

Trabajo Fin de Grado

Modelado matemático y simulado de la
producción industrial de óxido de etileno

Mathematical modeling and simulation for
the industrial production of ethylene oxide

Autor

David Martín Moya

Director

Enrique Romero

Titulación del autor

Grado en Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Curso 2019/2020

Agradecimientos

A mis amigos y familia, por haberme animado a seguir adelante.

A mis profesores y mi tutor, gracias por ayudarme en todo lo que necesito

Y a Ángel, porque eres mi roca y brújula.

Índice de contenido

1.	Introducción	1
2.	Modelado matemático.....	2
2.1.	Descripción del proceso	2
2.2.	Termodinámica	2
2.3.	Cinética.....	9
2.4.	Diagrama del proceso.....	12
2.5.	Reactor	14
2.6.	Operaciones de separación.....	30
2.7.	Precalentador	31
2.8.	Punto de mezcla	32
2.9.	Resumen del balance general	33
2.10.	Consideraciones al control	34
3.	Simulación en Hysys	37
3.1.	Transposición al programa	37
3.2.	Proceso en el programa	38
4.	Conclusiones.....	41
5.	Bibliografía	43

1. Introducción

El óxido de etileno es uno de los compuestos intermedios más comunes en la industria química, lo que junto a su flexibilidad viene a ser el principal motivo para la elección de este proceso a describir. La producción mundial de óxido de etileno es de 14,5 millones de toneladas métricas al año [1].

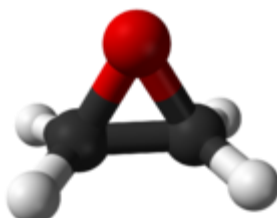


Figura 1.- Molécula del óxido de etileno [2].

Como se puede ver en la **Figura 1**, esta molécula es el éter ciclado más simple que existe. A temperatura ambiente es un gas incoloro, inflamable y de olor dulce, es un compuesto intermedio en la fabricación de algunos anticongelantes, productos del hogar, telas y textiles, desinfectantes etc. La razón por la que es tan versátil viene de su reactividad ya que el anillo debido al oxígeno se puede abrir fácilmente uniéndose a un sinnúmero de compuestos. En la **Tabla 1** tenemos algunas propiedades de interés fisicoquímicas del óxido de etileno.

Tabla 1.- Tabla de propiedades de interés fisicoquímicas. Los valores de C_p , ρ y P_{vap} son a 25°C [3].

$PM \left[\frac{g}{mol} \right]$	$T_{fus} [^{\circ}C]$	$T_{eb} [^{\circ}C]$	$T_{crit} [^{\circ}C]$	$P_{crit} [MPa]$	$C_p^{\circ} \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$	$\rho^{\circ} \left[\frac{g}{L} \right]$	$P_{vap}^{\circ} [kPa]$
44,05	-112,5	10,8	195,8	7,2	1,125	3,4	176,8

La fabricación del óxido de etileno proporciona la suficiente flexibilidad a la hora de describir su proceso dentro del compromiso complejidad-factibilidad, gracias a que es un proceso moderadamente sencillo, y de esta forma se ha podido estudiar en profundidad la reacción, el reactor y un poco su proceso.

Dentro de la industria química, es de vital importancia tener unos modelos matemáticos que simulen las reacciones, los reactores... los procesos en general, por la seguridad, viabilidad y eficiencia de éstos. De esa manera, el modelaje matemático es un primer paso natural que lleva a la simulación en un estudio de factibilidad de un proceso químico que se quiere llevar a escala industrial.

El objetivo de este trabajo es cimentar las bases hacia un modelado matemático del proceso, más en concreto del reactor, aplicando conocimientos de cinética, química industrial, reactores e ingeniería química en su generalidad.

2. Modelado matemático

2.1. Descripción del proceso

En sus comienzos, la fabricación del óxido de etileno partió del cloroetanol. Pero desde el descubrimiento que hizo Lefort en 1931 se pudo sintetizar directamente el óxido de etileno del etano por oxidación del etileno sobre un catalizador con superficie de plata [4].

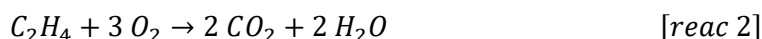
El problema de la oxidación directa era la selectividad, ya que además de oxidarse parcialmente se acababa “quemando” del todo, a la vez que se termina de oxidar también el óxido de etileno. Al incorporarle un catalizador con superficie de plata la selectividad hacia la oxidación parcial del etileno aumentaba considerablemente sin llegar a quemarse en una combustión completa, en algunos casos hasta eliminando (o diluyendo al menos mucho) esa oxidación total.

Vamos a trabajar con este sistema, consistiendo en tres reacciones competitivas:

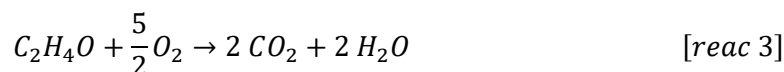
- Oxidación parcial del etileno, **reacción 1**.



- Combustión completa del etileno, **reacción 2**.



- Combustión completa del óxido de etileno, **reacción 3**.



2.2. Termodinámica

Para empezar, se va a hacer un pequeño estudio termodinámico del sistema reaccionante. Para ello recabamos datos de todos los compuestos, reactivos o reactantes, que intervienen en el proceso, así como del estado agregado de la materia en el que están.

Se recogen en la **Tabla 2** datos termodinámicos a 25°C, así como su peso molecular.

Tabla 2.- Datos termodinámicos de los compuestos actuante [5].

	$PM \left[\frac{g}{mol} \right]$	$\Delta H_f^\circ \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta S_f^\circ \left[\frac{J}{mol} \right]$	$\Delta G_f^\circ \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
$C_2H_4 (g)$	28,05	52,40	219,30	68,40
$O_2 (g)$	32,00	0,00	205,20	0,00
$C_2H_4O (g)$	44,05	-52,67	242,50	-13,10
$CO_2 (g)$	44,01	-393,50	213,80	-394,40
$H_2O (g)$	18,02	-241,80	188,80	-228,60

Con estos datos y los coeficientes estequiométricos de las **reacciones 1, 2 y 3**, se pueden calcular las entalpías de reacción, así como la energía libre de Gibbs mediante las conocidas **ecuaciones 1 y 2**.

Como sabemos, la entalpia de reacción se calcula así:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{prod} n_i \cdot \Delta H_{fi}^\circ - \sum_{reac} n_j \cdot \Delta H_{fj}^\circ \quad [eq. 1]$$

Siendo ΔH_{fi}° y ΔH_{fj}° las entalpías de formación estándar de productos y reactivos respectivamente, así como n_i y n_j los coeficientes estequiométricos correspondientes. El sufijo r hace referencia a “reacción”.

De la misma forma, sustituyendo en la **ecuación 1** la entalpía por la entropía obtenemos ΔS_r° . Y de ahí, podemos definir la función de la energía libre de Gibbs.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \quad [eq. 2]$$

Una vez obtenidos por la **ecuación 2** la energía libre de Gibbs estándar de cada reacción podemos observar mediante el criterio de espontaneidad ($\Delta G_r^\circ < 0 \equiv$ proceso espontáneo) si dichas reacciones están termodinámicamente favorecidas en estas condiciones.

Existe también una expresión que relaciona entre sí ΔG con la temperatura y la constante de equilibrio del sistema, **ecuación 3**.

$$\Delta G_r = -R T \ln K_p \rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}} \quad [eq. 3]$$

De esta manera, partiendo de propiedades termodinámicas de la **Tabla 2** y gracias a las **ecuaciones 1, 2 y 3** llegamos a los resultados de la **Tabla 3**.

Tabla 3.- Estudio termodinámico a la temperatura de referencia ($T_0 = 298,15 \text{ K}$).

	$\Delta H_r^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta S_r^\circ \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta G_r^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	K_p
Reacción 1	-105,07	-79,40	-81,40	1,8201 E+14
Reacción 2	-1323,00	-29,70	-1314,15	1,6903 E+230
Reacción 3	-1217,93	49,70	-1232,75	9,2869 E+215

De la **Tabla 3** podemos observar que las tres reacciones del sistema estudiado son espontáneas a temperatura estándar, además de tener una constante de equilibrio bastante elevada, especialmente las dos últimas. La oxidación del etileno (**reacción 1**) es moderadamente exotérmica comparándola con las otras dos, que son algo más de diez veces ésta.

Como vemos, de forma natural el sistema tendería más hacia la combustión completa que a la oxidación parcial (**reacción 3** que a la **1**), debido a la enorme diferencia de las constantes K_p , por eso más adelante se necesitará utilizar un catalizador para promover que la primera reacción se vea favorecida. Dicho de otra forma, el objetivo es que el catalizador incremente la selectividad a óxido de etileno.

Una vez estudiado el sistema en condiciones estándar, procedemos a ver cómo se modifica la tendencia al aumentar la temperatura, ya que al ser exotérmicas la constante se puede desplazar hacia los reactivos. Para ello tenemos que calcular las entalpías y entropías de todos los compuestos en unas condiciones no estándar.

Se pueden aproximar estas funciones termodinámicas mediante un estudio de un elemento diferencial. Así pues, como una aproximación, se calcula el diferencial de ambas funciones de dos variables obteniendo las expresiones de la siguiente ecuación.

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP, \quad dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial P} dP \quad [eq. 4]$$

Se saben las derivadas parciales por la bibliografía [6, 7]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P &= C_p & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V - \alpha VT & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\alpha V \end{aligned}$$

Siendo la capacidad calorífica específica a presión constante C_p . Esta función es dependiente de la temperatura y normalmente se aproxima a un polinomio de tercer grado (**Ecuación 5**). La constante α hace referencia al coeficiente de dilatación volumétrico, que en gases tiene el valor constante de $\frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [8].

