2\mu L (6/D_p)^2 (1-\epsilon)^2} \\ v_o &= \frac{(P_o - P_L)D_p^2}{2L (36\mu)} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} = \frac{(P_o - P_L)}{L} \cdot \frac{D_p^2}{2(36\mu)} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \end{aligned}$$

$$v_o = \frac{(P_o - P_L)}{L} \cdot \frac{D_p^2}{2(36\mu)} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \quad (130)$$

Para el flujo laminar, la suposición del radio hidráulico medio conduce generalmente a caudales demasiado grandes para un determinado gradiente de presión; por lo tanto, debido a esta suposición, es de esperar que el segundo miembro de la ecuación (130) debiera ser algo más pequeño. Una segunda suposición que está implícita en la anterior deducción es que la longitud del camino que recorre el fluido a través del lecho es "L"; es decir, la misma longitud de la columna de relleno.

En la realidad el fluido atraviesa un camino muy tortuoso cuya longitud puede ser incluso doble de L. Según esto, es de esperar que de nuevo deba disminuir el segundo miembro de la ec'n (130).

Las medidas experimentales indican que la fórmula teórica se mejora si el 2 del denominador del segundo miembro se sustituye por un valor comprendido entre 4 y 5. Mediante el análisis de una gran cantidad de datos se ha obtenido el valor 25/6, que es el que se acepta aquí. Introduciendo este valor en la ec'n (130) se obtiene:

$$v_o = \frac{(P_o - P_L)}{L} \frac{D_p^2}{150\mu} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \quad (131)$$

La ecuación (131) es la de Blake-Kozeny. Este resultado es, generalmente, satisfactorio para fracciones de huecos inferiores a 0.5 y es válida solamente para la región laminar que viene dada por

$$\left(\frac{D_p \cdot G_o}{\mu}\right) (1-\epsilon)^{-1} < 10 \quad (132)$$

Siendo $G_0 = \rho v_0$, obsérvese que la ecuación de Blake-Kozeny corresponde a un factor de fricción para el lecho de:

$$f = \left(\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \right) \frac{75}{D_p G_0 / \nu} \quad (133)$$

Puede repetirse exactamente el mismo tratamiento para el flujo altamente turbulento en columnas de relleno. Partiendo de la definición del factor de fricción para el flujo en un tubo circular; sin embargo, se observa que para el flujo altamente turbulento en tubos con una apreciable rugosidad, el factor de fricción es una función exclusiva de la rugosidad. Admitiendo que todos los lechos de relleno tienen una rugosidad característica semejante, se puede utilizar un factor de fricción único "fo" para el flujo turbulento.

Siguiendo un procedimiento similar se hacen las siguientes sustituciones en la ecuación de Fanning que muestra explícitamente como se calcula el factor "f" a partir de datos experimentales:

$$f = \frac{1}{4} \left(\frac{D}{L} \right) \left(\frac{P_0 - P_L}{\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2} \right) \quad \text{Ec'n de Fanning} \quad (134)$$

$$\langle v \rangle = v_0 / \epsilon, \quad D = 4R_H, \quad R_H = \epsilon / a, \quad a = a_0 (1 - \epsilon),$$

$$D_p = 6 / a_0$$

ésto conduce a los siguientes resultados:

$$\frac{P_0 - P_L}{L} = \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2 \cdot 4f_0 = 6f_0 \cdot \frac{1}{D_p} \cdot \frac{1}{2} \rho v_0^2 \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3}$$

Los datos experimentales indican que $6 f_0 = 3.50$, con lo que se obtiene:

$$\frac{P_0 - P_L}{L} = 3.50 \frac{1}{D_p} \frac{1}{2} \rho v_0^2 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \quad (135)$$

que es la ecuación de Burke-Plummer, válida para :

$(D_p G_0/\mu)(1-\epsilon)^{-1} \gg 1000$. Este resultado corresponde a un factor de fricción que viene dado por:

$$f = 0.875 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \quad (136)$$

Se puede observar que la dependencia de " ϵ " es diferente que para el flujo laminar.

Sumando la ecuación de Blake-Kozeny para el flujo laminar y la de Burke-Plummer para el turbulento, se obtiene:

$$\frac{P_0 - P_L}{L} = \frac{150\mu v_0}{D_p^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} + \frac{1.75 \rho v_0^2}{D_p} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \quad (137)$$

Esta ecuación puede expresarse en función de grupos adimensionales:

$$\left(\frac{(P_0 - P_L)\rho}{G_0^2} \right) \left(\frac{D_p}{L} \right) \frac{\epsilon^3}{1-\epsilon} = 150 \frac{(1-\epsilon)}{(D_p G_0/\mu)} + 1.75 \quad (138)$$

Esta es la ecuación de Ergun que se ha utilizado con éxito para gases, tomando para la densidad del gas la media aritmética de los valores a las presiones extremas. Obsérvese que para elevadas velocidades de flujo, el primer término del segundo miembro desaparece y la ecuación se transforma en la de Burke-Plummer. A bajas velocidades de flujo, el que desaparece en cambio es el segundo término y se obtiene la ecuación de Blake-Kozeny.

De la ecuación (138) tenemos:

$$(P_0 - P_L) = \left(\frac{150 (1-\epsilon)}{D_p G_0/\mu} + 1.75 \right) \left(\frac{G_0^2}{\rho} \right) \left(\frac{L}{D_p} \right) \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right)$$

derivando esta ecuación con respecto a "z"

$$- \frac{dP}{dz} = \left(\frac{150 (1-\epsilon)}{Re_p} + 1.75 \right) \left(\frac{G_0^2}{\rho} \right) \left(\frac{1}{D_p} \right) \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right)$$

$$\frac{dP}{dz} = - \left(\frac{150 (1-\epsilon)}{Re_p} + 1.75 \right) \left(\frac{G_0^2}{\rho} \right) \left(\frac{1}{D_p} \right) \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) \quad (110)$$

como para este caso en particular la planta opera con número de Reynolds muy grandes ($Re \approx 5000$) tenemos:

$$\frac{dP}{dz} = - \left(\frac{150 (1-\epsilon)}{Re_p} + 1.75 \right) \left(\frac{G_0^2}{\rho} \right) \left(\frac{1}{D_p} \right) \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right)$$

$$\frac{dP}{dz} = - (\text{constante}) \left(\frac{G_0^2}{\rho} \right) \quad (139)$$

La constante fué evaluada para esta planta en particular:

$$\text{constante} = 3 \times 10^{-10} \text{ atm/lb} \quad (140)$$

Demostración.

$$\frac{dP}{dz} (=) (1.75) \left(\frac{G_0^2}{\rho} \right) \left(\frac{1}{D_p} \right) \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right)$$

$$\frac{dP}{dz} (=) (1.75) \left(\frac{1 \text{ lb}_m^2}{\text{hr}^2 \text{ ft}^4} \right) \left(\frac{\text{ft}^3}{1 \text{ lb}_m \text{ ft}} \right) \left(\frac{1}{0.175} \right) \left(\frac{1-0.175}{(0.175)^3} \right)$$

$$\frac{dP}{dz} (=) 269.38776 \frac{\text{lbm}}{\text{hr}^2 \text{ft}^2}$$

$$\frac{dP}{dz} (=) 269.38776 \frac{\text{lbm}}{\text{hr}^2 \text{ft}^2} \frac{1 \text{ hr}^2}{(3600 \text{ seg})^2}$$

$$\frac{dP}{dz} (=) 2.078693 \times 10^{-5} \frac{\text{lbm}}{\text{seg}^2 \text{ft}^2} \frac{1.4687 \times 10^{-5} \text{ atm}}{\left(\frac{\text{lbm}}{\text{seg}^2 \text{ft}}\right)}$$

$$\frac{dP}{dz} (=) 3.0528 \times 10^{-10} \frac{\text{atm}}{\text{ft}}$$

$$\text{cte} = 3.0528 \times 10^{-10} \quad \epsilon = 0.175$$

Deducción de la Ec'n de Fanning a Partir de la Definición de Factor de Fricción

Vamos a considerar el flujo estacionario de un fluido de densidad constante dentro de un conducto recto de sección uniforme. El fluido ejercerá sobre las superficies sólidas una fuerza "F" que puede desdoblarse en dos: "F_s" la fuerza que ejercería el fluido aunque estuviese en reposo y "F_k" la fuerza adicional relacionada con el comportamiento cinético del fluido. En este sistema "F_k" tiene la misma dirección que la velocidad media <u> en la conducción. El valor de la fuerza "F_k" puede expresarse arbitrariamente como el producto de un área característica "A", una energía cinética característica por unidad de volumen "K" y un número adimensional "f" denominado factor de fricción:

$$F_k = AKf \quad (141)$$

Obsérvese que la ecuación anterior no es una ley de mecánica de fluidos sino una definición de "f"; es evidente que para un

determinado sistema de flujo "f" no está definido mientras no se especifiquen "A" y "K". Esta definición resulta útil porque el número adimensional "f" puede expresarse mediante una función relativamente sencilla del número de Reynolds y la forma del sistema.

Para nuestro caso en particular de flujo en un ducto circular, generalmente se toma para "A" la superficie mojada y para "K" la magnitud de $\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2$. Por lo tanto para tubos circulares de radio "R" y longitud "L", "f" está definido por:

$$F_k = (2\pi RL) \left(\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2 \right) f \quad (142)$$

Generalmente la magnitud que se mide no es F_k sino la caída de presión $P_0 - P_L$ y la diferencia de altura $h_0 - h_L$. Aplicando ahora un balance de fuerza al fluido entre 0 y L en la dirección de flujo, cuando éste está totalmente desarrollado se obtiene :

$$F_k = ((P_0 - P_L) + \rho g(h_0 - h_L)) \pi R^2$$

$$F_k = (P_0 - P_L) \pi R^2 \quad (143)$$

igualando las ecuaciones 142 y 143 tenemos:

$$(2\pi RL) \left(\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2 \right) f = (P_0 - P_L) \pi R^2$$

haciendo $D = 2R$, se obtiene:

$$(\pi DL) \left(\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2 \right) f = (P_0 - P_L) \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2$$

$$f = \left(\frac{1}{4} \right) \left(\frac{D}{L} \right) \left(\frac{P_0 - P_L}{\frac{1}{2} \rho \langle v \rangle^2} \right) \quad \text{ec'n de Fanning para el cálculo del factor de fricción} \quad (134)$$

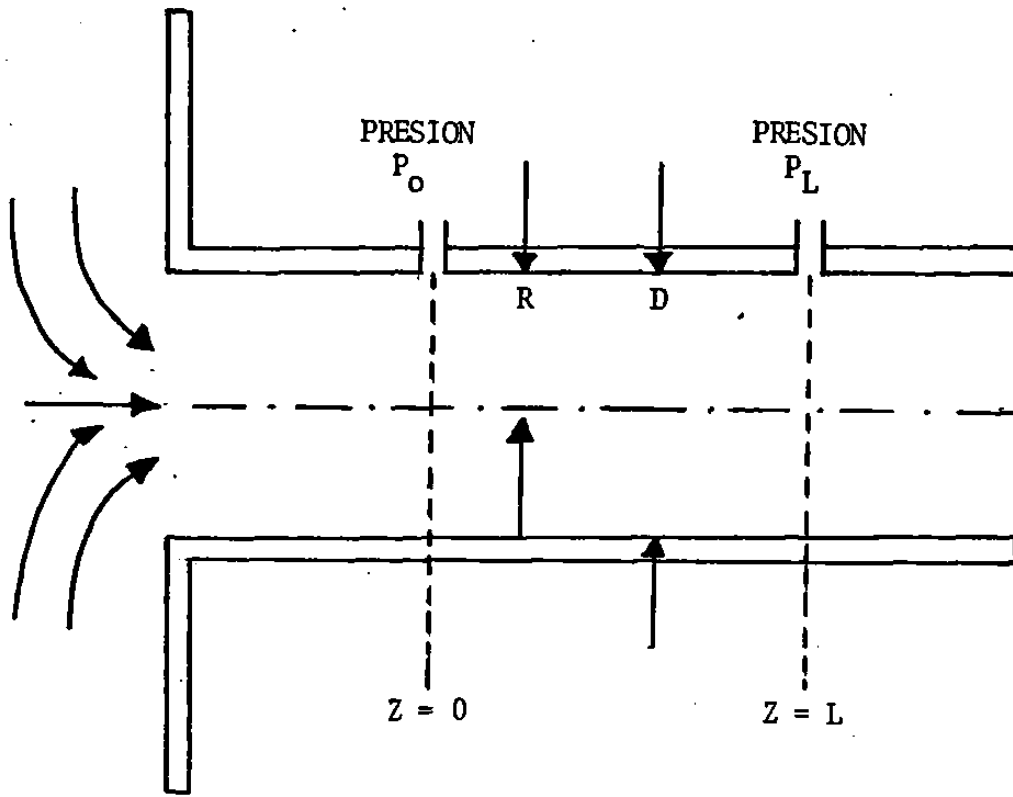
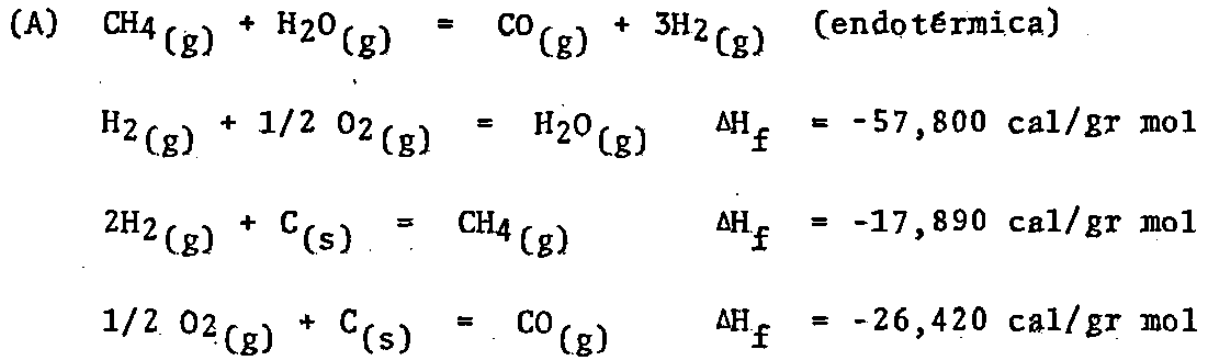


FIG. 16

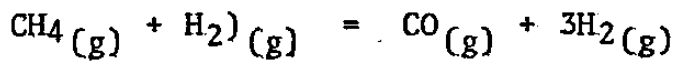
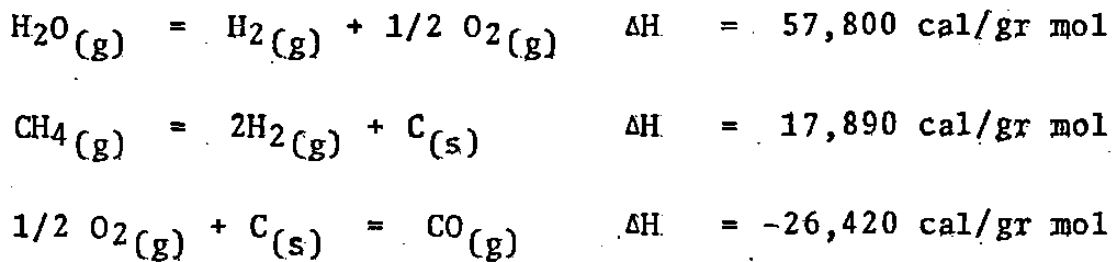
SECCION DE UNA TUBERIA PARA EL TRATAMIENTO DE ANALISIS DIMENSIONAL