A partir de la aproximación de la capacidad calorífica mediante un polinomio de tercer grado

$$C_{p_i}(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad [eq. 5]$$

Se puede obtener C_p una vez conocidos los valores tabulados de las constantes para el cálculo de C_p de cada sustancia:

Tabla 4.- Datos para el cálculo de la capacidad calorífica [9].

	$A_i \left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K} \right]$	$B_i \left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K^2} \right]$	$C_i \left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K^3} \right]$	$D_i \left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K^4} \right]$
$C_2H_4 (g)$	3,806	1,57E-01	-8,35E-05	1,76E-08
$O_2 (g)$	28,106	-3,68E-06	1,75E-05	-1,07E-08
$C_2H_4O (g)$	-7,519	2,22E-01	-1,26E-04	2,59E-08
$CO_2 (g)$	19,795	7,34E-02	-5,60E-05	1,72E-08
$H_2O (g)$	32,243	1,92E-03	1,06E-05	-3,60E-09

Poniendo las expresiones de forma integral, obtenemos la **ecuación 6** y 7.

$$\Delta H - \Delta H^\circ = \int_{T_0}^T C_p dT + \int_{P_0}^P (1 - \alpha T) \frac{RT}{P} dP \quad [eq. 6]$$

$$\Delta H = \Delta H^\circ + A_i(T - T_0) + \frac{B_i}{2} (T^2 - T_0^2) + \frac{C_i}{3} (T^3 - T_0^3) + \frac{D_i}{4} (T^4 - T_0^4) + (1 - \alpha T) RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\Delta S - \Delta S^\circ = \int_{T_0}^T \frac{Cp}{T} dT - \int_{P_0}^P \alpha \frac{RT}{P} dP \quad [eq. 7]$$

$$\Delta S - \Delta S^\circ = A_i \ln \frac{T}{T_0} + B_i(T - T_0) + \frac{C_i}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{D_i}{3}(T^3 - T_0^3) - \alpha RT \ln \frac{P}{P_0}$$

- Capacidad calorífica de reacción

Para poder estimar esta propiedad a lo largo de la temperatura más adelante, se necesitará agrupar los calores específicos según cada reacción, con intención de poder sustituirlo en la **ecuación 6** y al integrar, poder obtener una expresión de la entalpía de reacción dependiente de la temperatura en vez la del compuesto.

Para la primera reacción:

$$Cp_{r1}(T) = Cp_{C_2H_4O}(T) - Cp_{C_2H_4}(T) - \frac{1}{2}Cp_{O_2}(T)$$

$$Cp_{r1} = -25,38 + 6,57 \cdot 10^{-2}T - 5,08 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,37 \cdot 10^{-8}T^3 \quad [eq. 8]$$

Para la segunda reacción:

$$Cp_{r2}(T) = 2Cp_{CO_2}(T) + 2Cp_{H_2O}(T) - Cp_{C_2H_4}(T) - 3Cp_{O_2}(T)$$

$$Cp_{r2} = 15,95 - 5,86 \cdot 10^{-3}T - 5,98 \cdot 10^{-5}T^2 + 4,15 \cdot 10^{-8}T^3 \quad [eq. 9]$$

Y para la tercera:

$$Cp_{r3}(T) = 2Cp_{CO_2}(T) + 2Cp_{H_2O}(T) - Cp_{C_2H_4O}(T) - \frac{5}{2}Cp_{O_2}(T)$$

$$Cp_{r3} = 41,33 - 7,15 \cdot 10^{-2}T - 8,98 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,78 \cdot 10^{-8}T^3 \quad [eq. 10]$$

Integrando la **ecuación 6** con las expresiones anteriores (**ecuaciones 8, 9 y 10**), se obtiene el valor de la entalpía de reacción en función de la temperatura como se muestra en la **Tabla 5**.

Tabla 5.- Entalpías de las tres reacciones, dependientes de la temperatura

	$\Delta H_{ri} [kJ/mol]$
Reacción 1	$-105,07 - 2,5410^{-2}(T - T_0) + 3,28 \cdot 10^{-5}(T^2 - T_0^2) - 1,69 \cdot 10^{-8}(T^3 - T_0^3) + 3,42 \cdot 10^{-12}(T^4 - T_0^4)$
Reacción 2	$-1323 + 1,6 \cdot 10^{-2}(T - T_0) - 2,93 \cdot 10^{-6}(T^2 - T_0^2) - 1,99 \cdot 10^{-8}(T^3 - T_0^3) + 1,04 \cdot 10^{-11}(T^4 - T_0^4)$
Reacción 3	$-1217,93 + 4,13 \cdot 10^{-2}(T - T_0) - 3,58 \cdot 10^{-5}(T^2 - T_0^2) - 3 \cdot 10^{-9}(T^3 - T_0^3) + 6,96 \cdot 10^{-12}(T^4 - T_0^4)$

Siendo T_0 la temperatura de referencia, con un valor de 25°C (298,15 K)

- Influencia de la temperatura

Como un análisis previo, se puede decir que según el principio de Le Châtelier indica que al ser reacciones exotérmicas el equilibrio se desplazará hacia los reactivos, disminuyendo por tanto la constante. En qué medida dependerá de cada reacción.

Antes de nada, se pueden graficar las funciones de la **Tabla 5** en función de la temperatura desde $T = T_0$ hasta $T = 1180\text{ K}$. Este rango ha sido escogido arbitrariamente sólo para enseñar la tendencia de la función.

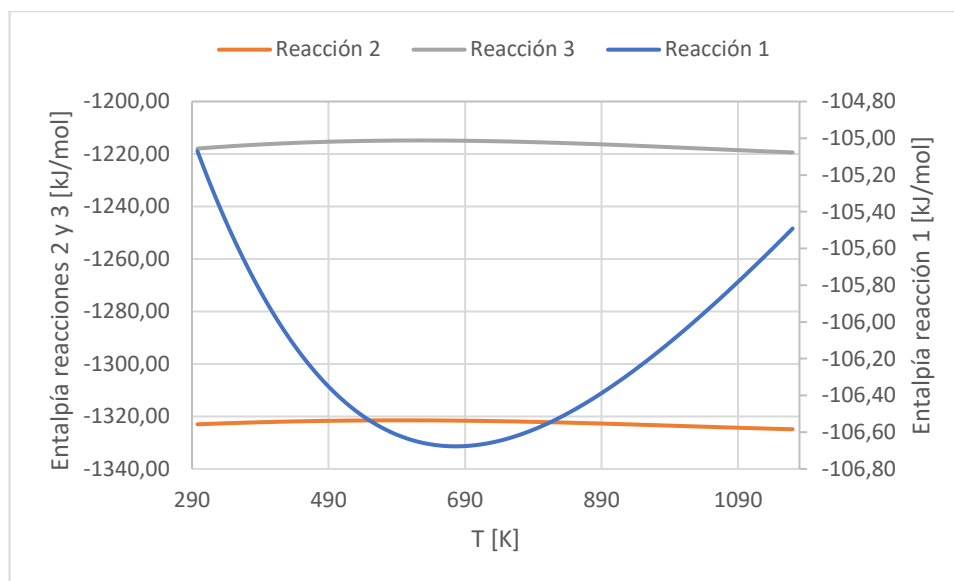


Figura 2.- Dependencias de las entalpías de reacción respecto a la temperatura.

En la **Figura 2** se muestra de una manera muy representativa lo poco que varían las entalpías de reacción a lo largo de la temperatura. Hay que prestar especial atención a la escala debido a que la función azul está representada con el eje derecho y las otras dos con el izquierdo. Se aprecia que las tres tienen un punto donde su derivada es nula, siendo un máximo para las reacciones 2 y 3 y un mínimo para la primera reacción curiosamente ambos tres sobre 690 K. Para hallarlo rigurosamente se podría aplicar análisis sobre las funciones de la **Tabla 5** y hallar topológicamente dichos puntos críticos.

Se puede calcular también el valor de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas. Para ello, se ignora el último término de las **ecuaciones 6 y 7**, haciendo uso de las capacidades caloríficas de la **Tabla 4** y obtenemos los siguientes resultados:

Tabla 6.- Constante de equilibrio respecto a la temperatura.

T [°C]	Kp_1 [atm ^{-1/2}]	Kp_2 [Ø]	Kp_3 [atm ^{1/2}]
25	1,82E+14	1,690E+230	9,287E+215
100	8,34E+09	7,110E+229	5,401E+173
200	9,37E+05	2,401E+229	3,714E+138
300	1,39E+03	8,414E+228	8,771E+115
400	9,08E+00	2,967E+228	1,723E+100
450	1,07E+00	1,754E+228	1,1848E+94
480	3,27E-01	1,277E+228	6,1148E+90

En la **Tabla 6** se puede observar cómo al aumentar la temperatura disminuye ligeramente la constante de equilibrio en las **reacciones 2 y 3**, mientras que en la primera se llega hasta desplazar el equilibrio entre 450 y 480 °C.

Este hecho es significativo, dado que se quiere obtener a la vez una conversión y una selectividad altas justo para la **reacción 1**. Como se puede calcular a partir de los valores de Kp_1 , la conversión va a ser la unidad si no superamos cierta temperatura. Las únicas conversiones distintas de uno son de la primera reacción, siendo 0.9979, 0.7478 y 0 a las temperaturas de 400, 450 y 480°C respectivamente.

- **Influencia conjunta de la presión con la temperatura**

Ahora, podemos **estimar** la entalpía en función de la presión, pero antes de hacerlo de forma numérica, se puede extrapolar una conclusión haciendo otra vez uso del principio de Le Châtelier.

Mirando al incremento de moles de cada reacción podemos intuir fácilmente hacia qué lado se desplazaría el equilibrio ante un aumento de presión (siendo esta la perturbación actuante sobre el equilibrio). Ante un aumento de presión, el equilibrio tenderá hacia el lado donde el sistema tenga menos moles gaseosos ejerciendo presión para poder contrarrestar el efecto de subida.

De esta manera se sabe que al aumentar la presión el equilibrio de la **reacción 1** se desplazará a la derecha, mientras que la **reacción 2** no se vería afectada ($\Delta n = 0$). En la **reacción 3** se favorecería el equilibrio hacia los reactivos.

Ahora se puede calcular para las **reacciones 1 y 3** la influencia conjunta de la presión y de la temperatura. Para ello, se calcula primero la entalpía a una temperatura y después se le añade el término que acumula la variación sobre la presión (para cambios en una misma presión ese término es 0, por eso antes no se ha considerado).

Como la constante de equilibrio de la **reacción 2** no se ve afectada por la presión, los valores de Kp_2 serán los mismos que en la **Tabla 6** para todas las presiones (y efectivamente salieron así en los cálculos).

Tabla 7.- Constante de equilibrio de la reacción 1 a diferentes temperaturas y presiones.

<i>T [°C]</i>	<i>1 bar</i>	<i>1.5 bar</i>	<i>2 bar</i>	<i>2.5 bar</i>	<i>2.8 bar</i>
25	1,820E+14	1,801E+94	1,030E+151	1,091E+195	2,492E+217
100	8,338E+09	5,828E+65	2,442E+105	1,322E+136	5,369E+151
200	9,367E+05	4,119E+29	2,454E+46	2,522E+59	1,024E+66
300	1,389E+03	3,843E-06	3,256E-12	6,352E-17	2,576E-19
400	9,081E+00	1,581E-40	1,905E-69	7,054E-92	2,858E-103
450	1,071E+00	1,480E-57	6,721E-98	3,430E-129	4,393E-145
480	3,267E-01	9,863E-68	6,269E-115	1,544E-151	3,944E-170

Tabla 8.- Constante de equilibrio de la reacción 3 a diferentes temperaturas y presiones.

<i>T</i> [°C]	<i>1 bar</i>	<i>1.5 bar</i>	<i>2 bar</i>	<i>2.5 bar</i>	<i>2.8 bar</i>
25	9,287E+215	9,387E+135	1,640E+79	1,550E+35	6,783E+12
100	5,401E+173	7,728E+117	1,844E+78	3,407E+47	8,389E+31
200	3,714E+138	8,445E+114	1,417E+98	1,379E+85	3,399E+78
300	8,771E+115	3,170E+124	3,741E+130	1,918E+135	4,729E+137
400	1,723E+100	9,897E+140	8,215E+169	2,218E+192	5,474E+203
450	1,185E+94	8,579E+150	1,888E+191	3,701E+222	2,889E+238
480	6,115E+90	2,025E+157	3,187E+204	1,294E+241	5,065E+259

Podemos ver como en la **Tabla 7**, en general, aumenta el valor de la constante al aumentar la presión. Sin embargo, nos llama la atención que para la **reacción 1** a partir de cierto valor de temperatura (sobre 270°C) la tendencia se invierte.

En la **Tabla 8** pasa justamente lo contrario. A temperaturas bajas la constante disminuye con la presión, invirtiéndose la tendencia a temperaturas mayores.

Este posible error no es muy significativo debido a que el cálculo se basa en una simplificación que no ha tenido en cuenta los posibles efectos conjuntos de cambiar la temperatura y la presión a la vez, dado que se influyen mutuamente. Pero con estas nociones se ha podido dar una ligera intuición sobre las condiciones de operación en los equilibrios de las tres reacciones.

Se ha observado gracias al rápido estudio preliminar de la termodinámica del sistema, que sin catalizador ninguna reacción va a tener problema de conversión del etileno (con una temperatura de hasta 300°C), aunque sí de selectividad hacia el óxido de etileno (OE) de forma espontánea.

Debido a esto, se tendrá que seleccionar el punto de operación en función de la temperatura a la que sea óptimo el catalizador para que aumente la selectividad hacia el OE. Dicho punto de operación se obtendrá de bibliografía.

2.3. Cinética

Se ha visto que este sistema reaccionante necesita de un medio para poder aumentar la selectividad hacia el óxido de etileno, esto se consigue con un catalizador base de alúmina con una superficie de plata [4].

El problema fundamental para modelar este tipo de cinéticas es la complejidad con la que rápidamente escalan, ya que al ser una reacción catalizada estamos hablando de un sistema con dos fases (gas de la alimentación y sólido del catalizador). Así pues, no solo se tiene la cinética intrínseca sino también fenómenos de transporte de materia en el catalizador y la película gaseosa. Hay que contabilizar efectos de adsorción, disociación, reacción, desorción, etc. Un ejemplo de mecanismo cinético de reacción se muestra en la **Figura 3**.

Table 8.9 Proposed Mechanism for Ethylene Oxidation on Silver adapted^{a,b} from Stegelmann *et al.* (2004)

Step	Elementary Reaction	Surface Process
1	$O_2(g) + s \leftrightarrow O_2s$	O_2 chemisorption
2	$O_2s + s \leftrightarrow 2Os$	O_2 dissociation and formation of surface oxide
3	$O_2(g) + 2Os \leftrightarrow 2O/O$	ethylene chemisorption (path 1) ^c
4	$C_2H_4(g) + Os \leftrightarrow C_2H_4/Os$	ethylene oxide desorption (path 1) ^c
5	$C_2H_4/Os + O/Os \leftrightarrow CH_2CH_2O/Os + Os$	formation of oxametallacycle from adsorbed ethene
6	$CH_2CH_2O/Os \leftrightarrow C_2H_4O/Os$	isomerization of oxametallacycle to EO (path 1) ^c
7	$CH_2CH_2O/Os \leftrightarrow CH_3CHO/Os$	isomerization of oxametallacycle to AcAld (path 2) ^c
8	$C_2H_4O/Os \leftrightarrow C_2H_4O(g) + Os$	desorption of EO (path 1) ^c
9	$CH_3CHO/Os \leftrightarrow CH_3CHO(g) + Os$	desorption of acetaldehyde (path 2) ^c
10	$CH_3CHO/Os + 6Os \leftrightarrow 2CO_2s + 4OHs + s$	total oxidation of acetaldehyde (path 2) ^c
11	$C_2H_2(g) + s \leftrightarrow C_2H_2s$	ethene chemisorption on clean Ag—a nonparticipant
12	$C_2H_4/Os + Os \leftrightarrow CH_2CHOH/Os + s$	formation of vinyl alcohol (path 3) ^c
13	$CH_2CHOH/Os + Os \leftrightarrow CH_2CHO/Os + OHs$	isomerization to acetaldehyde (path 3) ^c
14	$CH_2CHO/Os + 5Os \leftrightarrow 2CO_2s + 3OHs + s$	total oxidation of acetaldehyde (path 3) ^c
15	$2OHs \leftrightarrow H_2Os + Os$	H_2O formation
16	$CO_2s \leftrightarrow CO_2(g) + s$	CO_2 desorption/inhibition
17	$H_2Os \leftrightarrow H_2O(g) + s$	H_2O desorption/inhibition

^a Order of steps has been modified slightly for clarity.

^b The bold s denotes a metallic silver site, /Os is a surface oxide site, and Xs and Y/Os are species adsorbed on metallic silver and surface oxide sites, respectively.

^c Path 1 is epoxidation. Paths 2 and 3 lead to total oxidation. Path 2 is the principal route to total combustion. Path 3 is significant only at low pressures.

Figura 3.- Mecanismo propuesto para la oxidación del etileno en presencia de plata [4].

Hay disponible numerosa bibliografía describiendo la cinética con este catalizador en variadas condiciones. Por ejemplo, manteniendo la presión parcial del comburente (P_{O_2}) baja y constante en una temperatura de operación entre 240 y 350°C [10].

Una de las cinéticas encontradas en bibliografía está basada en una expresión de Langmuir-Hinshelwood [4].

$$r_B = \frac{k_1 K_A K_C P_A P_C}{(1 + K_A P_A + K_C P_C)^2}$$

Siendo los subíndices de las presiones parciales y constantes una referencia a los compuestos: A como el Etileno, B como el óxido de etileno y C como el oxígeno.

Esta expresión, dada también con su aproximación de la selectividad del etileno hasta el óxido de etileno en función del tiempo, se desestimó por falta de información de la variación de las constantes cinética (k_1) y de transporte de materia (K_A, K_B) a diferentes temperaturas. Ya que se dan valores solo a una temperatura fija, sin entrar en más detalles. Además, para el modelado sería mejor tener las expresiones de las tres reacciones o por el contrario la “net reaction rate” de cada uno de los 5 compuestos.

En el trabajo de Hans y compañía [10] sí que se describen ecuaciones cinéticas para las tres reacciones, además de expresar la variación de las constantes en función de la temperatura. La única razón por la que se desestimó también el sistema ahí expresado es por considerar la presión parcial de oxígeno constante en todo momento e incluirla en la constante cinética.