CALCULO DE LOS CALORES DE REACCION A 25°C

Estos pueden ser obtenidos aplicando la ley de Hess de suma de calores de reacción:

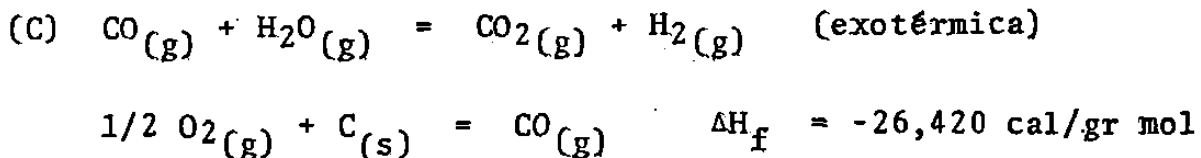


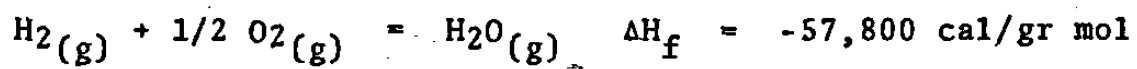
Aplicando la ley de Hess tenemos:



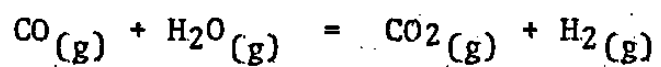
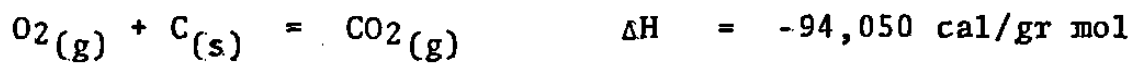
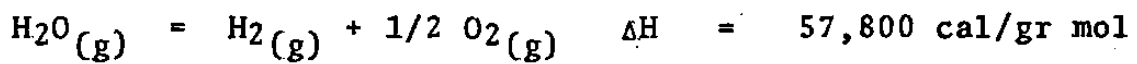
$$\Delta H_{R25^\circ\text{C}} = 49,270 \text{ cal/gr mol}$$

$$\Delta H_{77^\circ\text{F}} = 88,615 \text{ BTU/lb mol}$$





Aplicando la ley de Hess tenemos:



$$\Delta H_{R25^\circ\text{C}} = -9,830 \text{ cal/gr mol}$$

$$\Delta H_{77^\circ\text{F}} = -17,680 \text{ BTU/lb mol}$$

CALCULO DE LOS CALORES DE REACCION A CUALQUIER TEMPERATURA

Usando las capacidades calorificas de cada gas involucrado, podemos calcular la capacidad calorifica de la mezcla gaseosa a presión constante como una función de la temperatura .

(Tabla No. 2)

C_p (=) Cal/gr mol °K

$$C_p = C_p \text{ VAP A} + C_p \text{ VAP BT} + C_p \text{ VAP CT}^2 + C_p \text{ VAP DT}^3 \quad (144)$$

		A	B	C	D
1	CH ₄	4.598	1.245X10 ⁻²	2.860X10 ⁻⁶	-2.703X10 ⁻⁹
2	H ₂ O	7.701	4.595X10 ⁻⁴	2.521X10 ⁻⁶	-0.859X10 ⁻⁹
3	CO ₂	4.728	1.754X10 ⁻²	-1.338X10 ⁻⁵	4.097X10 ⁻⁹
4	CO	7.373	-0.307X10 ⁻²	6.662X10 ⁻⁶	-3.037X10 ⁻⁹
5	H ₂	6.483	2.215X10 ⁻³	-3.298X10 ⁻⁶	1.826X10 ⁻⁹

Tabla No. 2

Capacidades Caloríficas como Función de la Temperatura

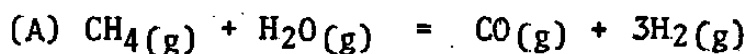
Demostración.

$$1 \frac{\text{Cal}}{\text{gr mol } ^\circ\text{K}} = 1 \frac{\text{BTU}}{\text{lb mol } ^\circ\text{F}} = 1 \frac{\text{Cal}}{\text{gr mol } ^\circ\text{C}}$$

$$1 \frac{\text{BTU}}{\text{lb mol } ^\circ\text{F}} \frac{1 \text{ Cal}}{3.9658 \times 10^{-3} \text{ BTU}} \frac{2.205 \text{ lb mol}}{1000 \text{ gr mol}} \frac{(59.9-58.1) ^\circ\text{F}}{(15.5-14.5) ^\circ\text{C}}$$

$$= 1.000 \frac{\text{Cal}}{\text{gr mol } ^\circ\text{C}}$$

Por definición de Caloría: Es la cantidad de calor que hay que aplicar a un (gramo o gramo mol) de agua (H₂O) para elevar su temperatura un grado centígrado (de 14.5 a 15.5°C).

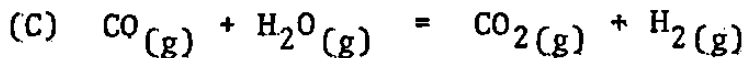


$$\Delta H = \Delta H^\circ + \int_{T^0}^T \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta H_A = \Delta H_A^\circ + \int_{T^0}^T ((A_4 + B_4 T + C_4 T^2 - D_4 T^3) + 3(A_5 + B_5 T + C_5 T^2 + D_5 T^3)) - ((A_1 + B_1 T + C_1 T^2 + D_1 T^3) + (A_2 + B_2 T + C_2 T^2 + D_2 T^3)) \, dT$$

$$\Delta H_A = \Delta H_A^\circ + \int_{T^0}^T ((A_4 + 3A_5 - A_1 - A_2) + (B_4 + 3B_5 - B_1 - B_2)T + (C_4 + 3C_5 - C_1 - C_2)T^2 + (-D_4 + 3D_5 - D_1 - D_2)T^3) \, dT$$

$$\Delta H_A = \Delta H^\circ + (A_4 + 3A_5 - A_1 - A_2)(T - 298) + (B_4 + 3B_5 - B_1 - B_2) \frac{(T^2 - 298^2)}{2} + (C_4 + 3C_5 - C_1 - C_2) \frac{(T^3 - 298^3)}{3} + (3D_5 - D_4 - D_1 - D_2) \frac{(T^4 - 298^4)}{4} \quad (145)$$



$$\Delta H = \Delta H^\circ + \int_{T^\circ}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_c = \Delta H_c^\circ + \int_{T^\circ}^T ((A_3 + B_3 T + C_3 T^2 + D_3 T^3) + (A_5 + B_5 T + C_5 T^2 + D_5 T^3) - ((A_4 + B_4 T + C_4 T^2 + D_4 T^3) + (A_2 + B_2 T + C_2 T^2 + D_2 T^3))) dT$$

$$\Delta H_c = \Delta H_c^\circ + \int_{T^\circ}^T ((A_3 + A_5 - A_4 - A_2) + (B_3 + B_5 - B_4 - B_2)T + (C_3 + C_5 - C_4 - C_2)T^2 + (D_3 + D_5 - D_4 - D_2)T^3) dT$$

$$\Delta H_c = \Delta H_c^\circ + (A_3 + A_5 - A_4 - A_2)(T - 298) + (B_3 + B_5 - B_4 - B_2) \frac{(T^2 - 298^2)}{2} + (C_3 + C_5 - C_4 - C_2) \frac{(T^3 - 298^3)}{3} + (D_3 + D_5 - D_4 - D_2) \frac{(T^4 - 298^4)}{4} \quad (146)$$

CALCULO DE LA VISCOSIDAD DE LA MEZCLA GASEOSA

La viscosidad de la mezcla gaseosa puede ser obtenida a partir del tratado de Chapman-Enskog, utilizando los potenciales de Lennard-Jones (Tabla No. 3).

- η = viscosidad, μp 1 poise = $1 \times 10^2 \text{ Cp} = 1 \times 10^6 \mu\text{p}$
 M = peso molecular 1 $\mu\text{p} = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{p}}{\text{cm}} = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{gr}}{\text{cm-seg}}$
 T = temperatura, $^{\circ}\text{K}$
 σ = diámetro de la esfera, A°
 k = constante de Boltzmann's
 ϵ = energía característica
 Ω = colisión integral

	σA°	ε/k, °K	M
CH ₄	3.758	148.60	16
H ₂ O	2.641	809.10	18
CO ₂	3.941	195.20	44
CO	3.690	91.70	28
H ₂	2.827	59.70	2

Tabla No. 3

Potenciales de Lennard-Jones para viscosidad

Una vez obtenida la viscosidad en unidades c-g-s, hay que encontrar un factor de conversión para cambiar al sistema inglés:

$$1 \frac{\text{gr}}{\text{cm-seg}} \frac{2.205 \text{ lbs}}{1000 \text{ gr}} \frac{30.48 \text{ cm}}{1 \text{ ft}} = 0.06720 \frac{\text{lbs}}{\text{ft-seg}}$$

$$0.06720 \frac{\text{lbs}}{\text{ft-seg}} \frac{3600 \text{ seg}}{\text{hr}} = 241.92 \frac{\text{lbs}}{\text{ft-hr}}$$

$$1 \frac{\text{gr}}{\text{cm-seg}} = 241.92 \frac{\text{lbs}}{\text{ft-hr}}$$

Chapman-Enskog theory:

$$\eta = 26.69 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega v} \cdot \mu p \quad (147)$$

$$\Omega v = \left(\frac{A}{T^* B} \right) + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} \quad (148)$$

$$T^* = \frac{T}{(\epsilon/k)} \quad A = 1.16145 \quad B = 0.14874 \quad (149)$$

$$C = 0.52487 \quad D = 0.77320 \quad E = 2.16178 \quad F = 2.43787$$

Con este método se calcula la viscosidad de cada componente de la mezcla gaseosa. La viscosidad de la mezcla gaseosa se calcula de la siguiente manera:

$$\eta_{\text{mezcla}} = \sum \eta_i Y_i \quad (150)$$

Y_i = composición del componente "i" en la mezcla gaseosa

CALCULO DEL DIAMETRO EQUIVALENTE DE PARTICULA Dp

$$D_p = \frac{6 \times \text{Volumen de partícula}}{\text{superficie total de la partícula}} \quad (151)$$

dimensiones de los anillos catalizadores = 5/8 X 5/8 X 3/16 en pulgadas

$$\begin{aligned} \text{volumen de partícula} &= \pi L(R^2 - r^2) = (\pi)(5/8) \left(\left(\frac{5}{16}\right)^2 - \left(\frac{3}{16}\right)^2 \right) \\ &= \frac{5\pi}{8} \left(\frac{25}{256} - \frac{9}{256} \right) = 0.1227 \text{ in}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{superficie total de la partícula} &= \pi DL = (\pi)(5/8)(5/8) \\ &= 1.2271 \text{ in}^2 \end{aligned}$$

$$D_p = \frac{6 \times 0.1227}{1.2271} = 0.60 \text{ in} \cdot \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}} \quad D_p = 0.05 \text{ ft}$$

verificando con otra ecuación:

$$D_p = \sqrt{2r_c L_c + 2r_c^2} \quad \begin{array}{l} r_c = \text{radio del cilindro} \\ L_c = \text{longitud del cilindro} \end{array} \quad (152)$$

$$\begin{aligned} D_p &= \sqrt{(2)(3/16)(5/8) + 2(3/16)^2} = \sqrt{0.2343 + 0.07031} \\ &= \sqrt{0.30461} \end{aligned}$$

$$D_p = 0.5519 \text{ in} \cdot \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in}} \quad D_p = 0.046 \text{ ft}$$

Resultados casi idénticos fueron obtenidos.

i	Mi (lb/lb mol)
CH ₄	16
H ₂ O	18
CO ₂	44
CO	28
H ₂	2

CALCULO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DE METANO EQUIVALENTE ALIMENTADO

$$G = 5476 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2} \frac{19.625 \text{ in}^2}{1} \frac{1 \text{ ft}^2}{144 \text{ in}^2} = 746.2951 \text{ lb/hr}$$

Cálculo del peso molecular de la mezcla gaseosa en la alimentación:

$$\text{H}_2\text{O} = 18 \times 0.8407 = 15.1326$$

$$\text{H}_2 = 2 \times 0.0156 = 0.0312$$

$$\text{CH}_4 = 16 \times 0.1283 = 2.0528$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 = 30 \times 0.0061 = 0.1830$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 = 44 \times 0.0027 = 0.1188$$

$$\text{C}_4\text{H}_{10} = 58 \times 0.0007 = 0.0406$$

$$\text{N}_2 = 28 \times 0.0058 = 0.1624$$

$$M_M = \underline{\underline{17.7214 \text{ lb/lb mol}}}$$

$$G = 746.2951 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \frac{\text{lb mol}}{17.7214 \text{ lb}} = 42.1126 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}}$$

$$(N_{\text{CH}_4})_I = (42.1126 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}})(0.1283)$$

$$(N_{\text{CH}_4})_I = 5.4030 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}}$$

CALCULO DE LA RELACION VAPOR/CARBON EN LA ALIMENTACION

$$\frac{s}{c} = \text{Relación vapor/carbon} = \frac{\text{moles de vapor inicial}}{\text{moles de metano}} \quad (156)$$

$$\frac{s}{c} = \frac{0.8407 \times 42.1126}{0.1283 \times 42.1126}$$

$$\frac{s}{c} = 6.5526$$

CALCULO DE LA DENSIDAD DE LA MEZCLA GASEOSA

La densidad de la mezcla gaseosa puede ser calculada fácilmente suponiendo una mezcla de gases ideales.

$$\rho_M = \frac{(M_M)(P)}{R(T+460)} \quad (157)$$

ρ_M = densidad de la mezcla gaseosa

M_M = peso molecular de la mezcla gaseosa

P = presión a cualquier punto dado de los tubos catalizadores

CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA-DE LA MEZCLA GASEOSA

$$\hat{C}_{p_i} = A + BT + CT^2 + DT^3$$

$$\hat{C}_{p_M} = \sum_i \hat{C}_{p_i} Y_i \quad (=) \quad \frac{\text{BTU}}{\text{lb mol } ^\circ\text{F}} \quad (158)$$

CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LA MEZCLA GASEOSA

Como no existe un método generalizado para calcular la conductividad térmica de una mezcla de multicomponentes, ésta será determinada calculando la conductividad de cada componente multiplicando por su composición de la siguiente manera:

$$K_{f_M} = \sum_i K_{f_i} Y_i \quad (159)$$

K_{f_M} = conductividad térmica de la mezcla

K_{f_i} = conductividad térmica del componente "i" de la mezcla

Utilizando la correlación de Eucken modificada tenemos:

$$\frac{(K_{f_i})(M_i)}{\eta_i} = 3.52 + \frac{1.32 C_{p_i}}{\nu} \quad (160)$$

M_i = peso molecular del componente "i"

η_i = viscosidad del componente "i"

C_{p_i} = capacidad calorífica del componente "i"

ν = relación C_{p_i}/C_{v_i}

Sabemos que para gases ideales $C_p - C_v = R$ $C_v = C_p - R$

$$\nu = \frac{C_{p_i}}{C_{v_i}} = \frac{C_{p_i}}{C_{p_i} - R}$$

$$\text{°°} \quad K_{f_i} = \left(3.52 + \frac{1.32 C_{p_i}}{\nu_i} \right) \frac{(\eta_i)}{(M_i)} \quad (160-A)$$

solo hay que ser consistente en unidades y obtener BTU/(hr)(ft²) (°F/ft) o las equivalentes en sistema cgs Cal/(hr)(cm²)(°K/cm)

**CALCULO DEL NUMERO DE MOLES TOTALES INICIALES
DE LA MEZCLA GASEOSA**

$$S = (CH_4)_0 + (H_2)_0 + (N_2)_0 + S/C$$

$$S = 1.0 + \frac{0.0156}{0.1283} + \frac{0.0058}{0.1283} + \frac{0.8407}{0.1283}$$

$$S = 1.0 + 0.12159 + 0.04520 + 6.5526$$

$$S = 7.71940 \text{ lb mol}$$

**CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA "EFFECTIVA"
DE LA MEZCLA GASEOSA**

Una discusión detallada del transporte de calor en camas empacadas fué hecha por Argo y Smith¹⁴. Estos autores reconocieron que no hay una teoría completa que pueda ser construida sobre las bases conocidas hasta ahora, pero ellos intentaron tomar en cuenta todos los procesos que podrían ser esperados que tomaran parte en el transporte. La expresión que ellos derivaron fué necesariamente basada sobre una muy simplificada descripción de la cama empacada pero presumiblemente tiene el correcto tipo de dependencia sobre los varios términos que aparecen:

$$K_e = \epsilon \left(K_f + \frac{C_p G d_p}{\epsilon Pe} + \frac{4 \epsilon_r \sigma_r d_p T^3}{2 - \epsilon_r} \right) + (1 - \epsilon) \frac{h' K_s d_p}{2 K_s + h' d_p} \quad (161)$$

Los términos de la ecuación anterior representan en el orden en que se encuentran la conducción molecular, conducción de Eddy, radiación a través de los espacios huecos y conducción a través del sólido. La cantidad h' que aparece incluye todos los caminos para el transporte de una partícula a la siguiente, estando compuesta por términos como radiación, puntos de contacto y transferencia convectiva a y desde el fluido. Es remarcable decir que esta expresión contiene parámetros no ajustables estando basada completamente sobre el análisis teórico y sobre correlaciones establecidas para condiciones especiales.