Finalmente en este trabajo se va a utilizar la cinética descrita en el trabajo de Costa [11], que desarrolló un estudio de este mecanismo con objeto de hallar la expresión y las constantes dependientes de la temperatura. Así tenemos las **ecuaciones 11, 12 y 13**, expresando la velocidad de reacción en $mol / (kg_{cat} \cdot h)$.

$$r_1 = \frac{P_A P_C}{B + C P_B} \quad r_2 = \frac{D P_A P_C}{B + C P_B} \quad r_3 = \frac{A P_B}{B + C P_B} \quad [eq. 11, 12 y 13]$$

Las constantes A, B, C y D son agrupaciones de constantes cinéticas/desorción-adsorción etc., dependientes de la temperatura [11]. Teniendo las expresiones de las constantes con sus respectivas unidades:

$$\begin{aligned} A &= A_0 e^{\frac{-E_{aA}}{T}} = 0,495 e^{\frac{-1221}{T}} [atm] \\ B &= B_0 e^{\frac{-E_{aB}}{T}} = 6,19 \cdot 10^{-6} e^{\frac{5230}{T}} \left[\frac{atm^2 kg h}{mol} \right] \\ C &= C_0 e^{\frac{-E_{aC}}{T}} = 2,02 \cdot 10^{-5} e^{\frac{6030}{T}} \left[\frac{kg h atm}{mol} \right] \\ D &= D_0 e^{\frac{-E_{aD}}{T}} = 1,1491 \cdot 10^{-2} e^{\frac{1500}{T}} [\emptyset] \end{aligned}$$

De acuerdo con bibliografía, la reacción suele llevarse a cabo sobre 250°C, a una presión entre 15 y 20 atm, alcanzándose una selectividad del 80 % a costa de la conversión que baja hasta un 20 % [3, 4, 11].

Esto se ha decidido así debido a que la selectividad, según bibliografía, aumenta mucho hasta una temperatura comprendida entre 240 y 270°C y se ve tremendamente favorecida a altas presiones (10-22 ó 14-20 atm, depende de la referencia que se lea), a costa de reducir la conversión por paso del reactor a un 20%o incluso menos. Así que es razonable poner el punto de operación entre esos parámetros.

Además, el aumento de temperatura favorece las cinéticas de reacción acelerando su producción. Sin embargo, corre el riesgo de afectar demasiado a la termodinámica de equilibrio de la **reacción 1**, desplazándola progresivamente hacia la izquierda.

El catalizador que da como resultado esta cinética es de plata sobre sílice-alúmina. Es la activación del oxígeno en la superficie de plata la que fundamenta su actividad catalítica, dado que se adsorbe junto a uno de los carbonos favoreciendo la formación del enlace que lo cicla y da como resultado el óxido de etileno.

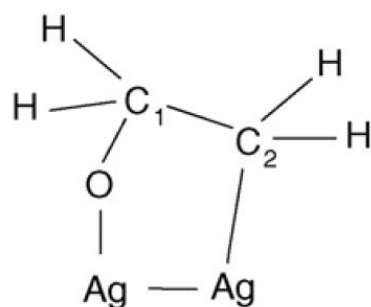


Figura 4.- Mecanismo de reacción en la superficie metálica [12].

Gracias a este mecanismo y a la reducción de la presión parcial del oxígeno, se puede controlar el sistema reaccionante para que se decante mayoritariamente en la formación del óxido de etileno.

En un proceso industrial más riguroso, se diluyen las moléculas de oxígeno para que la conversión completa no se vea favorecida y no termine de oxidarse del todo. Se diluye con la recirculación de etileno no reaccionado y con los inertes de la reacción.

2.4. Diagrama del proceso

Hoy en día una planta de óxido de etileno puede llegar a producir de 100.000 a 400.000 toneladas al año si lo hace con tecnología adecuada, incorporando además sistemas híbridos.

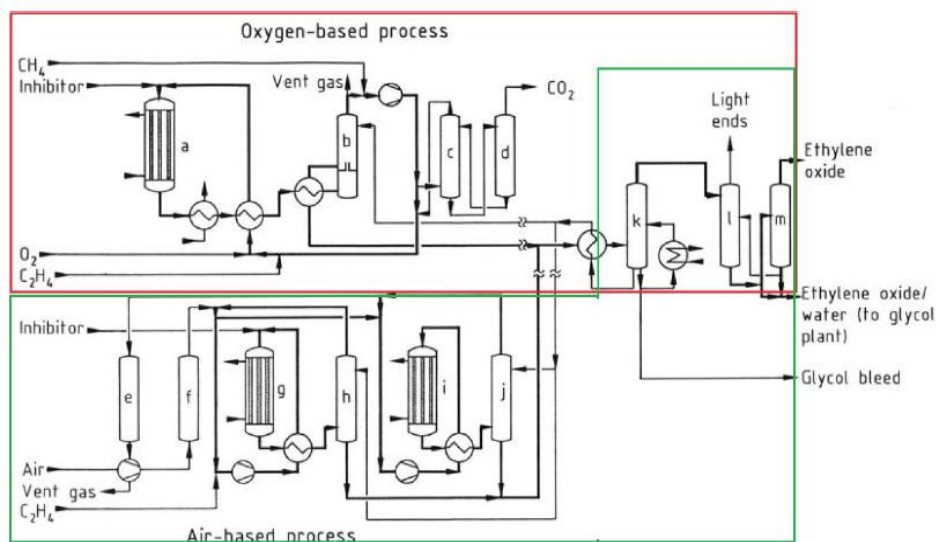


Figure 5. Flow scheme for ethylene oxide production by the oxygen-based or air-based oxidation of ethylene
a) Reactor; b) Ethylene oxide scrubber; c) CO₂ scrubber; d) CO₂ desorber; e) Off-gas purification; f) Air purification; g) Primary reactor; h) Primary ethylene oxide scrubber; i) Secondary reactor; j) Secondary ethylene oxide scrubber; k) Ethylene oxide desorber; l) Stripping column; m) Ethylene oxide distillation

Figura 5.- Diagrama de flujo del proceso de oxidación del etileno de ambas formas [3].

En el esquema de la **Figura 5** se muestra el proceso de obtención del óxido de etileno mediante una corriente de oxígeno puro (en rojo) y mediante una corriente de aire (en verde).

- Las plantas basadas en **oxígeno** son las más utilizadas a nivel global por la industria. Utilizan parte del calor de reacción para calentar el gas de recicl. Toda la energía liberada dependerá del grado de selectividad del sistema reaccionante, ya que las reacciones secundarias son más exotérmicas que la primera y dicha selectividad depende también de la temperatura. Esta retroalimentación puede conducir a un aumento de temperatura, que en la industria no es deseable y recibe el nombre de “runaway condition” (reacción fuera de control).

- Las plantas basadas en **aire** son similares a las de oxígeno puro, pero al diluir mucho más la concentración por tener mucho nitrógeno se hace mayor la necesidad de una purga de inertes. Esta purga también puede estar en plantas de oxígeno, debido a impurezas en la separación de oxígeno del aire o diluciones de la alimentación por motivos de seguridad. Suelen tener menos problemas de “runaway conditions”, aunque la selectividad hacia óxido de etileno se reduce significativamente.

En ambos casos, el reactor multitubular donde se llevan a cabo las reacciones se llena con catalizador, mientras se cubren externamente por un sistema de refrigeración que permite controlar la temperatura.

Debe ser remplazado cada cierto tiempo (unos dos años) debido a la pérdida de actividad sin capacidad de regeneración, ya que aumenta la selectividad hacia la segunda reacción no deseada de la oxidación completa.

Pensando en estos procesos, se decide hacer un modelado adoptando una serie de simplificaciones. Antes que nada, el proceso en el que nos vamos a basar es para una planta que trabaja con alimentación de **oxígeno puro**.

- No se va a incorporar un inerte con el oxígeno, de manera ideal, por lo que no se pondrá en el proceso una purga. Al no ponerse una purga o considerar que hay fugas, eso quiere decir que la conversión global del etileno en el sistema sería de la unidad.

- Se dispondrá un pre-calentador antes de que la alimentación llegue al reactor con la misma corriente que salga del reactor, apostando por la reintegración energética como se suele realizar al nivel de la industria.

- El reactor es de un solo paso (las tuberías dentro del reactor son rectas y el gas sin recircular no pasa dos veces) y solo se pondrá un reactor como se muestra en la **Figura 5** para el proceso con alimentación de oxígeno.

- La corriente de productos, pasando por varias separaciones unitarias se descompondrá en tres diferentes incorporando agua de absorción; los reactivos no reaccionados junto a la alimentación fresca, el producto OE a purificación absorbido en el agua y el dióxido de carbono separado por un proceso de absorción con etanolaminas en el que no vamos a entrar.

Así pues, contando con las anteriores simplificaciones el diagrama de proceso sobre el que se va a trabajar es el siguiente:

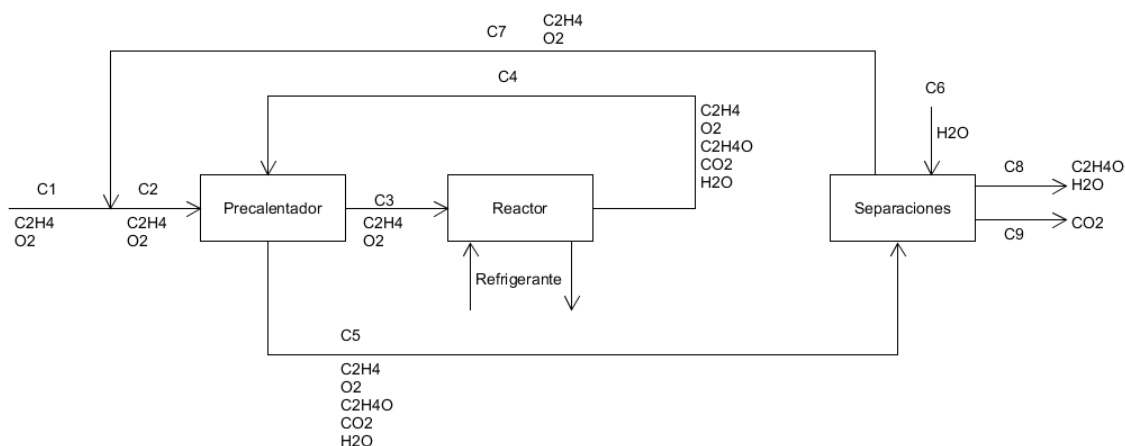


Figura 6.- Diagrama de bloques simplificado. Realizado en UMLet software.

2.5. Reactor

Sabiendo ya el rango de condiciones de operación y las simplificaciones del proceso pasamos a modelar el reactor.

Se tiene un **reactor multitubular de lecho fijo** con catalizador de superficie de plata en su interior. La reacción transcurre a 250°C a una presión alta, pero debido a su naturaleza exotérmica la temperatura tendrá a subir (se podrá ver luego en el balance de energía).

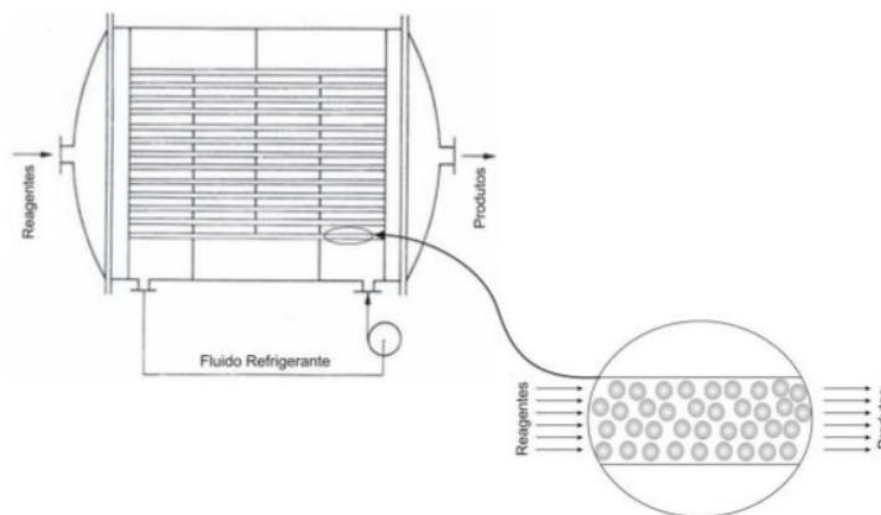


Figura 7.- Reactor multitubular refrigerante [13].

En la **Figura 7** podemos ver un esquema muy esclarecedor de lo que vamos a diseñar. Entra una corriente mezcla de alimentación fresca de C_2H_4 y O_2 con la recirculación de reactivos no reaccionados tras el paso, mientras que en la salida tendremos $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, los reactivos restantes y H_2O con CO_2 .

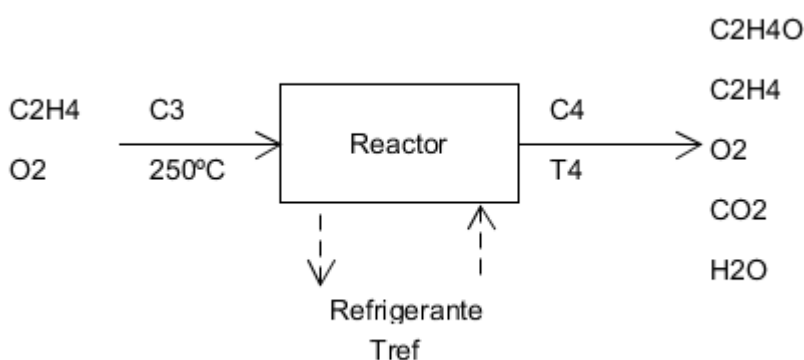


Figura 8.- Esquema del reactor

En la **Figura 8** se puede ver una simplificación del reactor tenido en consideración, sabiendo la temperatura de entrada, así como la temperatura del refrigerante T_{ref} que variará dependiendo del punto de operación que se calculará posteriormente.

- **Preámbulo a los balances de materia y energía**

Debido a que las expresiones cinéticas están expresadas en función de las presiones parciales, se va a aplicar la ley de los gases ideales para pasar las presiones a caudales molares. Si el caudal Q se expresa en $\frac{m^3}{h}$, la constante $R = 8,2058 \cdot 10^{-5} \frac{atm \cdot m^3}{mol \cdot K}$.

$$P_i V = n_i R T \rightarrow P_i = C_i R T \rightarrow C_i = \frac{P_i}{R T}$$

Sabiendo la expresión del caudal molar:

$$F_i = C_i Q = \frac{P_i Q}{R T} \rightarrow P_i = \frac{R T}{Q} F_i$$

Ahora, para los balances de materia, se van a expresar explícitamente las ecuaciones cinéticas para la desaparición del etileno y la formación del óxido de etileno. Aplicando conocimientos de cinética se pueden expresar éstas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} (-r'_A) &= r_1 + r_2 = \frac{P_A P_C}{B + C P_B} + \frac{D P_A P_C}{B + C P_B} = \frac{(1 + D) P_A P_C}{B + C P_B} \\ (r'_B) &= r_1 - r_3 = \frac{P_A P_C}{B + C P_B} - \frac{A P_B}{B + C P_B} = \frac{P_A P_C - A P_B}{B + C P_B} \end{aligned}$$

Sustituyendo las expresiones de las presiones parciales y operando:

$$(-r'_A) = \frac{(1 + D) P_C P_A}{B + C P_B} = \frac{(1 + D) \frac{R T}{Q} F_C \frac{R T}{Q} F_A}{B + C \frac{R T}{Q} F_B} = \frac{(1 + D) F_C F_A (R T)^2}{Q^2 B + C Q R T F_B}$$

Se saben también las expresiones de A, B, C y D , especificadas con las **ecuaciones 11, 12 y 13** en el **apartado 2.3**:

$$(-r'_A) = \frac{\left(1 + D_0 e^{\frac{1500}{T}}\right) F_C F_A (R T)^2}{Q^2 B_0 e^{\frac{5230}{T}} + C_0 e^{\frac{6030}{T}} Q R T F_B}$$

Ya hemos obtenido una forma de la expresión cinética, pero queda mejor agrupando en series de constantes:

$$(-r'_A) = \frac{R^2}{Q^2 B_0} \frac{\left(1 + D_0 e^{\frac{1500}{T}}\right) F_C F_A T^2}{e^{\frac{5230}{T}} + \frac{C_0 Q R}{Q^2 B_0} e^{\frac{6030}{T}} T F_B} = k_1 \frac{\left(1 + k_2 e^{\frac{1500}{T}}\right) F_C F_A T^2}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 e^{\frac{6030}{T}} T F_B} \quad [eq. 14]$$

Hacemos lo mismo con la expresión cinética de generación del OE:

$$(r'_B) = \frac{P_C P_A - A P_B}{B + C P_B} = \frac{\frac{R T}{Q} F_C \frac{R T}{Q} F_A - A \frac{R T}{Q} F_B}{B + C \frac{R T}{Q} F_B} = \frac{F_A F_C (R T)^2 - A Q F_B (R T)}{Q^2 B + C Q R T F_B}$$

Desarrollamos las constantes dependientes de la temperatura:

$$(r'_B) = \frac{F_A F_C (R T)^2 - A_0 e^{-\frac{1221}{T}} Q F_B (R T)}{Q^2 B_0 e^{\frac{5230}{T}} + C_0 e^{\frac{6030}{T}} Q R T F_B}$$

Y finalmente las agrupamos en constantes genéricas como antes:

$$(r'_B) = \frac{R^2}{Q^2 B_0} \frac{F_A F_C T^2 - \frac{A_0 Q}{R} F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + \frac{C_0 Q R}{Q^2 B_0} F_B T e^{\frac{6030}{T}}} = k_1 \frac{F_A F_C T^2 - k_4 F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}} \quad [eq. 15]$$

En ambos casos volvemos a tener 4 “constantes cinéticas”, dependientes del caudal:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{R^2}{Q^2 B_0} \left[\frac{h}{mol \, kg_{cat} \, K^2} \right] & k_3 &= \frac{C_0 R}{Q B_0} \left[\frac{h}{mol \, K} \right] \\ k_2 &= D_0 = 1,1491 \cdot 10^{-2} [\emptyset] & k_4 &= \frac{A_0 Q}{R} \left[\frac{mol \, K}{h} \right] \end{aligned}$$

Sabemos los valores de A_0, B_0, C_0, D_0 y R . Y podemos suponer por ejemplo que el caudal volumétrico $Q_0 = 18 \frac{m^3}{h}$. Este caudal irá cambiando a lo largo del reactor, debido a que varía la temperatura y con ello el volumen de fluido no se mantiene constante. Con ese valor de Q , el valor de estas constantes (que cambiará en cada iteración, menos k_2) será:

$$\begin{aligned} k_1 &= 3,357 \cdot 10^{-6} \frac{h}{mol \, kg_{cat} \, K^2} \\ k_2 &= 1,149 \cdot 10^{-2} \\ k_3 &= 1,488 \cdot 10^{-5} \frac{h}{mol \, K} \\ k_4 &= 108582 \frac{mol \, K}{h} \end{aligned}$$

Por último, ponemos los flujos molares de O_2, CO_2 y H_2O en función de la conversión y selectividad, que se podrán calcular para cada valor de F_A y F_B más adelante.