La mayoría de las mediciones en este campo han sido hechas bajo condiciones en las cuales solo los términos de transporte de Eddy y conducción a través del sólido necesitaron ser con-

siderados. Si es asumido que por analogía con transferencia de masa el número de Peclet modificado se incrementa cuando el número de Reynolds es decrementado abajo de 100, toda la evidencia indica que la conducción a través del sólido es por lo menos tan importante como el transporte de Eddy cuando el número de Reynolds es menor que 50, aún con sólidos pobremente conductores como el vidrio. Esta característica de los resultados experimentales es bien reproducida por la teoría de Argo-Smith¹⁴. Es en la región de muy alta conductividad que la teoría falla.

La variable h' es al menos tan grande como el coeficiente de transferencia de calor por convección h , de tal manera que un límite bajo para el término de conducción es dado calculando éste, usando h en lugar de h' .

La diferencia en temperatura entre la superficie del catalizador y el fluido a los alrededores de los cilindros puede tener un importante efecto sobre la velocidad y puede ser cambiada significativamente cambiando el diámetro de partícula o el flujo. La única variable que está pendiente por definir aquí es el coeficiente de transferencia de calor el cual para una composición dada y temperatura del fluido puede ser escrito en la forma $h = g(N_{Re})/d_p$ donde la función del número de Reynolds escrita como $g(N_{Re})$ puede ser expresada como proporcional a alguna potencia del número de Reynolds, con el exponente entre 0.5 y 0.6 en el rango de interés general. Por lo tanto el coeficiente de transferencia de calor por convección entre catalizador y fluido queda representado de la siguiente manera:

$$h = \frac{(N_{Re})^{0.5}}{d_p}$$

Ahora, por otro lado, si es supuesto que la expresión como dada es una buena aproximación, debe ser concluido que las bases

experimentales para el cálculo de la conductividad térmica efectiva son inciertos. Hasta que alguna otra teoría sea desarrollada y que represente mejor los resultados experimentales o hasta que la teoría de Argo-Smith¹⁴ sea confirmada experimentalmente, podría ser recomendable tener una expresión simplificada conteniendo parámetros que puedan ser ajustados a los resultados experimentales. Una expresión sería:

$$K_c = \frac{0.6 h dp K_s}{2K_s + 0.7h dp} \quad (162)$$

la cual es exactamente análoga al último término de la ec'n (161) pero con el h menor substituida en lugar de h' , con un factor de 0.6 en lugar de $(1-\epsilon)$ y con un factor de 0.7 introducido en un término del denominador para reducir el efecto de un gran incremento en la conductividad de el sólido cuando el número de Reynolds es alto.

Para el término de transporte por radiación no hay las suficientes bases experimentales para incluir el factor ϵ . Polack¹⁵ concluyó de sus mediciones experimentales que el Damköhler¹⁶ estimado de 0.5 para el coeficiente es aceptable.

Como fué probado, el efecto de la radiación debe ser incrementado tanto como la fracción hueca lo sea; la variación en el usual rango encontrado es presumiblemente pequeña y puede ser despreciada.

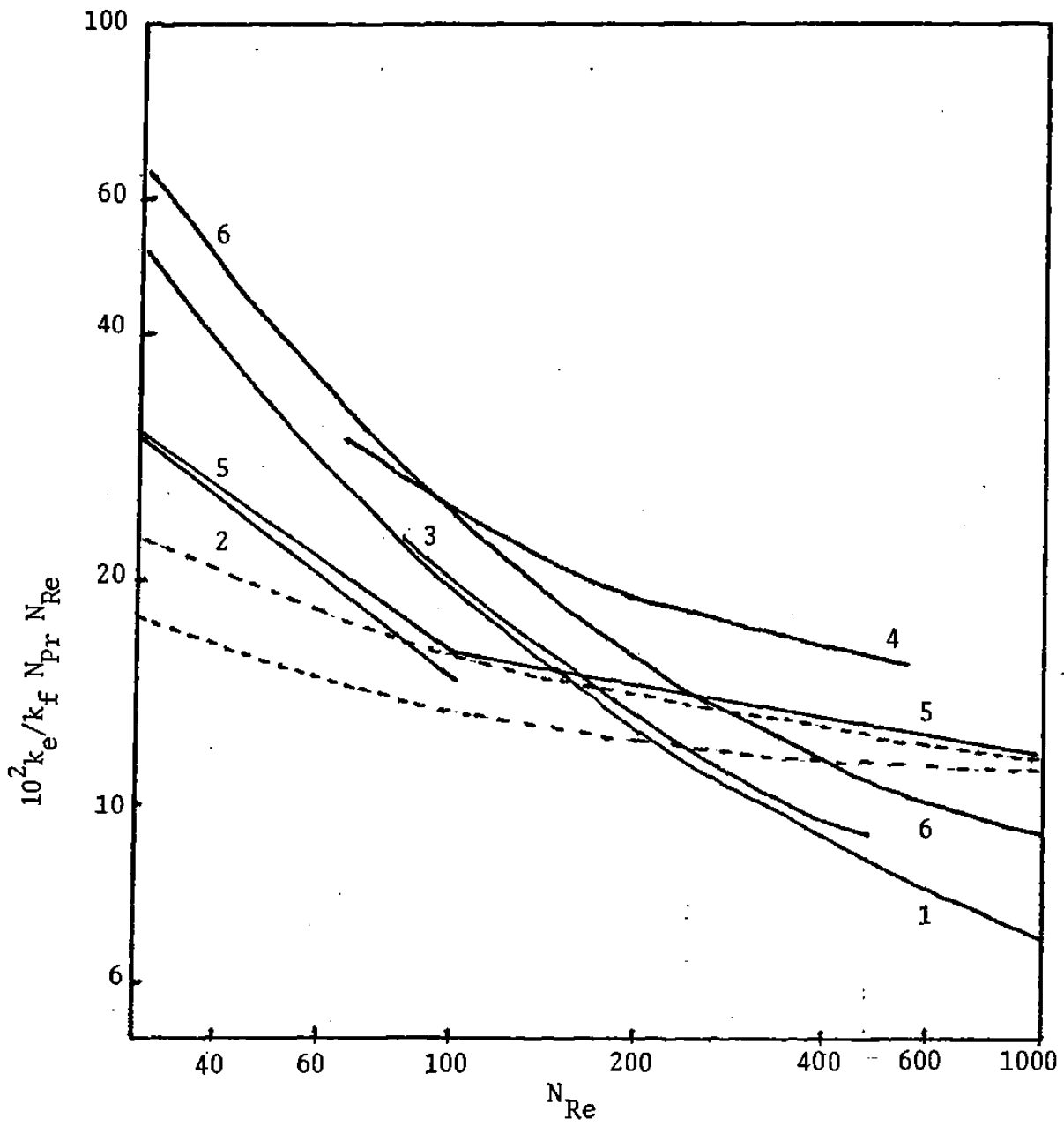
Como también es sabido, el efecto de la conducción molecular es despreciable cuando el número de Reynolds es mayor que 40. Todas las anteriores consideraciones nos llevan a la siguiente expresión propuesta para el cálculo de la conductividad térmica efectiva en una cama empacada:

$$K_e = \frac{C_p G d p}{N_{Pe}} + \frac{0.6 h d p K_s}{2K_s + 0.7 h d p} + 2 \epsilon_r \sigma_r d p T^3 \quad (163)$$

La expresión anterior es comparada con los resultados experimentales de las correlaciones de otros autores y los resultados son mostrados en la figura 17.

La decisión de mantener un límite superior de 10 sobre el número de Peclet aparente para la conducción de calor a altos números de Reynolds es justificada para los resultados de las mediciones sobre difusión de materia.

La conclusión de que un número de Peclet de 10 describe difusión de materia a elevados números de Reynolds nos lleva directamente al valor límite de 10 para la conducción térmica, donde la entalpía debe ser transportada por lo menos tan efectivamente como la materia.



1. Aerov y Umnik
2. Bunnell y otros
3. Campbell y Huntington
4. Coberly y Marshall
5. Maeda
6. Quinton y Storrow

CALCULO DEL NUMERO DE PRANDTL DE LA MEZCLA GASEOSA

$$Pr = (\text{viscosidad}) \frac{\hat{C}_{PM}}{K_F}$$

$$Pr = \frac{(\eta_M)(\hat{C}_{PM})}{(K_{fM})} \quad \text{hay que usar el } \hat{C}_p \text{ en unidades m\u00e1sicas: } \frac{\text{BTU}}{\text{lb} \cdot ^\circ\text{F}} \quad (164)$$

η_M = viscosidad de la mezcla

\hat{C}_{PM} = capacidad calor\u00edfica de la mezcla

K_{fM} = conductividad t\u00e9rmica de la mezcla

CALCULO DE LA DIFUSIVIDAD DEL METANO EN LA MEZCLA GASEOSA

Considerando una mezcla de gases ideales, la difusi\u00f3n de un componente "i" queda expresada por la siguiente ecuaci\u00f3n:

$$J_i = \frac{C^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \nabla X_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (165)$$

Para una mezcla gaseosa ideal de "n" componentes se conoce la relaci\u00f3n existente entre τ_{ij} (la difusividad de la pareja i-j en una mezcla de varios componentes) y D_{ij} (la difusividad de la pareja i-j en una mezcla binaria).

Puesto que las difusividades τ_{ij} dependen de la concentraci\u00f3n, no es conveniente utilizar la ecuaci\u00f3n (165). Curtis y Hirschfelder demostraron que la ec'n (165) puede re-arreglarse para dar:

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^n \frac{C_i C_j}{C^2 D_{ij}} (v_j - v_i) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C D_{ij}} (X_i N_j - X_j N_i) \quad (166)$$

Estas ecuaciones se denominan ecuaciones de Stefan-Maxwell. Obsérvese que aquí interviene " D_{ij} " en vez de " τ_{ij} " y que las difusividades " D_{ij} " son virtualmente independientes de la composición.

Para algunos cálculos así como para ciertas correlaciones, es conveniente definir una difusividad binaria efectiva " D_{im} " para la difusión de "i" en una mezcla.

Recordando que " D_{AB} " está definida mediante la expresión:

$$N_A = -c D_{AB} \nabla X_A + X_A (N_A + N_B) \quad (167)$$

" D_{im} " se define mediante una relación análoga:

$$N_i = -c D_{im} \nabla X_i + X_i \sum_{j=1}^n N_j \quad (168)$$

despejando ∇X_i de la ecuación (168) e igualando el resultado a ∇X_i de las ecuaciones de Stefan-Maxwell, se llega a

$$\frac{1}{c D_{im}} = \frac{\sum_{j=1}^n (1/c D_{ij}) (X_j N_i - X_i N_j)}{N_i - X_i \sum_{j=1}^n N_j} \quad (169)$$

En general, las difusividades " D_{im} " varían con la posición. En los casos en que esta variación es de poca importancia se pueden generalizar las fórmulas de la difusión binaria y las correlaciones del coeficiente de transferencia de materia reemplazando simplemente " D_{AB} " por " D_{im} ".

Para algunos tipos especiales de sistemas de difusión, esta fórmula de " D_{im} " (ecuación 169) resulta especialmente sencilla:

- a) Para trazas de los componentes 2, 3, ..., n en la especie 1 prácticamente pura,

$$D_{im} = D_{i1}$$

- b) Para sistemas en los que todas las difusividades D_{ij} son idénticas,

$$D_{im} = D_{ij}$$

- c) Para sistemas en los que los componentes 2, 3, ..., n se mueven con la misma velocidad (o están inmóviles),

$$\frac{1 - X_1}{D_{1m}} = \sum_{j=2}^n \frac{x_j}{D_{1j}} \quad (170)$$

$$D_{AB} = \frac{0.0018583 T^{3/2}}{(P)(\sigma_{AB})^2 (\Omega_{DAB})} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (171)$$

Teoría de Chapman-Enskog

$$D_{AB} \quad (=) \quad \text{cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$T \quad (=) \quad ^\circ\text{K}$$

$$P \quad (=) \quad \text{atm}$$

$$\sigma_{AB} \quad (=) \quad \text{A}^\circ \text{ (Angstrom)}$$

$$\Omega_{DAB} \quad (=) \quad \text{función adimensional}$$

j		σ, A°	$(\epsilon/K), ^\circ\text{K}$	M	σ_{1jA}°	$(\epsilon/K)_{1j}^\circ\text{K}$	$\Omega_{D,1j}$
1	CH ₄	3.758	148.6	16.0	-	-	
2	H ₂ O	2.641	809.1	18.0	3.200	3.150	
3	H ₂	2.827	59.7	2.0	3.292	3.259	
4	CO	3.690	91.7	28.0	3.724	3.723	
5	CO ₂	3.941	195.2	44.0	3.850	3.848	

Tabla No. 4

Potenciales de Lennard-Jones para difusividad

σ y (ϵ/K) son llamados potenciales de Lennard-Jones y son determinados a partir de datos de viscosidad y Ω_D es una función adimensional de la temperatura y del campo de potencial intermolecular para una molécula de A y otra de B. Este campo de potencial viene dado, aproximadamente, por la función de Lennard-Jones:

$$\phi_{AB}(r) = 4\epsilon_{AB} \left(\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right) \quad (172)$$

La estimación de los potenciales de Lennard-Jones puede realizarse satisfactoriamente combinando empíricamente los parámetros individuales de las especies A y B:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad (173)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (174)$$

$$\Omega_{DAB} = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} \quad (175)$$

donde:

$$T^* = \frac{K T}{\epsilon_{AB}}$$

$$A = 1.06036$$

$$B = 0.15610$$

$$C = 0.19300$$

$$D = 0.47635$$

$$E = 1.03587 \quad (176)$$

$$F = 1.52996$$

$$G = 1.76474$$

$$H = 3.89411$$

CALCULO DE LA DIFUSIVIDAD DE EDDY

Bernard y Wilhelm¹⁸ mostraron que la difusividad radial en un tubo empacado es proporcional a la velocidad másica y diámetros de partícula cuando el número de Reynolds está arriba de 200 y que la difusividad en este rango es mayor que la difusión molecular. Ellos concluyeron de estos resultados que la difusión en este rango de número de Reynolds puede ser relacionada por completo a un número de Peclet igual o cercano a 10, con el diámetro de las partículas usado para calcular la longitud característica (L/d_p).