Primero definimos la conversión X_A y la selectividad φ_{AB} en nuestra notación.

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad [eq. 16]$$

$$\varphi_{AB} = \frac{F_B}{F_{A0} - F_A} \quad [eq. 17]$$

Ahora, poniendo el caudal molar de oxígeno en función de lo que se consume en la primera reacción y en las otras dos tenemos:

$$F_C = F_{C0} - \underbrace{\frac{1}{2} F_{A0} X_A \varphi_{AB}}_{r1} - \underbrace{F_{A0} X_A (1 - \varphi_{AB}) \cdot 3}_{r2 \, y \, r3}$$

Sabiendo que el término $F_{A0} X_A \varphi_{AB}$ hace referencia a los moles de etileno que se han convertido y acaban en el óxido de etileno y que $F_{A0} X_A (1 - \varphi_{AB})$ son los moles de etileno que reaccionan y se van a CO_2 y agua, ya sea por la reacción dos o la tres.

Operando y despejando de una forma más clara obtenemos la **ecuación 18**.

$$F_C = F_{C0} - \frac{1}{2} F_{A0} X_A S_{AB} - 3 F_{A0} X_A + 3 F_{A0} X_A S_{AB}$$

$$F_C = F_{C0} - F_{A0} X_A \left(\frac{1}{2} S_{AB} + 3 - 3 S_{AB} \right)$$

$$F_C = F_{C0} - F_{A0} X_A \left(3 - \frac{5}{2} S_{AB} \right) \quad [eq. 18]$$

Del mismo modo, podemos obtener los flujos molares de dióxido de carbono y de agua, en función de los moles de etileno que reaccionan y acaban en la primera o tercera reacción.

$$F_D = F_E = 2 F_{A0} X_A (1 - \varphi_{AB}) \quad [eq. 19]$$

- Balance de Materia al Etileno

Realizamos un balance de materia de un elemento diferencial de tubo a la especie química etileno, que recordamos es el compuesto A.

$$\{Entra\} + \{Genera\} = \{Sale\} + \{Acumula\} + \{Desaparece\}$$

Al no considerar ni dispersión radial ni axial, la entrada y salida de materia solo se diferencia en un dF_A . Los términos de generación y de acumulación son 0. La expresión cinética está expresada sobre el peso del catalizador por lo que la desaparición será la expresión cinética por kg de catalizador.

$$F_A + 0 = (F_A + dF_A) + 0 + (-r'_A) dW$$

$$-dF_A = (-r'_A) dW$$

El peso de catalizador se puede poner en función de la longitud del lecho. Siendo ρ_W su densidad en kg_{cat}/m^3 y ε la fracción de huecos del lecho catalítico, que técnicamente tiene unidades de $m^3_{huecos}/m^3_{reactor}$.

$$dW = \rho_W dV_{cat} = \rho_W (1 - \varepsilon) dV_{reactor} = \rho_W (1 - \varepsilon) S N_t dz = \rho_W (1 - \varepsilon) \frac{\pi D_t^2 N_t}{4} dz$$

Siendo D_t el diámetro del tubo y N_t el número de tubos. De bibliografía obtenemos el valor de $\rho_W (1 - \varepsilon) = 590 \frac{kg}{m^3_{reac}}$, cogiendo también tubos de 31,3 mm de diámetro [14].

Incorporando a la ecuación de diseño:

$$-dF_A = (-r'_A) \rho_W (1 - \varepsilon) \frac{\pi D_t^2 N_t}{4} dz$$

Reorganizando términos despejando el flujo molar sobre la longitud del lecho:

$$\frac{dF_A}{dz} = -\frac{\pi}{4} \rho_W (1 - \varepsilon) D_t^2 N_t (-r'_A)$$

Podemos poner la expresión cinética de la **Ecuación 14**:

$$\frac{dF_A}{dz} = -\frac{\pi}{4} \rho_W (1 - \varepsilon) D_t^2 N_t k_1 \frac{\left(1 + k_2 e^{\frac{1500}{T}} \right) F_C F_A T^2}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 e^{\frac{6030}{T}} T F_B}$$

Se pueden absorber todas las constantes en una sola:

$$\frac{dF_A}{dz} = -k_5 \frac{\left(1 + k_2 e^{\frac{1500}{T}}\right) F_C F_A T^2}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 e^{\frac{6030}{T}} T F_B} \quad [eq. 20]$$

$$k_5 = \frac{\pi}{4} \rho_W (1 - \varepsilon) D_t^2 N_t k_1 \left[\frac{h}{m \text{ mol } K^2} \right]$$

Poniendo como ejemplo de cálculo para k_5 en la entrada del lecho (variará debido a que k_1 depende del valor de Q , y este cambia a lo largo del lecho). Se va a coger para el ejemplo un número de tubos de 2000.

$$k_5 = \frac{\pi}{4} \rho_W (1 - \varepsilon) D_t^2 N_t k_1 = 3,05 \cdot 10^{-3} \frac{h}{m \text{ mol } K^2}$$

- Balance de Materia al Óxido de etileno

Realizando un balance de materia al óxido de etileno:

$$\{Entra\} + \{Genera\} = \{Sale\} + \{Acumula\} + \{Desaparece\}$$

Sabemos que no entra ni se acumula nada (por no tener dispersión axial ni radial), pero podemos agrupar el término de $G - D$ en la expresión cinética que ya contiene ambos efectos en cuenta.

$$G - D = S$$

$$(r_{OE})dW = dF_B$$

Se ordena y desarrolla el diferencial de masa del catalizador, ya que se sabe su expresión de antes

$$dF_B = \frac{\pi}{4} \rho_W (1 - \varepsilon) D_t^2 N_t (r_{OE}) dz$$

Despejando el flujo molar de óxido de etileno

$$\frac{dF_B}{dz} = \frac{\pi}{4} \rho_W (1 - \varepsilon) D_t^2 N_t k_1 \frac{F_A F_C T^2 - k_4 F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}}$$

Se pueden agrupar todo lo constante en una expresión ya conocida k_5

$$\frac{dF_B}{dz} = k_5 \frac{F_A F_C T^2 - k_4 F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}} \quad [eq. 21]$$

- **Balance de energía al reactor**

Ahora aplicando un balance de energía:

$$\{Entra\} + \{Genera\} = \{Sale\} + \{Acumula\} + \{Desaparece\}$$

Considerando que la expansión molar no va a influir sobremanera sobre F_T y ponderando un Cp_T , se puede obtener un balance de energía de la siguiente forma:

$$F_T Cp_T (T - T_0) + \sum (-\Delta H_{ri})(r_i) dW = F_T Cp_T (T - T_0) + F_T Cp_T dT + dQ_{ref}$$

Ordenando y simplificando términos:

$$F_T Cp_T dT = \sum (-\Delta H_{ri})(r_i) dW - dQ_{ref}$$

El calor evacuado por el refrigerante sabemos que se puede aproximar por una transmisión de calor por convección:

$$dQ_{ref} = h(T - T_{ref}) dA_h$$

Siendo el área hidráulica la superficie que está en contacto con el refrigerante. Es decir, el perímetro del tubo por la longitud de este y el número de tubos que hay en contacto:

$$dA_h = (Pdz) \cdot N_t = \pi D N_t dz$$

Sustituyendo en la ecuación

$$F_T Cp_T dT = \sum (-\Delta H_{ri})(r_i) dW - h(T - T_{ref}) \pi D N_t dz \quad [eq. 22]$$

Hay que desgranar ahora el término del sumatorio

$$(-\Delta H_{r1})(r_1) dW + (-\Delta H_{r2})(r_2) dW + (-\Delta H_{r3})(r_3) dW$$

Se sabe que tienen el mismo denominador, con lo que:

$$\frac{(-\Delta H_{r1})P_A P_C + (-\Delta H_{r2})D P_A P_C + (-\Delta H_{r3})A P_B}{B + C P_B} dW \rightarrow \frac{((- \Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2})D)P_A P_C + (-\Delta H_{r3})A P_B}{B + C P_B} dW$$

Ahora, expresándolo en flujos molares

$$\frac{((- \Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2})D)F_A F_C \left(\frac{RT}{Q}\right)^2 + (-\Delta H_{r3})A F_B \frac{RT}{Q}}{B + C F_B \frac{RT}{Q}} dW$$

$$\downarrow$$

$$\frac{((- \Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2})D)F_A F_C (RT)^2 + (-\Delta H_{r3})A F_B QRT}{Q^2 B + C QRT F_B} dW$$

Ahora, las expresiones de A, B, C y D

$$\frac{\left((- \Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2})D_0 e^{\frac{1500}{T}}\right)F_A F_C R^2 T^2 + (-\Delta H_{r3})A_0 e^{-\frac{1221}{T}} F_B QRT}{Q^2 B_0 e^{\frac{5230}{T}} + C_0 e^{\frac{6030}{T}} QRT F_B} dW$$

Agrupamos en constantes reconocibles para promover su legibilidad

$$\frac{R^2}{Q^2 B_0} \frac{\left((-\Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2}) D_0 e^{\frac{1500}{T}} \right) F_A F_C T^2 + (-\Delta H_{r3}) \frac{A_0 Q}{R} F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + \frac{C_0 R}{Q B_0} F_B T e^{\frac{6030}{T}}} dW$$

$$\downarrow$$

$$k_1 \frac{\left((-\Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2}) k_2 e^{\frac{1500}{T}} \right) F_A F_C T^2 + k_4 (-\Delta H_{r3}) F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}} dW$$

Por último, dejamos dW expresada hasta dz .

$$k_1 \frac{\pi}{4} \rho_W (1 - \varepsilon) D_t^2 N_t \frac{\left((-\Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2}) k_2 e^{\frac{1500}{T}} \right) F_A F_C T^2 + k_4 (-\Delta H_{r3}) F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}} dz$$

$$k_5 \frac{\left((-\Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2}) k_2 e^{\frac{1500}{T}} \right) F_A F_C T^2 + k_4 (-\Delta H_{r3}) F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}} dz$$

Insertando esta expresión en la **ecuación 14**:

$$F_T C p_T dT = k_5 \frac{\left((-\Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2}) k_2 e^{\frac{1500}{T}} \right) F_A F_C T^2 + k_4 (-\Delta H_{r3}) F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}} dz - h(T - T_{ref}) \pi D N_t dz$$

Dividiendo por dz y despejando dT/dz obtenemos la tercera expresión más relevante del reactor, habiendo agrupado $k_6 = \pi D_t N_t h$ [$\text{kJ h}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-1}$].