Numerosos investigadores han realizado trabajos de mediciones de difusividad radial en camas empacadas (Laitinen¹⁷, Aeroy y Umnik⁸, Cambell y Huntington⁶, etc.) y todos han estado en acuerdo que el promedio radial para el número de Peclet es cercano a 10 cuando el número de Reynolds está arriba de 100 y que éste aumenta cuando el número de Reynolds es disminuido en su valor. Los resultados de Laitinen¹⁷ pueden ser tomados como representativos y son mostrados en la figura 18 que es una gráfica suavizada por él mismo y ajustada con un factor para hacer al número de Peclet aproximarse a 10 a altos números de Reynolds.

Debe ser mantenido en mente que todas estas mediciones fueron hechas con agua en la cual la difusividad molecular es despreciablemente pequeña. Cuando el fluido es un gas con un número de Schmidt teniendo el orden de magnitud de la unidad, el número de Peclet para difusión molecular es el producto de el número de Schmidt y el número de Reynolds. Aún si el efecto de la difusión molecular es multiplicado por la fracción hueca y por otro factor de 1/3, para tomar cuidado de la tortuosidad

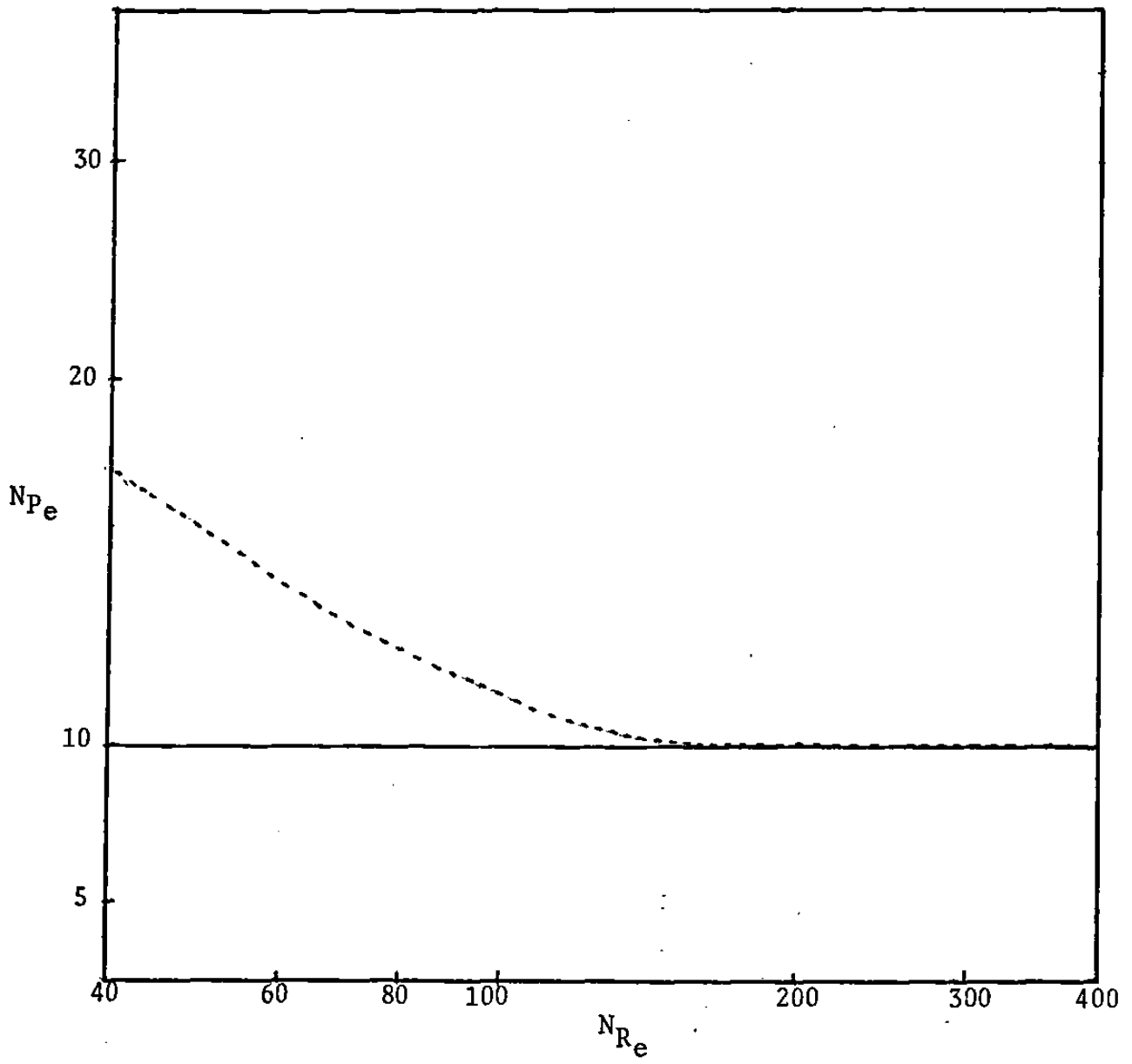


FIG. 18
REPRESENTACION GRAFICA DEL NUMERO DE PECLET

de el camino de la difusión, la contribución llega a ser considerable cuando el número de Reynolds es menor que 20.

Las descripciones de transferencia de calor y masa ensambladas en este estudio no deben ser usadas para un número de Reynolds menor que 40.

INTEGRACION NUMERICA

Las ecuaciones del balance diferencial de masa, balance de energía y caída de presión pueden ser integrados a lo largo del tubo:

$$\frac{dx}{dz} = \frac{(A_{in})(r_{CH_4})}{(N_{CH_4})_I} \quad (38)$$

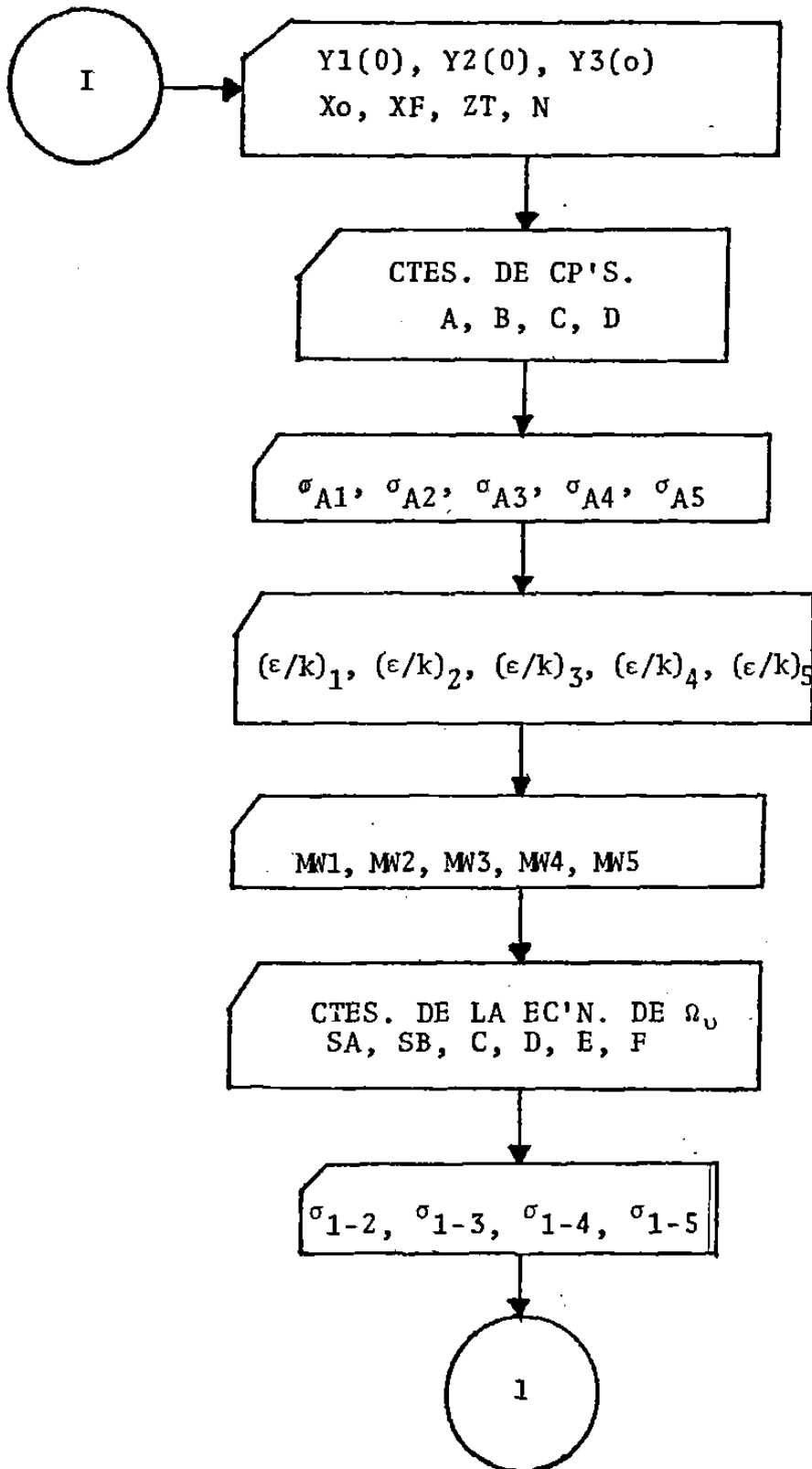
$$\frac{dT}{dz} = \frac{(\sum \Delta H_j)r_j A_{in}}{N_T \hat{C}_p} + \frac{\pi Dh (T_w - T)}{N_T \hat{C}_p} \quad (85)$$

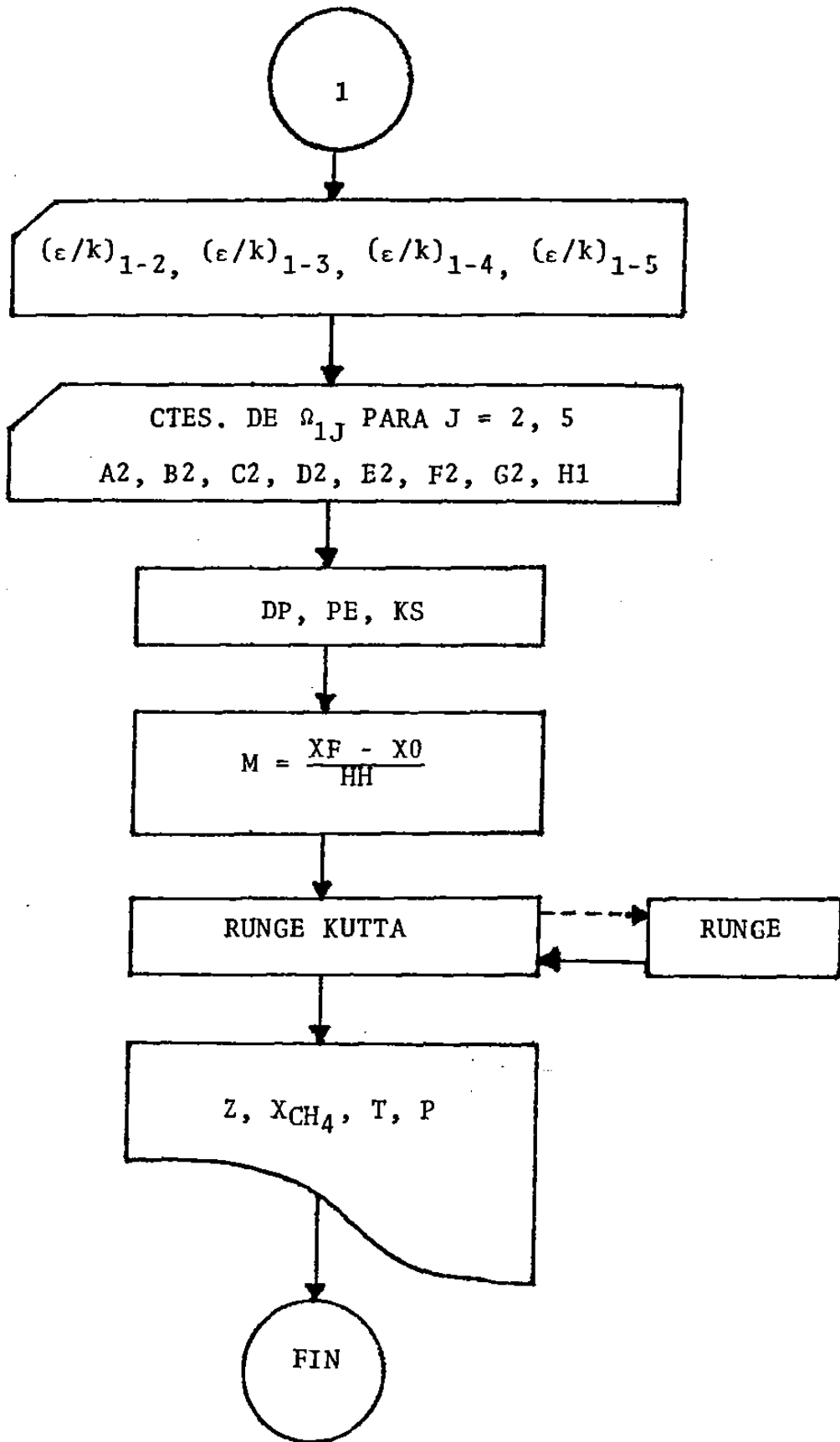
$$\frac{dP}{dz} = - (\text{constante})(G^2/\rho) \quad (139)$$

El método de cuatro orden de Runge-Kutta fué empleado aquí usando incrementos de ΔZ de 1.0 ft.

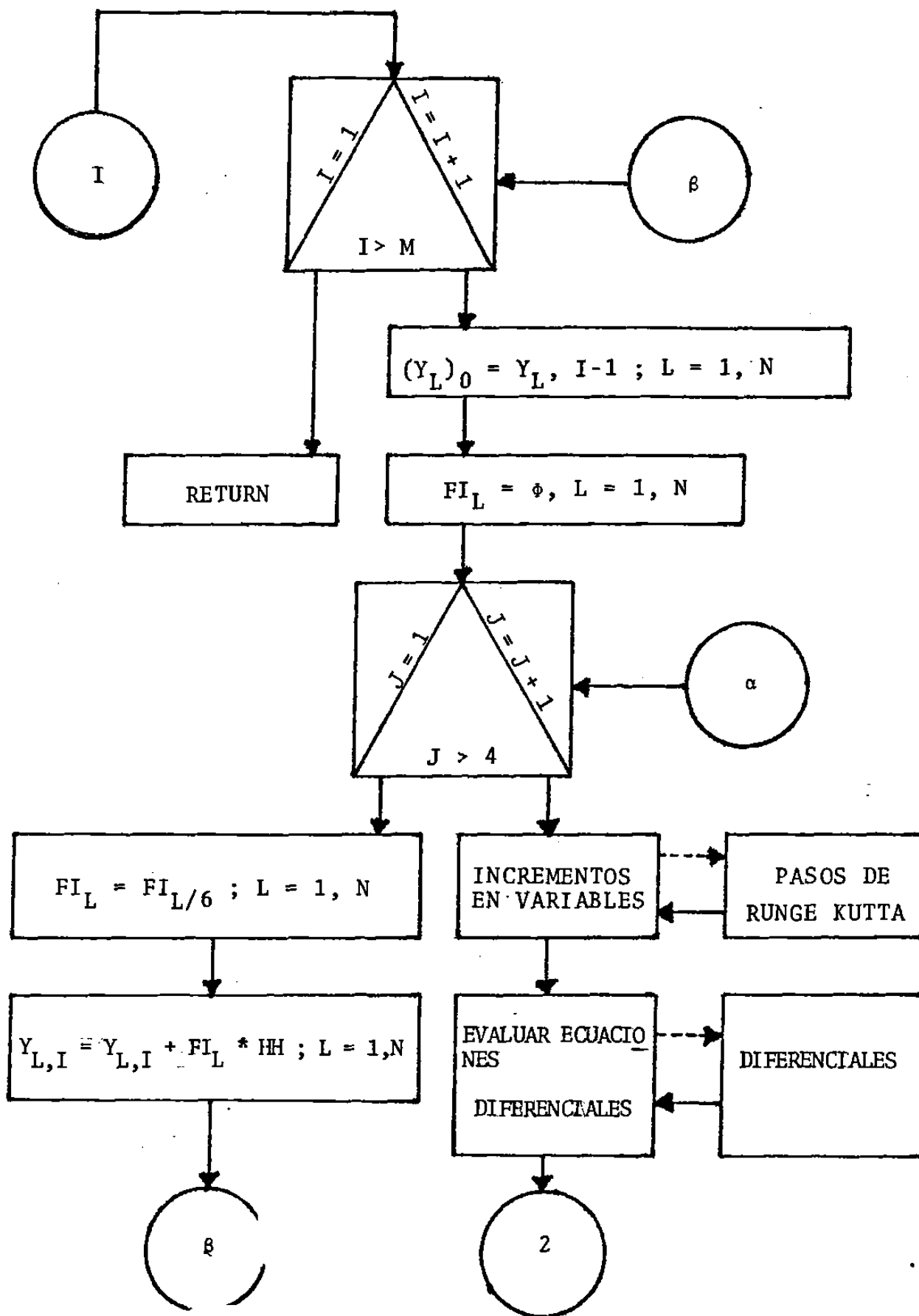
DIAGRAMA DE FLUJO

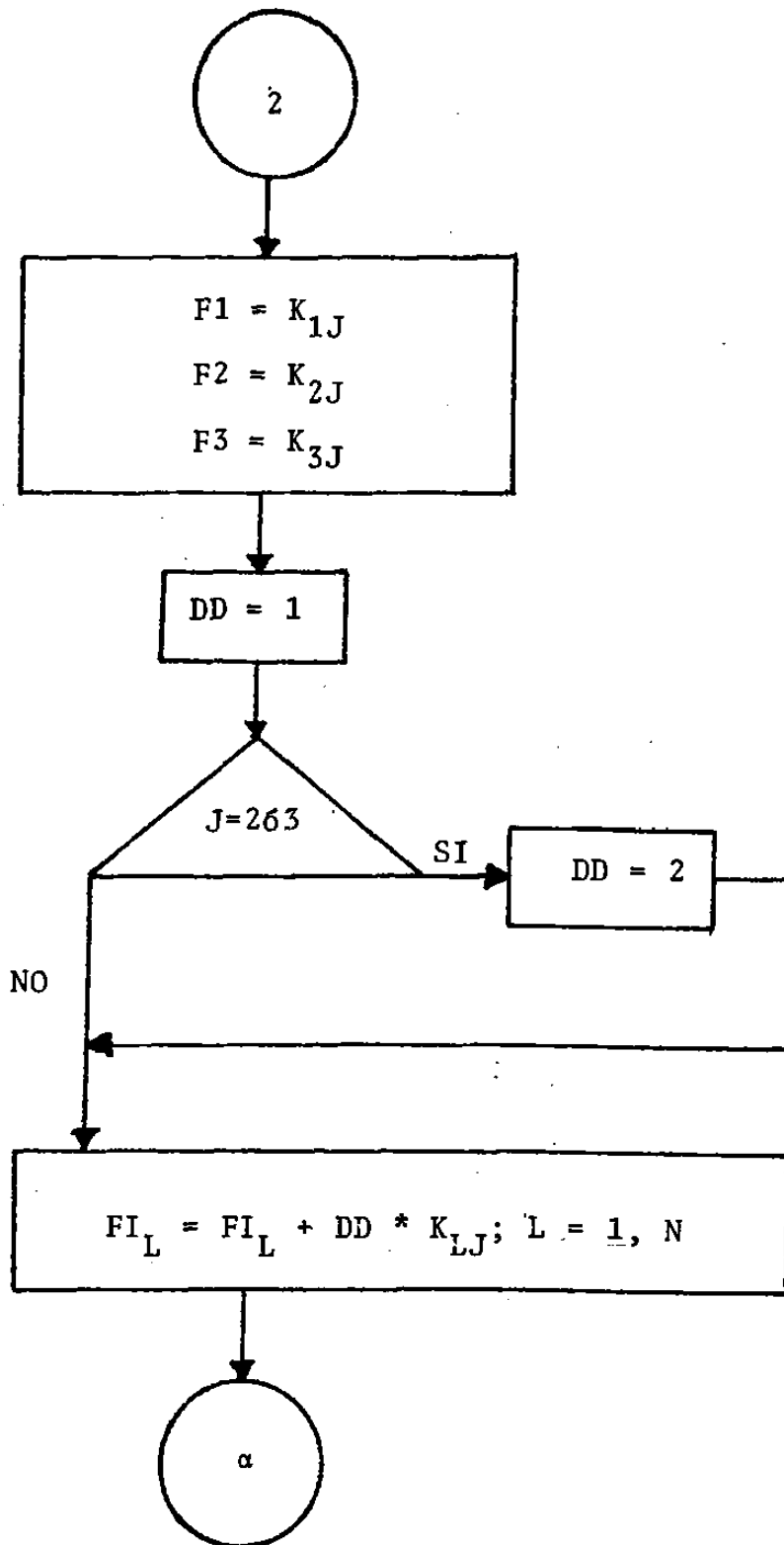
A) Programa Principal.





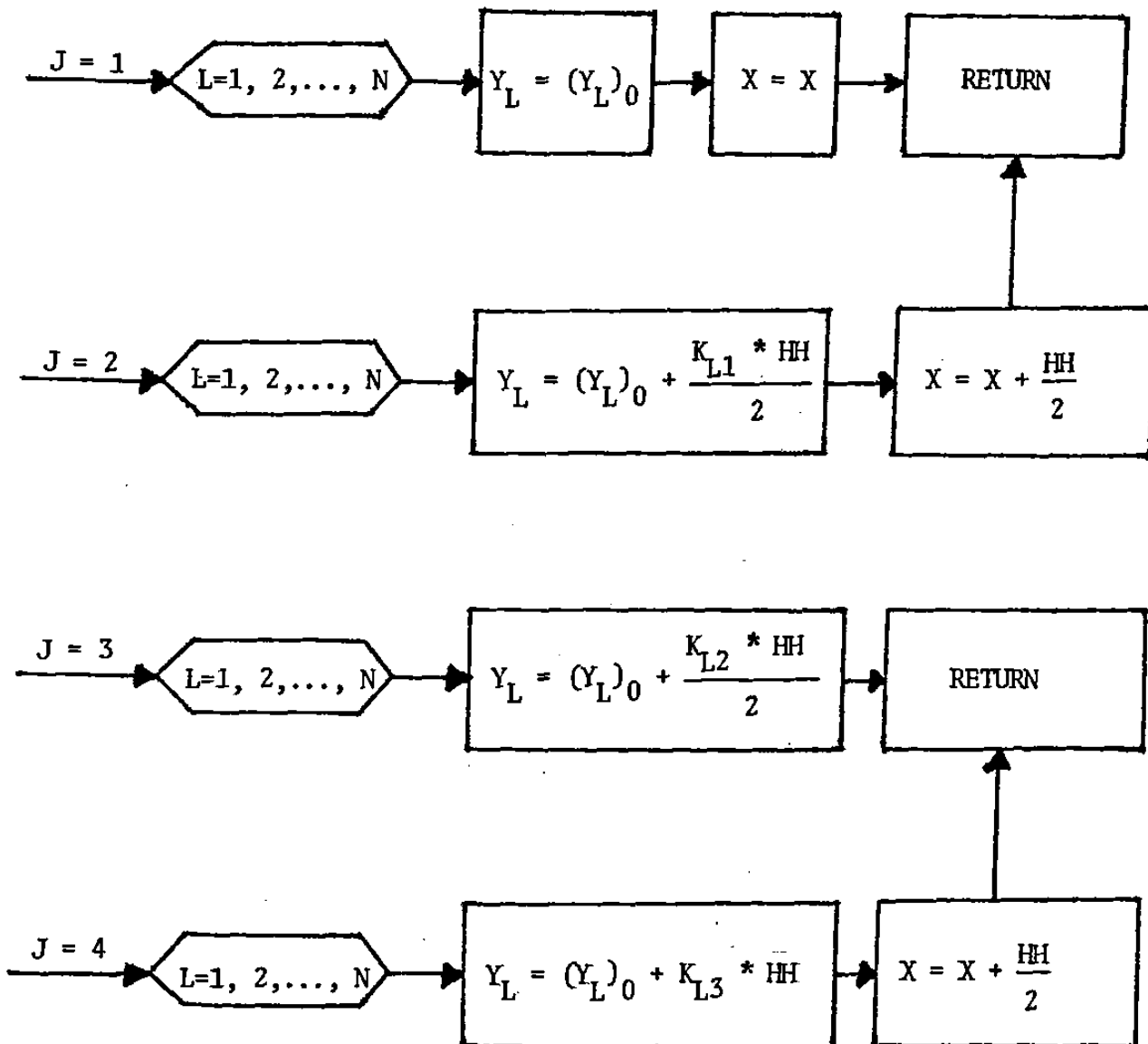
B) Diagrama de flujo para la subrutina RUNGE