Que por calcular un ejemplo para este caso, con un $h = 90 \text{ W/m}^2 \text{K}$, $k_6 = 17,7 \frac{\text{kW}}{\text{K m}}$

Finalmente:

$$\frac{dT}{dz} = k_5 \frac{\left((-\Delta H_{r1}) + (-\Delta H_{r2}) k_2 e^{\frac{1500}{T}} \right) F_A F_C T^2 + k_4 (-\Delta H_{r3}) F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{F_T C p_T \left(e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}} \right)} - \frac{k_6 (T - T_{ref})}{F_T C p_T} \quad [\text{eq. 23}]$$

Tenemos que estimar de alguna forma $C p_T$ en función de la temperatura. Haciendo un análisis previo con selectividad 0.8 y conversión 0.2, obtenemos unas fracciones molares a la entrada y salida como veremos en la **Tabla 9**. Se puede hacer una fracción molar media entre la entrada y salida para poder estimar una capacidad calorífica media total $\overline{C p_T}$ en función de la temperatura.

Esto no deja de ser una aproximación para posteriormente poder simplificar los cálculos, el valor de Cp_T dependería de las composiciones instantáneas y habría que incluir teoría de propiedades de mezclas, que excede de complejidad para este trabajo.

Tabla 9.- Aproximación de fracciones molares

Compuesto	x_{in}	x_{out}	\bar{x}
C_2H_4	0,675	0,571	0,703
O_2	0,325	0,200	0,183
C_2H_4O	0	0,114	0,057
CO_2	0	0,057	0,029
H_2O	0	0,057	0,029

Ahora, ponderando las constantes A_i , B_i , C_i y D_i de la **Tabla 4** con las fracciones molares medias \bar{x}_i tendremos una expresión aproximada para el cálculo del calor específico total medio de mezcla a lo largo del reactor cuando varíe la temperatura.

$$\bar{Cp}_T = 8,867 + 0,125 T - 6,40 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,23 \cdot 10^{-8} T^3 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad [eq. 24]$$

Ahora con \bar{Cp}_T y las expresiones de la **Tabla 5** ya se tiene forma de calcular todos y cada uno de los términos de la **Ecuación 23**.

- Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales acopladas

Resolver analíticamente las **ecuaciones 20, 21 y 23** simultáneamente sería un gran reto por no decir imposible. Así que, mediante conocimiento matemático se ha aplicado un método numérico para su resolución. Teniendo las siguientes ecuaciones dependientes todas de la misma variable independiente:

$$\begin{aligned} \frac{dF_A}{dz} &= -k_5 \frac{\left(1 + k_2 e^{\frac{1500}{T}}\right) F_C F_A T^2}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 e^{\frac{6030}{T}} T F_B} & \frac{dF_B}{dz} &= k_5 \frac{F_A F_C T^2 - k_4 F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}} \\ \frac{dT}{dz} &= k_5 \frac{\left((- \Delta H_{r1}) + (- \Delta H_{r2}) k_2 e^{\frac{1500}{T}}\right) F_A F_C T^2 + k_4 (- \Delta H_{r3}) F_B T e^{-\frac{1221}{T}}}{F_T Cp_T \left(e^{\frac{5230}{T}} + k_3 F_B T e^{\frac{6030}{T}}\right)} - k_6 \frac{(T - T_{ref})}{F_T Cp_T} \end{aligned}$$

Se van a resolver por Runge Kutta de cuarto orden.

Vamos a concretar una notación, donde el super índice n hace referencia al número de iteraciones que se han hecho:

$$F_A^{(n)} = F_A(z_0 + n \cdot \Delta z) \quad F_B^{(n)} = F_B(z_0 + n \cdot \Delta z) \quad T^{(n)} = T(z_0 + n \cdot \Delta z)$$

Nótese que con este cambio de notación las condiciones iniciales:

$$F_{A0} = F_A^{(0)} \quad F_{B0} = F_B^{(0)} = 0 \quad T_{reactor_{in}} = T^{(0)} = 523 K$$

Las expresiones para el Runge Kutta son:

a) Las relacionadas con el flujo molar del etileno:

$$\frac{dF_A}{dz} = f_1(F_A, F_B, T)$$

$$\alpha_0^{(n)} = f_1\left(F_A^{(n)}, F_B^{(n)}, T^{(n)}\right)$$

$$\alpha_1^{(n)} = f_1\left(F_A^{(n)} + \alpha_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, F_B^{(n)} + \beta_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, T^{(n)} + \gamma_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}\right)$$

$$\alpha_2^{(n)} = f_1\left(F_A^{(n)} + \alpha_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, F_B^{(n)} + \beta_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, T^{(n)} + \gamma_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}\right)$$

$$\alpha_3^{(n)} = f_1\left(F_A^{(n)} + \alpha_2^{(n)} \Delta z, F_B^{(n)} + \beta_2^{(n)} \Delta z, T^{(n)} + \gamma_2^{(n)} \Delta z\right)$$

b) Las relacionadas con el flujo molar del óxido de etileno

$$\frac{dF_B}{dz} = f_2(F_A, F_B, T)$$

$$\beta_0^{(n)} = f_2\left(F_A^{(n)}, F_B^{(n)}, T^{(n)}\right)$$

$$\beta_1^{(n)} = f_2\left(F_A^{(n)} + \alpha_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, F_B^{(n)} + \beta_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, T^{(n)} + \gamma_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}\right)$$

$$\beta_2^{(n)} = f_2\left(F_A^{(n)} + \alpha_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, F_B^{(n)} + \beta_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, T^{(n)} + \gamma_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}\right)$$

$$\beta_3^{(n)} = f_2\left(F_A^{(n)} + \alpha_2^{(n)} \Delta z, F_B^{(n)} + \beta_2^{(n)} \Delta z, T^{(n)} + \gamma_2^{(n)} \Delta z\right)$$

c) Las relacionadas con la temperatura del reactor

$$\frac{dT}{dz} = f_3(F_A, F_B, T)$$

$$\gamma_0^{(n)} = f_3\left(F_A^{(n)}, F_B^{(n)}, T^{(n)}\right)$$

$$\gamma_1^{(n)} = f_3\left(F_A^{(n)} + \alpha_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, F_B^{(n)} + \beta_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, T^{(n)} + \gamma_0^{(n)} \frac{\Delta z}{2}\right)$$

$$\gamma_2^{(n)} = f_3\left(F_A^{(n)} + \alpha_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, F_B^{(n)} + \beta_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}, T^{(n)} + \gamma_1^{(n)} \frac{\Delta z}{2}\right)$$

$$\gamma_3^{(n)} = f_3\left(F_A^{(n)} + \alpha_2^{(n)} \Delta z, F_B^{(n)} + \beta_2^{(n)} \Delta z, T^{(n)} + \gamma_2^{(n)} \Delta z\right)$$

Calculando estos $\alpha_i^{(n)}$, $\beta_i^{(n)}$ y $\gamma_i^{(n)}$ para cada $F_A^{(n)}$, $F_B^{(n)}$ y $T^{(n)}$ aumentando desde la iteración $n = 0$ hasta la n correspondiente a la longitud que se quiera simular. Podemos obtener el valor siguiente de los flujos molares y temperatura a partir del valor actual:

$$F_A^{(n+1)} = F_A^{(n)} + \frac{\Delta z}{6} \left(\alpha_0^{(n)} + 2\alpha_1^{(n)} + 2\alpha_2^{(n)} + \alpha_3^{(n)} \right)$$

$$F_B^{(n+1)} = F_B^{(n)} + \frac{\Delta z}{6} \left(\beta_0^{(n)} + 2\beta_1^{(n)} + 2\beta_2^{(n)} + \beta_3^{(n)} \right)$$

$$T^{(n+1)} = T^{(n)} + \frac{\Delta z}{6} \left(\gamma_0^{(n)} + 2\gamma_1^{(n)} + 2\gamma_2^{(n)} + \gamma_3^{(n)} \right)$$

Se ha escogido una longitud de paso $\Delta z = 5 \text{ cm}$ por obtener una precisión más que aceptable. Este Runge Kutta se ha programado en Excel para que en función de una serie de constantes obtengamos unas gráficas temperatura y conversión respecto a la longitud del lecho junto a los flujos molares de todos los productos. Los flujos molares de entrada se pueden poner en función del ratio entre etileno y oxígeno que hay en la alimentación al reactor. Se van a contemplar $R_{C/A} = 4.5, 4, 2.5, \text{ y } 2$, introduciendo por el momento $F_{A0} = 500 \text{ kmol/h}$. Los demás parámetros como D_t, N_t, h etc. Se toman como constantes de los ejemplos de cálculo que antes se han hecho. Haciendo un estudio paramétrico solo con las variables $R_{C/A}, F_{A0}$ y T_{ref} .