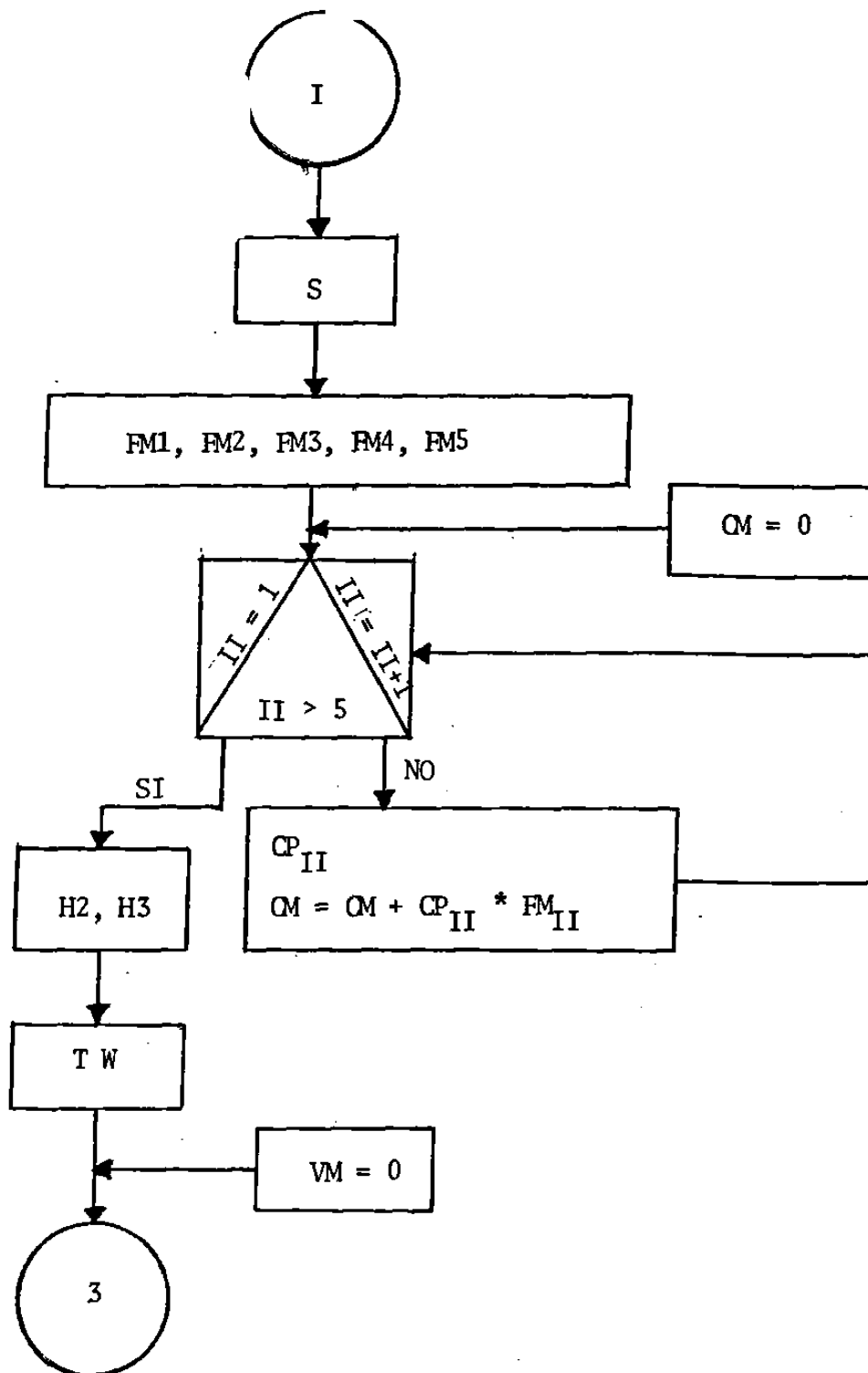


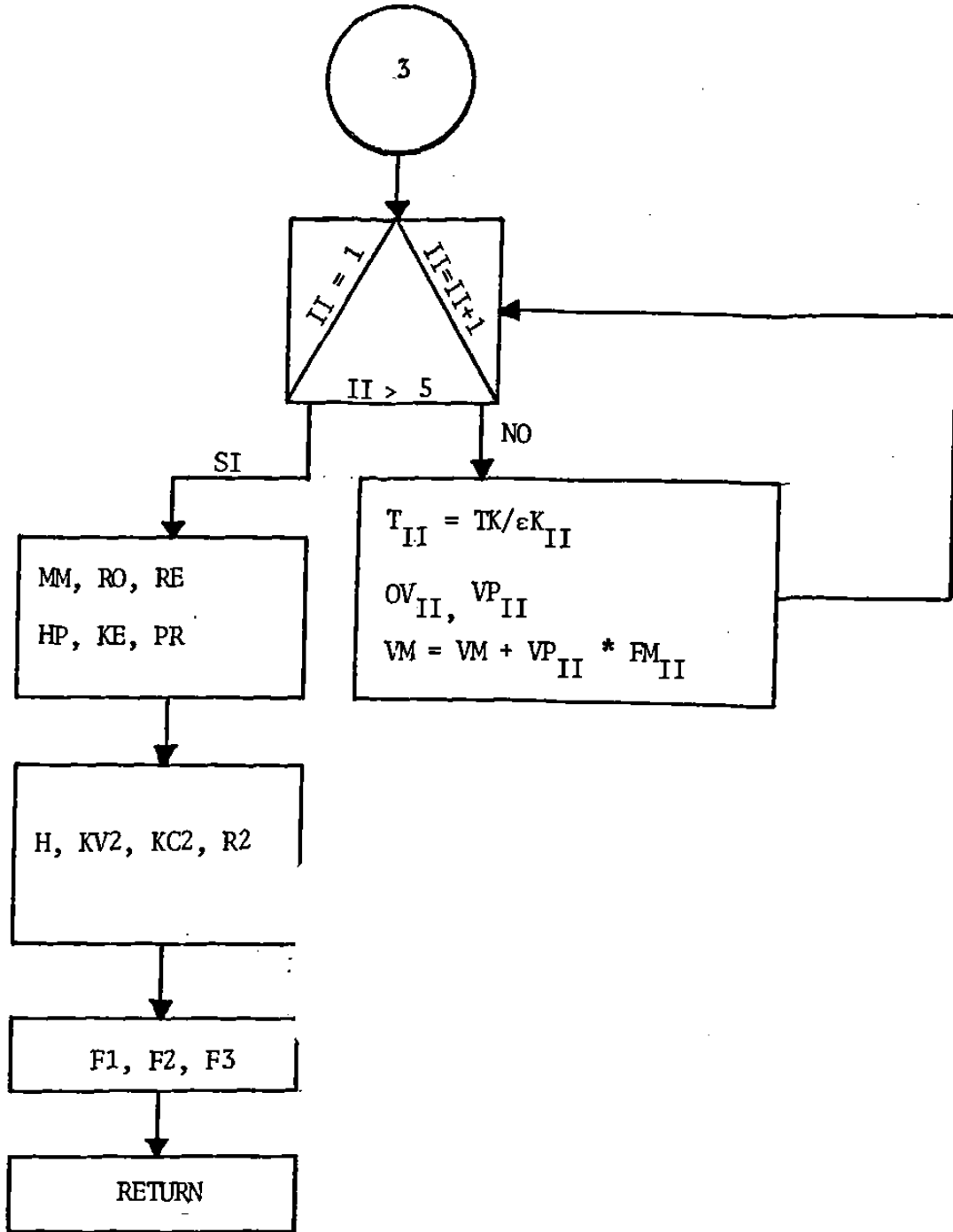
C) Subrutinas para evaluar los incrementos en cada variable dependiente,

PASOS DE RUNGE KUTTA



D) Diagrama de flujo para la subrutina DIFERENCIALES





SENSIBILIDAD DEL ANALISIS

Un perfil de la temperatura de un tubo de una unidad comercial de reformación es aproximado mediante la siguiente expresión:

$$T_w = 1300 + 17Z_D - 0.2(Z_D)^2 \quad (177)$$

para la porción calentada de 40 pies de longitud de tubo con los primeros 3 pies sin calentar. Este perfil está basado en cientos de lecturas tomadas con pirómetro óptico.

La figura 19 es una representación gráfica de este perfil.

La temperatura de la mezcla gaseosa dentro del tubo empieza 30°F más alta que la temperatura actual de alimentación, lo cual es debido a que se toma en cuenta el calor liberado por las reacciones de craqueo.

Debido a la alta naturaleza endotérmica de las reacciones de reformación, la temperatura cae aproximadamente 70°F en la porción del tubo sin calentar. En la porción calentada la temperatura se eleva monótonicamente. La conversión es indicada en la porción media de la figura 19.

Altas temperaturas favorecen tanto a la velocidad como al equilibrio de las reacciones de reformación. La pendiente del perfil de la conversión es menor en el tramo de tubo sin calentar que en el resto del tubo calentado.

La pendiente vuelve a bajar nuevamente cuando la conversión se aproxima al 90 por ciento donde las concentraciones de los reactivos son poco favorables para llevar la conversión más adelante.

La caída de presión dentro del tubo es indicada por el decremento monótono del perfil de presión. Este perfil es mostrado en la porción baja de la figura 19.

Debe ser aclarado que la temperatura de la pared del-tubo T_w ha sido tratada como una variable independiente para todos los casos y no puede ser mantenida como constante cuando la presión de alimentación, temperatura o velocidad son cambiados.

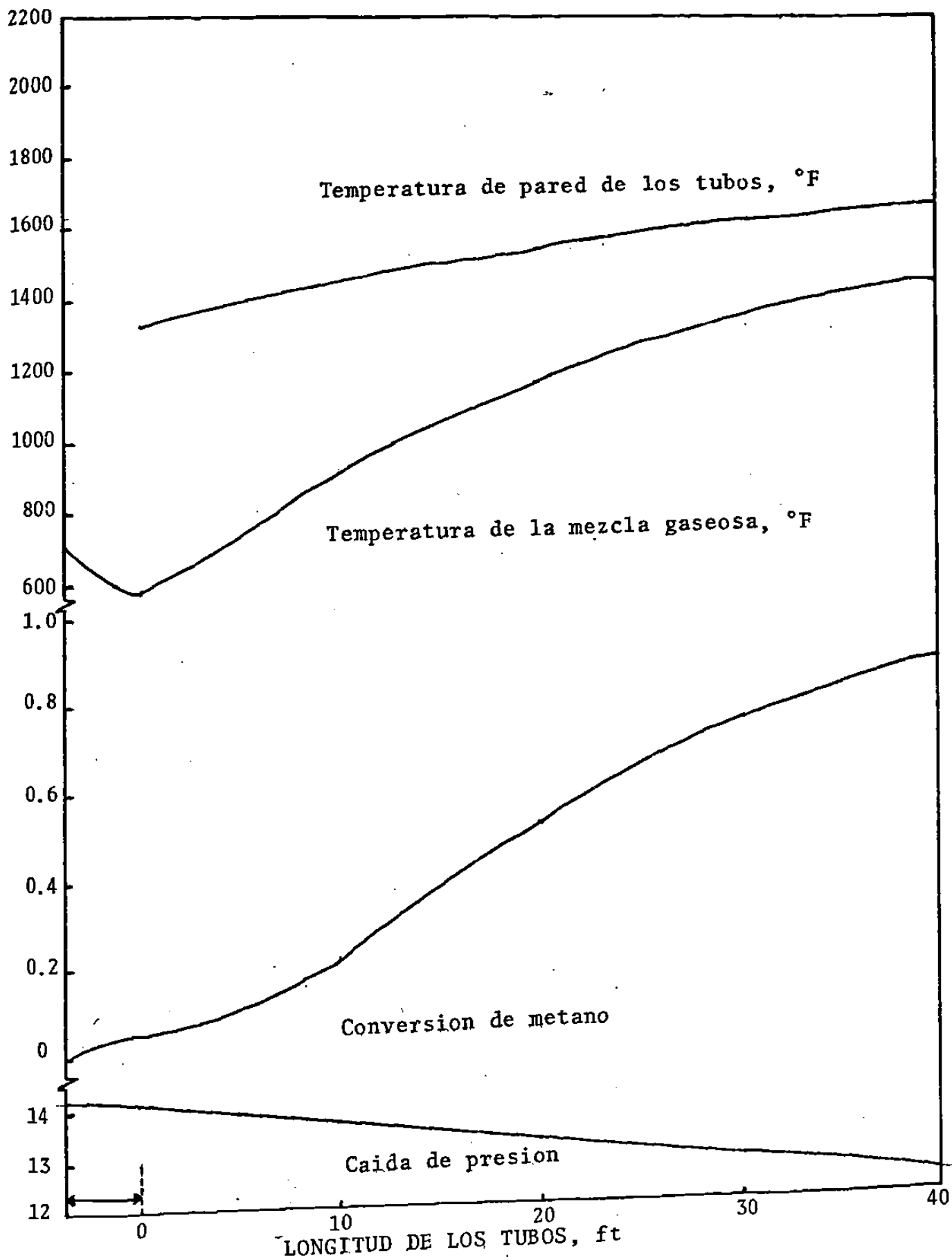


FIG. 19
SENSIBILIDAD DEL ANALISIS

R E S U L T A D O S

El listado del programa desarrollado, así como los valores encontrados por el mismo (tabla No. 5) de las variables (conversión de metano, temperatura de la mezcla gaseosa y caída de presión en los tubos catalizadores) como una función de la distancia a lo largo de los tubos del reformador, se muestran a continuación.

Del mismo modo, las figuras 20, 21 y 22 muestran gráficamente el comportamiento de la conversión de metano, temperatura de la mezcla gaseosa y caída de presión en los tubos catalizadores respectivamente a lo largo de los tubos del reformador.

```

JL121
10 DIM X(100),K(4,4),Y(4,100),FI(4),YI(100)
20 ESC$ = CHR$(27):ET$ = ESC$ + "T":SUB$ = ESC$ + "S" + CHR$(1)
30 REM LECTURA DE DATOS
40 GOSUB 580
50 REM LLAMADA A RUNGE-KUTTA
60 GOSUB 130
70 REM IMPRESION DE RESULTADOS
80 PRINT "          Z(ft)          X";ESC$;"S";CHR$(1);"CH4";ESC$;
" T";"          T";SUB$;"GAS";ET$;"(gdo. F)";"          P(atm)";CHR$(9)
85 PRINT : PRINT
90 FOR I = 1 TO M
100 PRINT TAB(20);INT(100 * X(I + 1)) / 100;TAB(27);INT(100000 * Y
(I,I + 1)) / 100000;TAB(37);INT(100 * Y(2,I + 1)) / 100;TAB(10);INT
(1000 * Y(3,I + 1)) / 1000
110 NEXT I
120 END
130 REM SUBROUTINA RUNGE-KUTTA
140 XF = ZT
150 PRINT : PRINT : M = (XF - XO) / HH
160 N = 3
170 PRINT : PRINT
180 REM
190 HOME
200 FOR I = 1 TO M
210 PRINT : PRINT
220 FOR L = 1 TO N
230 FI(L) = 0
240 NEXT L
250 X(I + 1) = XO + I * HH: X = X(I)
260 FOR J = 1 TO 4
270 REM VIAJE A CALCULO DE K
280 ON J GOSUB 500,520,530,550
290 REM VIAJE A SUBROUTINAS PARA CALCULAR DY/DX
300 GOSUB 800
310 REM ASIGNACION DE LAS DY/DX A LAS K CORRESPONDIENTES Y SUMANDO LAS K
320 DD = 1
330 IF J = 2 OR J = 3 THEN DD = 2
340 FOR L = 1 TO N
350 FI(L) = FI(L) + DD * K(L,J)
360 NEXT L
370 NEXT J
380 REM
390 REM
400 REM
410 REM ASIGNACION DE LOS VALORES DE X,Y A SUS VECTORES CORRESPONDIENTES
420 FOR L = 1 TO N:FI(L) = FI(L) / 6: NEXT L
430 REM
440 FOR L = 1 TO N
450 Y(L,I + 1) = Y(L,I) + HH * FI(L)
460 NEXT L
470 NEXT I

```

```

480 RETURN
490 REM PASOS DEL METODO RUNGE-KUTTA
500 X = X(I): FOR L = 1 TO N: YI(L) = Y(L, I): NEXT L: RETURN
510 RETURN
520 X = X(I) + HH / 2: FOR L = 1 TO N: YI(L) = Y(L, I) + HH * K(L, J - 1) / 2:
NEXT L: RETURN
530 FOR L = 1 TO N: YI(L) = Y(L, I) + HH * K(L, J - 1) / 2: NEXT L
540 RETURN
550 X = X(I) + HH / 2: FOR L = 1 TO N: YI(L) = Y(L, I) + HH * K(L, J - 1): NEX
L
560 RETURN
570 REM SUBROUTINA PARA EVALUAR LAS ECUACIONES DIFERENCIALES
580 REM LECTURA DE DATOS
590 READ X0, Y(1, 1), Y(2, 1), Y(3, 1), SC, ME, A, B, ZT, HH
600 DATA 3, 0.08, 600, 14.2, 6.5526, 293.5912, 0.666, 0.10, 05, 1
610 READ A(1), B(1), C(1), D(1)
620 DATA 4.598, 1.245E-2, 2.86E-6, -2.703E-9
630 READ A(2), B(2), C(2), D(2)
640 DATA 7.701, 4.595E-4, 2.521E-6, -0.859E-9
650 READ A(3), B(3), C(3), D(3)
660 DATA 4.728, 1.754E-2, -1.338E-5, 4.097E-9
670 READ A(4), B(4), C(4), D(4)
680 DATA 7.373, -0.307E-2, 6.662E-6, -3.037E-9
690 READ A(5), B(5), C(5), D(5)
700 DATA 6.483, 2.215E-3, -3.298E-6, 1.826E-9
710 READ SM(1), SM(2), SM(3), SM(4), SM(5)
720 DATA 3.758, 2.641, 3.941, 3.690, 2.827
730 READ EK(1), EK(2), EK(3), EK(4), EK(5)
740 DATA 148.6, 809.1, 195.2, 91.7, 59.7
750 READ MW(1), MW(2), MW(3), MW(4), MW(5)
760 DATA 16, 18, 44, 28, 2
770 READ SA, SB, C, D, E, F
780 DATA 1.16145, 0.14874, 0.52487, 0.77320, 2.16178, 2.43787
790 RETURN
800 REM SUBROUTINA PARA EVALUAR LAS EC'NS DIFERENCIALES
810 S = 7.7194076 + 2 * YI(1)
820 REM FRACCIONES MOLARES
830 FM(1) = (1 - YI(1)) / S
840 FM(2) = (SC - YI(1) - (A - B * X / ZT) * YI(1)) / S
850 FM(3) = ((A - B * X / ZT) * YI(1)) / S
860 FM(4) = (YI(1) - (A - B * X / ZT) * YI(1)) / S
870 FM(5) = (0.0156 + 3 * YI(1) + (A - B * X / ZT) * YI(1)) / S
880 REM CALCULO DE CP'S DE CADA COMP. Y EL MEDIO DE LA MEZCLA
890 CM = 0: TK = (YI(2) - 32) / 1.8 + 273.15
900 FOR II = 1 TO 5
910 CP(II) = A(II) + B(II) * TK + C(II) * TK ^ 2 + D(II) * TK ^ 3
920 CM = CM + CP(II) * FM(II)
930 NEXT II
940 REM CALORES DE REACCION
950 H2 = 88615 + 14.523 * (TK - 298) - 4.66725E - 3 * (TK ^ 2 - 298 ^ 2) -
871E - 6 * (TK ^ 3 - 298 ^ 3)
960 H3 = -17680 - 3.863 * (TK - 298) + 1.11825E - 2 * (TK ^ 2 - 298 ^ 2)
871E - 6 * (TK ^ 3 - 298 ^ 3)

```



```

0970 REM TEMPERATURA DE PARED
0980 ZD = 0
0990 IF X >= 3 THEN ZD = X - 3
1000 TT = 1300 + 17 * ZD - 0.2 * (ZD) ^ 2
1010 TW = TT
1020 IF X < 3 THEN TW = 700
1030 REM CALCULO DE VISCOSIDAD DE I
1040 VM = 0
1050 FOR II = 1 TO 5
1060 T(II) = TK / EK(II)
1070 OV(II) = SA / (T(II) ^ SB) + C / EXP (D * T(II)) + E / EXP (F * T(II))
1080 VP(II) = 6.45898E - 3 * SQRT (MW(II) * YI(2)) / (OV(II) * SM(II) ^ 2)
1090 VM = VM + VP(II) * FM(II)
1100 NEXT II
1110 REM PESO MOLECULAR PROMEDIO
1120 MM = 0
1130 FOR II = 1 TO 5:MM = MM + MW(II) * FM(II)
1140 NEXT II
1150 RO = MM * YI(3) / (0.7302 * (YI(2) + 460))
1160 RE = 273.8 / VM
1170 REM CONDUCTIVIDAD TERMICA DE MEZCLA
1180 DP = 0.05:PE = 10:KS = .1209
1190 FOR II = 1 TO 5
1200 HP = (RE ^ .55) / DP
1210 KE = CM * 42.134011 * DP / PE + (.6 * HP * DP * KS) / (2 * KS + .7 * H
P * DP)
1220 REM PRANTL
1230 PR = CM * VM / (KE * MM)
1240 REM COEF. DE TRANS. DE CALOR H
1250 H = 0.004 * (KE / DP) * (2.58 * (RE ^ .3333) * PR ^ .3333 + 0.094 * (R
E ^ 0.8) * PR ^ 0.4)
1260 REM CTE DE EQUILIBRIO Y CTE CINETICA
1270 KV2 = EXP (31720 / (YI(2) + 460) - 7.912)
1280 KC2 = EXP (- 41195 / (YI(2) + 460) + 26.377)
1290 REM VELOCIDAD DE REACCION
1300 R2 = KV2 * (KC2 * FM(1) * FM(2) ^ 2 - FM(5) ^ 4 * FM(3) * YI(3) ^ 2)
1310 REM ECUACIONES DIFERENCIALES
1320 F1 = 1.236E - 6 * R2
1330 T1 = (H2 * YI(1) / (S * CM))
1340 T2 = (H3 / (S * CM)) * ((A - B * X / ZT) * YI(1)) * 5.4057937
1350 T3 = (0.241247 * H * (TW - YI(2))) / (S * CM)
1360 F2 = T1 + T2 + T3
1370 F3 = - (3E - 10) * (5476 ^ 2) / RO
1380 K(1,J) = F1
1390 K(2,J) = F2
1400 K(3,J) = F3
1410 RETURN

```

Z (ft)	X_{CH_4}	T_{gas} (gdo. F)	P (atm)
4	.07374	632.01	14.17
5	.07338	672.39	14.14
6	.07522	712.74	14.108
7	.07841	753.75	14.076
8	.08286	795.88	14.042
9	.0887	839.62	14.007
10	.09617	885.49	13.97
11	.10558	934.09	13.932
12	.11732	986.1	13.892
13	.13187	1042.25	13.851
14	.14976	1103.36	13.807
15	.1716	1170.25	13.761
16	.19803	1243.64	13.713
17	.2296	1324.01	13.662
18	.26671	1411.35	13.609
19	.3094	1504.89	13.551
20	.35719	1602.79	13.49
21	.40896	1702	13.425
22	.46303	1798.5	13.355
23	.51736	1887.98	13.281
24	.56997	1966.78	13.203
25	.61927	2032.72	13.122
26	.66427	2085.47	13.037
27	.70454	2126.17	12.949
28	.74011	2156.88	12.858
29	.77128	2179.89	12.765
30	.79849	2197.31	12.67
31	.82224	2210.83	12.573
32	.84297	2221.75	12.475
33	.86112	2230.96	12.375
34	.87703	2239.06	12.274
35	.89101	2246.47	12.171
36	.90333	2253.43	12.067
37	.91421	2260.1	11.961
38	.92383	2266.6	11.854
39	.93236	2272.97	11.745
40	.93992	2279.26	11.635

TABLA NO. 5

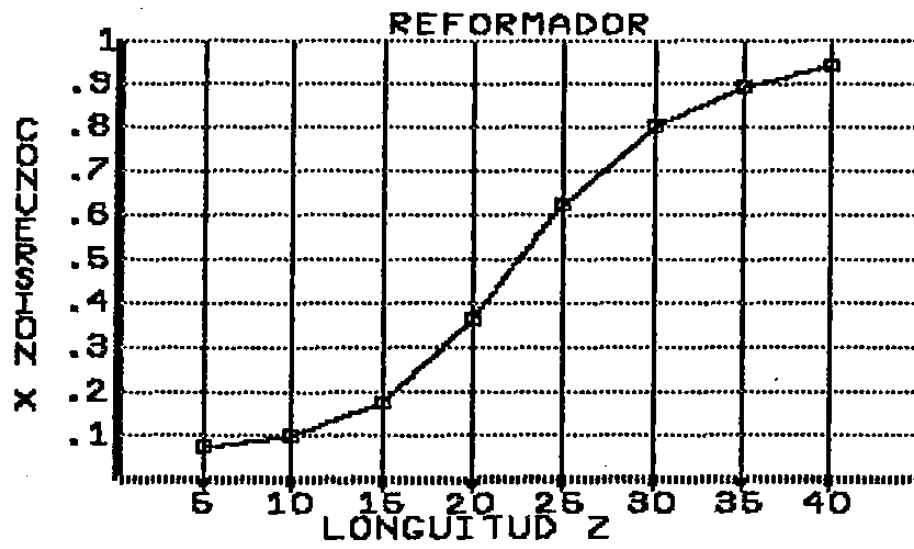


FIG. 20

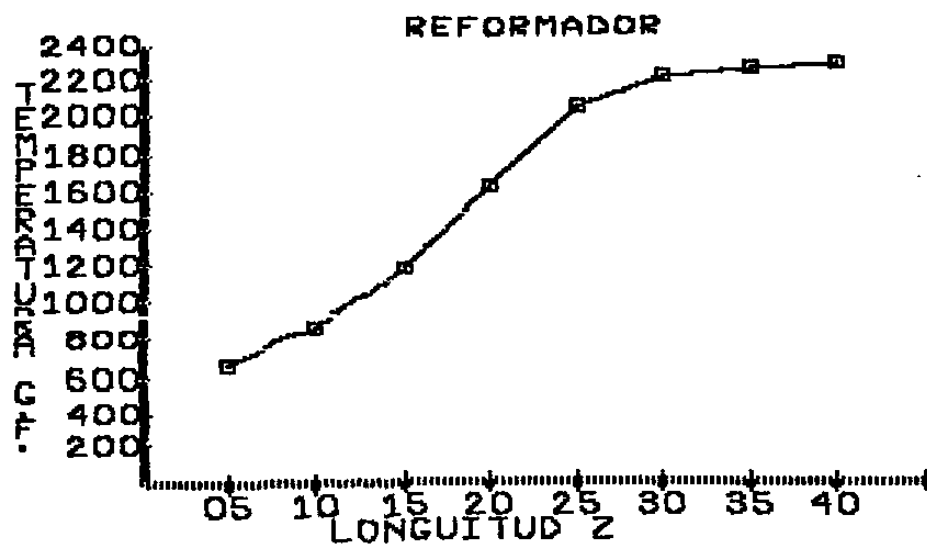


FIG. 21

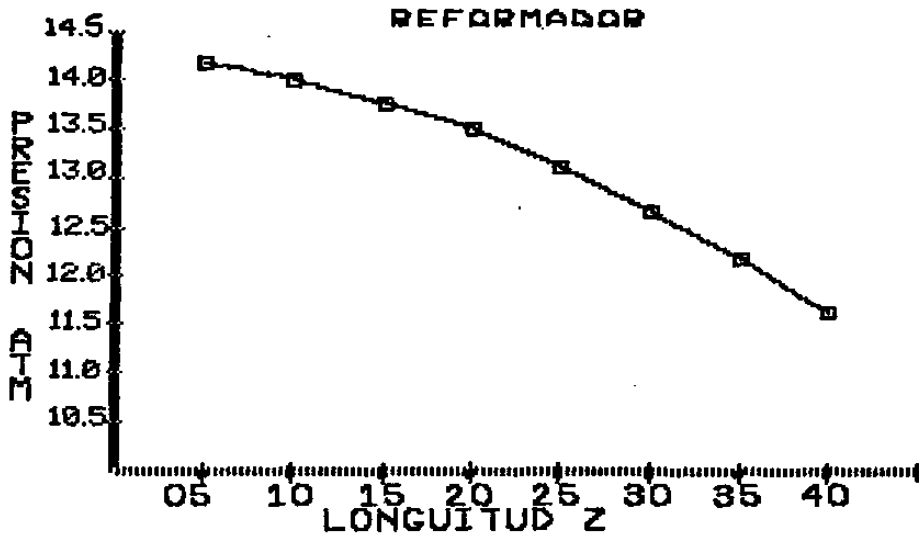


FIG. 22

Z (ft)	X _{CH₄}	T _{0AS} (gdo. F)	P (atm)
4	.07367	631.26	14.17
5	.07308	665.76	14.14
6	.07455	700.49	14.109
7	.07727	736.08	14.077
8	.08109	772.95	14.043
9	.08607	811.54	14.009
10	.09237	852.28	13.973
11	.10024	895.68	13.936
12	.10999	942.33	13.897
13	.12201	992.88	13.857
14	.13679	1048.07	13.815
15	.15486	1108.71	13.772
16	.17686	1175.59	13.726
17	.20343	1249.45	13.677
18	.23518	1330.73	13.626
19	.27252	1419.4	13.572
20	.31551	1514.6	13.514
21	.36367	1614.35	13.452
22	.41583	1715.39	13.386
23	.47024	1813.49	13.315
24	.52481	1904.11	13.241
25	.5775	1983.49	13.162
26	.62674	2049.49	13.079
27	.67152	2101.88	12.993
28	.71147	2142	12.904
29	.74666	2172.05	12.813
30	.77742	2194.42	12.719
31	.80421	2211.26	12.623
32	.82755	2224.31	12.525
33	.84789	2234.84	12.426
34	.86566	2243.73	12.325
35	.88122	2251.59	12.223
36	.89488	2258.8	12.119
37	.9069	2265.61	12.014
38	.9175	2272.16	11.907
39	.92686	2278.56	11.799
40	.93514	2284.86	11.689

Los resultados fueron obtenidos utilizando el valor de 0.1 como exponente del número de Reynolds utilizado en la ecuación para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor. A su vez esta función del número de Reynolds fué sustituida en la ecuación del cálculo de la conductividad térmica efectiva de la mezcla gaseosa.

(Ver ecuación 161.)

Z (ft)	X_{CH_4}	T_{0as} (gdo. F)	P (atm)
4	.074	635.36	14.17
5	.07455	701.3	14.139
6	.07775	764.2	14.107
7	.0829	825.3	14.072
8	.09021	885.67	14.036
9	.10008	946.33	13.998
10	.11299	1008.32	13.958
11	.12943	1072.7	13.916
12	.14995	1140.49	13.872
13	.17508	1212.64	13.825
14	.2053	1289.85	13.776
15	.24089	1372.41	13.724
16	.28189	1460	13.669
17	.32787	1551.41	13.61
18	.37792	1644.43	13.547
19	.43058	1735.94	13.481
20	.48407	1822.35	13.41
21	.53657	1900.31	13.336
22	.58649	1967.47	13.258
23	.6327	2022.88	13.176
24	.67461	2067.02	13.092
25	.71206	2101.3	13.005
26	.7452	2127.62	12.915
27	.77438	2147.89	12.824
28	.80002	2163.77	12.73
29	.82253	2176.57	12.635
30	.84233	2187.26	12.539
31	.85977	2196.54	12.441
32	.87516	2204.87	12.341
33	.88878	2212.57	12.24
34	.90086	2219.83	12.138
35	.91158	2226.8	12.034
36	.92112	2233.56	11.929
37	.92961	2240.16	11.822
38	.93719	2246.64	11.714
39	.94395	2253.03	11.605
40	.94999	2259.35	11.494

Estos resultados fueron obtenidos utilizando el valor de 1.0 como exponente del número de Reynolds utilizado en la ecuación para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor. A su vez esta función del número de Reynolds fué sustituida en la ecuación del cálculo de la conductividad térmica efectiva de la mezcla gaseosa.

(Ver ecuación 161.)

Z (ft)	X _{CH4}	T _{gas} (gdo. F)	P (atm)
4	.07553	656.62	14.17
5	.08006	881.47	14.136
6	.0931	1041.44	14.097
7	.11541	1162.45	14.054
8	.14626	1259.49	14.007
9	.18397	1341.55	13.957
10	.22666	1413.87	13.905
11	.27252	1479.32	13.849
12	.32001	1539.29	13.791
13	.36779	1594.35	13.731
14	.41481	1644.64	13.667
15	.46024	1690.2	13.602
16	.5035	1731.08	13.533
17	.54421	1767.48	13.463
18	.58219	1799.71	13.391
19	.61737	1828.18	13.316
20	.64979	1853.34	13.24
21	.67956	1875.65	13.162
22	.70684	1895.54	13.082
23	.7318	1913.41	13
24	.75462	1929.57	12.917
25	.77548	1944.3	12.833
26	.79454	1957.84	12.747
27	.81197	1970.36	12.66
28	.8279	1982.01	12.571
29	.84248	1992.92	12.481
30	.85582	2003.18	12.39
31	.86804	2012.87	12.297
32	.87923	2022.06	12.203
33	.88948	2030.8	12.108
34	.89888	2039.12	12.012
35	.90749	2047.08	11.914
36	.91538	2054.7	11.815
37	.92262	2062.01	11.715
38	.92926	2069.03	11.613
39	.93535	2075.78	11.51
40	.94093	2082.28	11.406

Resultados de una corrida de programa utilizando un factor de 0.1 en la ecuación del cálculo del "coeficiente físico" global de transferencia de calor. (Ver ecuación 94.)

Z(ft)	XCH4	Tgas (gdo. F)	P(atm)
4	.07651	673.63	14.17
5	.08543	1020.16	14.133
6	.10972	1199.83	14.09
7	.14579	1305.8	14.042
8	.18832	1376.73	13.991
9	.23355	1430.17	13.938
10	.27929	1474.27	13.882
11	.32429	1512.88	13.825
12	.36788	1547.8	13.765
13	.40965	1579.89	13.704
14	.4494	1609.6	13.641
15	.487	1637.17	13.576
16	.52244	1662.77	13.509
17	.55572	1686.57	13.441
18	.5869	1708.69	13.371
19	.61605	1729.28	13.299
20	.64325	1748.47	13.226
21	.66862	1766.37	13.152
22	.69224	1783.11	13.076
23	.71424	1798.78	12.999
24	.73471	1813.49	12.92
25	.75374	1827.32	12.84
26	.77144	1840.34	12.759
27	.7879	1852.63	12.676
28	.80321	1864.23	12.592
29	.81743	1875.21	12.507
30	.83066	1885.6	12.421
31	.84295	1895.46	12.334
32	.85437	1904.81	12.245
33	.86499	1913.68	12.155
34	.87486	1922.11	12.064
35	.88403	1930.12	11.972
36	.89255	1937.73	11.878
37	.90046	1944.96	11.784
38	.90781	1951.83	11.688
39	.91463	1958.36	11.591
40	.92097	1964.55	11.492

Resultados de una corrida de programa utilizando un factor de 0.2 en la ecuación del cálculo del "coeficiente físico" global de transferencia de calor. (Ver ecuación 94.)

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. El modelo desarrollado muestra resultados de conversión de metano y de caída de presión casi idénticos a los reportados por M.H. Hyman en su artículo.
2. Por otro lado, el mismo modelo muestra resultados de la temperatura de la mezcla gaseosa a la salida de los tubos del reformador los cuales difieren a los reportados por M.H. Hyman en su artículo.
3. La temperatura de la mezcla gaseosa a la salida de los tubos del reformador obtenida por el programa desarrollado aquí puede ser considerada como "alta" tomando en cuenta que desde el punto de vista de operación de reformadores, Temperaturas superiores a los 1000°C son peligrosas para los tubos catalizadores.
4. Se llega a la conclusión de enumerar una serie de factores que influyen directa e indirectamente en la temperatura de la mezcla gaseosa a lo largo de los tubos del reformador (balance de energía):
 - a) La expresión utilizada para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor global "hin" desarrollada por J. Beek resulta hasta cierto punto "empírica" debido al múltiplo utilizado dentro de esta ecuación recomendado por M.H. Hyman. Originalmente esta expresión fue desarrollada para un reactor tubular utilizando catalizador en forma de esferas y no de cilindros. Variando ligeramente este múltiplo considerables variaciones en la temperatura del gas fueron encontradas.

- b) La expresión utilizada para el cálculo de la conductividad térmica efectiva (teoría de Argo-Smith) es completamente empírica. El valor del coeficiente de calor por convección "h" utilizado en esta ecuación es calculado mediante una correlación empírica y genérica de reactores tubulares empacados la cual fué desarrollada por J. Beek.
- c) En este estudio fueron empleadas las reacciones "A" (endotérmica) y "C" (exotérmica) mientras que Moe y Gerhard² en el artículo publicado por M.H. Hyman recomiendan utilizar las reacciones "B" y "D" las cuales son endotérmicas. (No fué encontrada cinética de este par de reacciones en bibliografía.)
5. Es recomendable encontrar una expresión adecuada para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor global "hin" para un reactor tubular utilizando cilindros como catalizador.
6. Demostrar mediante la experimentación que la teoría de Argo-Smith reproduce valores congruentes en el cálculo de la conductividad térmica efectiva a elevados números de Reynolds, así como verificar que la correlación utilizada para el cálculo del coeficiente de calor por convección "h" como una función del número de Reynolds reproduce valores satisfactorios.
8. Es recomendable utilizar datos de otra planta productora de hidrógeno aplicados al mismo sistema de ecuaciones desarrollado en este trabajo y verificar resultados.

9. El método numérico recomendado por M.H. Hyman para resolver el sistema de ecuaciones planteado aquí es el de Runge-Kutta-Gill. Este método no fué encontrado en bibliografía pero sería de gran utilidad saber si es más preciso o disminuye el número de iteraciones para llegar a la solución.

N O M E N C L A T U R A

Nó se incluyen en esta relación los símbolos empleados circunstancialmente y definidos en cada caso. Para aclarar las dimensiones de los diferentes símbolos se dan las unidades correspondientes.

(.)	Designa moles de componente alimentado por mol de metano equivalente en la alimentación, moles/mol.
A_{in}	Area superficial de la sección transversal interna del tubo, pies cuadrados.
a,b	Constantes.
C_p	Capacidad calorífica a presión constante, BTU/(lb) (°F).
\hat{C}_p	Capacidad calorífica a presión constante, BTU/(mol) (°F).
D	Diámetro interno del tubo, pies.
D_p	Diámetro equivalente de partícula (6 X volumen de partícula/superficie total de la partícula), pies.
G	Velocidad másica (superficial), lb/(hr) (ft ²).
$(H_2)_0$	Moles de hidrógeno iniciales ajustados por la ecuación "(7)" por mol de metano equivalente, mol/mol.

ΔH_j	Calor de reacción de la j^{ava} reacción, BTU/mol.
h_{in}	Coefficiente de transferencia de calor referido a la pared interna del tubo, BTU/(hr)(ft ²)(°F).
K_1	Constante de equilibrio para la reacción "A", atm ² .
K_2	Constante de equilibrio para la reacción "B", atm ² .
K_3	Constante de equilibrio para la reacción "C", adimensional.
k	Número de átomos de carbón en una molécula de hidrocarburo gaseoso saturado en la alimentación.
k_2	Constante de velocidad específica para la reacción "B".
k_f	Conductividad térmica BTU/(hr)(ft ²)(°F/ft).
M	Peso molecular, lb/mol.
N_i	Velocidad de flujo del componente i , moles/hr.
N_T	Velocidad del flujo total, moles/hr.
$(N_{CH_4})_I$	Velocidad de flujo de metano equivalente alimentado, moles/hr.
P	Presión, atmósferas.
p	Presión parcial, atmósfera.

- K_3 Constante de equilibrio para la reacción "C", adimensional.
- k Número de átomos de carbón en una molécula de hidrocarburo gaseoso saturado en la alimentación.
- k_2 Constante de velocidad específica para la reacción "B".
- k_f Conductividad térmica, $\text{BTU}/(\text{hr})(\text{ft}^2)(^\circ\text{F}/\text{ft})$.
- M Peso molecular, lb/mol .
- N_i Velocidad de flujo del componente i , moles/h
- N_T Velocidad del flujo total, moles/hr .
- $(N_{\text{CH}_4})_I$ Velocidad de flujo de metano equivalente alimentado, moles/hr .
- P Presión, atmósferas.
- p Presión parcial, atmósferas.
- Pr Número de Prandtl, $(\text{viscosidad})(C_p/k_f)$.
- r Velocidad de conversión de metano por pie cúbico de bulk de catalizador, $\text{moles}/(\text{hr})(\text{ft}^3)$.
- r_2 Velocidad de conversión de CH_4 , $(\text{ft}^3 \text{std}/\text{hr})(\text{ft}^3 \text{ bulk catalizador}) \text{ por } (\text{mol de } \text{CH}_4 \text{ equivalente}/\text{moles totales alimentados})$.
- r_j Velocidad de la j^{ava} reacción por pie cúbico de bulk de catalizador, $\text{moles}/(\text{hr})(\text{ft}^3)$.

Pr	Número de Prandtl, (viscosidad)(Cp/k _f).
r	Velocidad de conversión de metano por pie cúbico de bulk de catalizador, moles/(hr)(ft ³).
r ₂	Velocidad de conversión de CH ₄ , (ft ³ std/hr)(ft ³ bulk catalizador) por (mol de CH ₄ equivalente/moles totales alimentados).
r _j	Velocidad de la j ^{ava} reacción por pie cúbico de bulk de catalizador, moles/(hr)(ft ³).
Re _p	Número de Reynolds de partícula, Dp G/viscosidad.
S	Suma de los moles presentes en la mezcla gaseosa por mol de metano equivalente alimentado, moles/mol.
S/C	Razón de vapor inicial a metano equivalente alimentado, mol/mol (razón vapor a carbón en la alimentación).
S/g	Razón de vapor/gras en la alimentación, mol/mol.
scf	Volumen de gas en unidades estandar (60°F, 1 atm), pies cúbicos.
T	Temperatura, °F.
T _w	Temperatura de la pared exterior del tubo, °F.
X	Fracción de metano equivalente convertido.
Z	Distancia tomada desde la entrada del tubo, ft.

Z_D	Longitud de tubo calentado externamente, ft.
ρ	Densidad, lb/ft ³ .
ϵ	Fracción hueca en la cama de catalizador, adimensional.
$(H_2)'_0$	Moles de hidrógeno producidos a las condiciones de P y T del precalentador, moles/hr.
$(H_2)''$	Moles de hidrógeno consumidos durante el craqueo de hidrocarburos pesados, moles/hr.
α	Flujo molar de CH ₄ producido por las reacciones de craqueo, moles/hr.
J_i	Flujo molar de la especie "i" relativo a una velocidad promedio v , moles/hr ft ² .
N_i	Flujo molar de la especie "i" relativo a coordenadas estacionarias, moles/hr ft ² .
R_i	Velocidad molar (de producción o consumo) de la especie "i" debido a la reacción química, moles/ft ³ hr.
D_i	Difusividad molecular de la especie "i". ft ² /seg.

NOMENCLATURA DEL PROGRAMA

- SC Relación vapor/carbón en la alimentación.
- A, B Constantes en la expresión de la concentración de CO_2 como una función de Z y conversión de CH_4 .
- ZT Longitud total a integrar.
- HH Incremento en la integración.
- A(I) Vector para la constante "A" de la expresión de cálculo de capacidad calorífica para cada componente. I = 1, 5.
- B(I) Vector para la constante "B" de la expresión de cálculo de capacidad calorífica para cada componente. I = 1, 5.
- C(I) Vector para la constante "C" de la expresión de cálculo de capacidad calorífica para cada componente. I = 1, 5.
- D(I) Vector para la constante "D" de la expresión de cálculo de capacidad calorífica para cada componente. I = 1, 5.
- SM(I) Diámetro de la esfera, A° para el cálculo de la viscosidad de cada componente en la mezcla gaseosa.
- EK(I) Relación de energía característica/temperatura °K para el cálculo del factor de colisión integral de cada componente en la mezcla gaseosa.
- W(I) Peso molecular de cada componente en la mezcla gaseosa.

- SA Constante en la expresión de cálculo de Ω_0 (factor de colisión integral).
- SB Constante en la expresión de cálculo de Ω_0 (factor de colisión integral).
- C Constante en la expresión de cálculo de Ω_0 (factor de colisión integral).
- D Constante en la expresión de cálculo de Ω_0 (factor de colisión integral).
- E Constante en la expresión de cálculo de Ω_0 (factor de colisión integral).
- F Constante en la expresión de cálculo de Ω_0 (factor de colisión integral).
- S Moles totales en la mezcla gaseosa.
- FM(I) Fracción molar del componente "i" en la mezcla gaseosa.
- X Distancia "Z".
- TK Temperatura en °K.
- CP(I) Capacidad calorífica del componente "i" en la mezcla gaseosa.
- CM Capacidad calorífica de la mezcla gaseosa.
- H2 Calor de reacción como una función de la temperatura para la reacción "A".

H3 Calor de reacción como una función de la temperatura para la reacción "C".

ZD Longitud del tubo catalizador calentado externamente.

TT Temperatura de la pared de los tubos catalizadores (TW).

VM Viscosidad de la mezcla gaseosa.

T(I) Temperatura corregida (T*) para el cálculo de Ω_u (factor de colisión integral).

OV(I) Factor de colisión integral de cada componente en la mezcla gaseosa.

VP(I) Viscosidad del componente "i" en la mezcla gaseosa.

MM Peso molecular promedio de la mezcla gaseosa.

RØ Densidad de la mezcla gaseosa.

RE Número de Reynolds de la mezcla gaseosa.

DP Diámetro equivalente de partícula.

KM Conductividad térmica de la mezcla gaseosa.

KE Conductividad térmica efectiva de la mezcla gaseosa.

YI(1) Conversión de metano X_{CH_4} .

YI(2) Temperatura, °F.

YI(3) Presión, atmósferas.

K(I,J) Constantes del método de Runge-Kutta.

FI(I) Variable para acumular el valor de 2.

Y(I,J) Matriz que almacena los valores de $Y_{i,j}$.

I Número de datos a integrar.

M Número de particiones a integrar.

XF Límite derecho de integración.

X0 Límite izquierdo de integración.

J Variable que controla el cálculo de las "K" para cada valor integrado de X, T y P.

H Coeficiente global de transferencia de calor.

HP Coeficiente de transferencia de calor por convección utilizado en la expresión de cálculo de la conductividad térmica efectiva de la mezcla gaseosa.

PE Número de pecllet de la mezcla gaseosa.

KS Conductividad térmica del catalizador.

PR Número de Prandtl de la mezcla gaseosa.

KV2 Constante de velocidad específica de la reacción "B".

KC2 Constante de equilibrio de la reacción "B".

R2 Velocidad de la reacción "B".

- F1 Ecuación diferencial del balance de materia.
- F2 Ecuación diferencial del balance de energía.
- F3 Ecuación diferencial de la caída de presión.

B I B L I O G R A F I A

1. The Properties of Gases and Liquids.
Robert C. Reid
John M. Prausnitz
Thomas K. Sherwood
Mc. Graw Hill
2. Manual del Ingeniero Químico
John H. Perry
U.T.E.H.A.
3. Fundamentos de Fisicoquímica
Samuel H. Maron & Carl F. Prutton
Editorial LIMUSA-WILEY
4. Chemical Reactor Design for Process Plants Vol. II
Howard F. Race, John Wiley & Sons.
5. Procesos de Transferencia de Calor
Donald Q. Kern
Editorial CECSA
6. Chemical and Catalytic Reaction Engineering
J. Carberry
Mc. Graw Hill
7. Thermodynamics of Steam Reforming
Chemical and Process Engineering, September 1965
D. A. Lihou, Ph. D.
8. Optimal Design of Methane Steam Reformer
Chemical and Process Engineering, April 1971
J. Davies, Ph. D. and D. A. Lihou, Ph. D.

9. Quicker Methane Reforming Design
Hydrocarbon Processing, January 1973
Park L. Morse
10. Simulate Methane Reformer Reactions
Hydrocarbon Processing, July 1968, Vol. 47 No. 7
M. H. Hyman
11. Applied Numerical Methods
Brice Carnahan
H. A. Luther
John Wiley and Sons, inc.
12. An introduction to chemical engineering kinetics and
reactor design
Charles G. Hill, Jr.
John Wiley & Sons.
13. Fenómenos de Transporte.
R.D. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot
Editorial Reverté, S.A.

LITERATURA CITADA

1. Hyman, M.H.
Simulate Methane Reformer Reactions
University of California Berkeley, California
2. Moe J.M. & Gerhard E.R.
Preprint 36d, 56th National meeting
AIChE. May 16-19, 1963
3. Akers W.W. & Camp D.P.
AIChE Journal 1, No. 4
471-475, 1955
4. Beek, J.
Advances in chemistry in chemical engineering 3,234
Academic Press, New York (1962)
5. Coberly, C.A. & Marshall W.R.; Jr.
Chemical Eng. Progr. 47; 141
(1951)
6. Campbell, J.M. & Huntington, R.L.
Petroleum Refiner
31(2), 123 (1952)
7. Hanratty, T.J.
Chem. Eng. Sci
3, 209 (1954)
8. Aerov, M.E. & Umnik, N.N.
J. Tech. Phys. (U.S.S.R.)
21, 1364 (1951)

9. Quinton, J.H & Storrow, J.A.
Chem. Eng. Sci
5, 245 (1956)
10. Thoenes, D. Jr. & Kramers, H.
Chem. Eng. Sci
8, 271 (1958)
11. Briam, P.L.T.
AIChE Journal 9, No. 6
831-841, 1963
12. Beskov, V.S.
Intl. Chem. Eng. 5, No. 2
201-208, 1965
13. Ergun, S.
Chem. Eng. Progr. 48, No. 89
1952
14. Argo, W.B. & Smith, J.M.
Chem. Eng. Progr. 49, 443
1953
15. Polack, J.A.
Dissertation
Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, 1948
16. Damköhler, G
in "Der Chemie-Ingenieur", vol. 3, p 421
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1937

17. Latinen, G.A.
Dissertation
Princeton University
Princeton, New Jersey, December 1951.

18. Bernard, R.A. & Wilhelm, R.H.
Chem. Eng. Progr. 46,233
1950