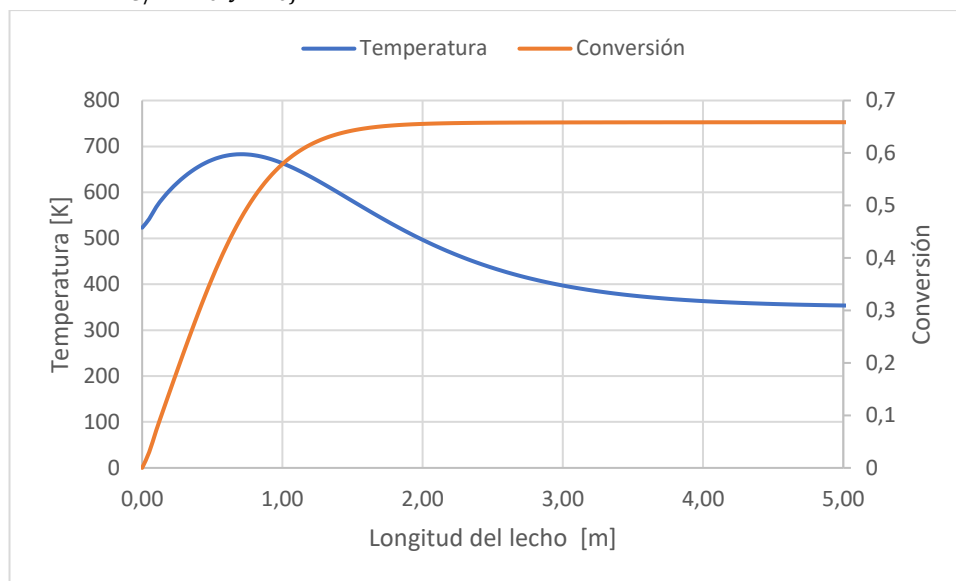


Figura 9.- Conversión y temperatura en función de la longitud del lecho. $F_{A0} = 500 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$. $T_{ref} = 350 \text{ K}$. $R_{C/A} = 4.5$.

Como se puede apreciar en la **Figura 9** tenemos un claro ejemplo de “hot spot” alrededor del medio metro desde la entrada del reactor (cuando la conversión sube rápidamente y en consecuencia se libera más energía de golpe, corresponde con el momento en donde la pendiente en la curva de la conversión es máxima), pasado ese punto la refrigeración consigue bajarlo paulatinamente hasta que la temperatura sea igual a la de refrigeración $T_{ref} = 350 \text{ K}$.

Obviamente este proceso con estos parámetros de operación es ideal, llevado a la industria saldría muy rentable puesto que se obtendría bastante óxido de etileno, pero la poca seguridad del proceso supondría un gran riesgo. El oxígeno en un ratio tan alto, participando en una reacción exotérmica a altas presiones tiene riesgo de ocasionar una explosión. Por eso es interesante ver qué pasa con el perfil de temperaturas y el de conversión cuando cambiamos poco a poco el ratio de oxígeno sobre el de etileno en la alimentación.

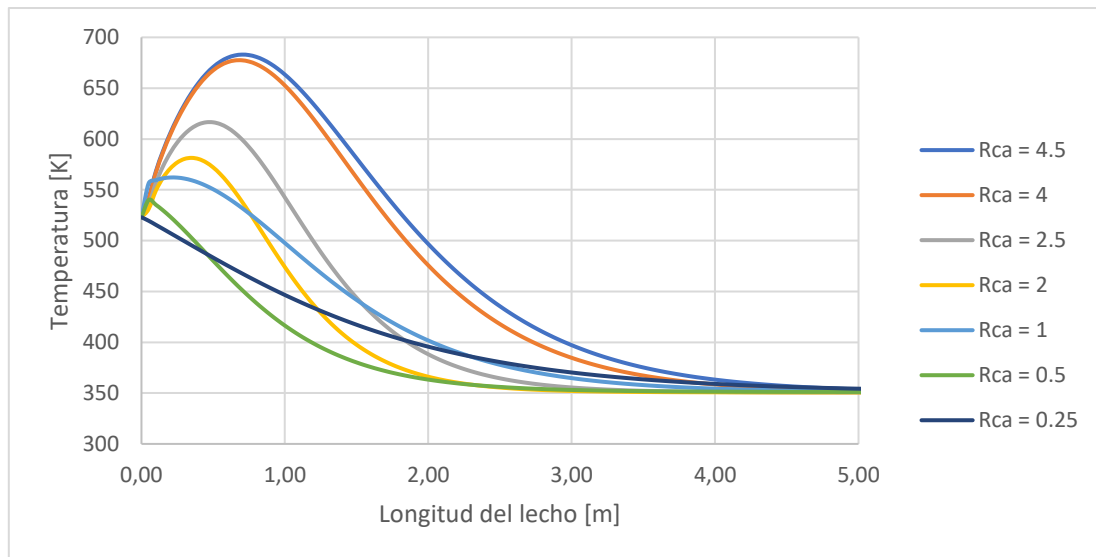


Figura 10.- Perfiles de temperatura dependientes del ratio molar en la alimentación. $F_{A0} = 500 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$, $T_{ref} = 350 \text{ K}$

Como se puede observar en la **Figura 10**, conforme se baja el ratio molar de la alimentación, mayor control se tiene de la termoestabilidad del reactor. Baja el “hot spot” hasta que el intercambio de calor por el refrigerante retira más calor que el poco que se puede llegar a producir debido al bajo flujo molar de O_2 respecto del C_2H_4 . Una vez pasado el “hot spot” la temperatura tiende paulatinamente hacia temperatura del refrigerante (que en este caso es de 350 K).

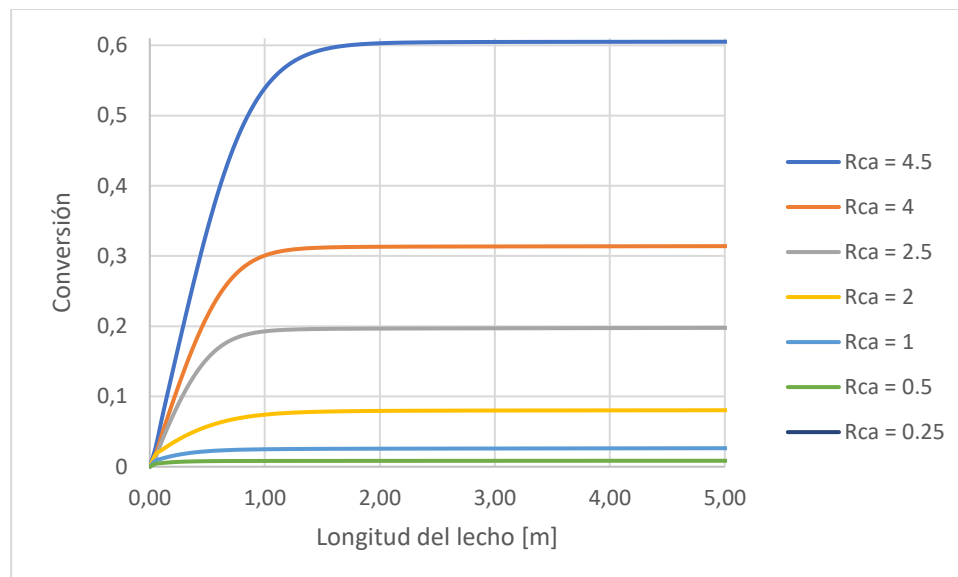


Figura 11.- Conversión en función del ratio molar de la alimentación. $F_{A0} = 500 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$, $T_{ref} = 350 \text{ K}$

Al igual que nos podíamos imaginar que en la **Figura 10** bajaba la temperatura en general al “diluir” el flujo molar de oxígeno (que es el reactivo limitante), no es de extrañar que baje la conversión drásticamente cuando apenas se produce reacción.

Las expresiones cinéticas dependen directamente de la presión parcial de oxígeno (con el efecto cinético de una temperatura baja) y al no estar como componente mayoritario la conversión tiende a cero cuanto más se diluye.

Sin embargo, por lo que ya se ha mencionado antes, el reactor necesita operar en condiciones de ratios molares en la alimentación por lo menos menores a uno ($R_{C/A} < 1$) para poder operar con cierto margen de seguridad.

Para lograr diseñar un régimen de operación seguro pero rentable, habría que ir jugando con los demás parámetros para obtener la mayor conversión posible con un ratio menos que uno fijado.

Un parámetro que se ha dejado fijo durante la simulación de las últimas dos figuras ha sido la temperatura de refrigeración, que juega un papel muy importante, asumiendo que el valor de h calculado de una correlación bibliográfica [14] es aproximadamente acertado, escogemos un valor de T_{ref} más cercano al punto de operación del reactor, fijando ahora el valor en 500 K (227°C).

Dejando $F_{A0} = 500 \text{ kmol/h}$ con un $R_{C/A} = 0.5$ pero cambiando T_{ref} a 500 K:

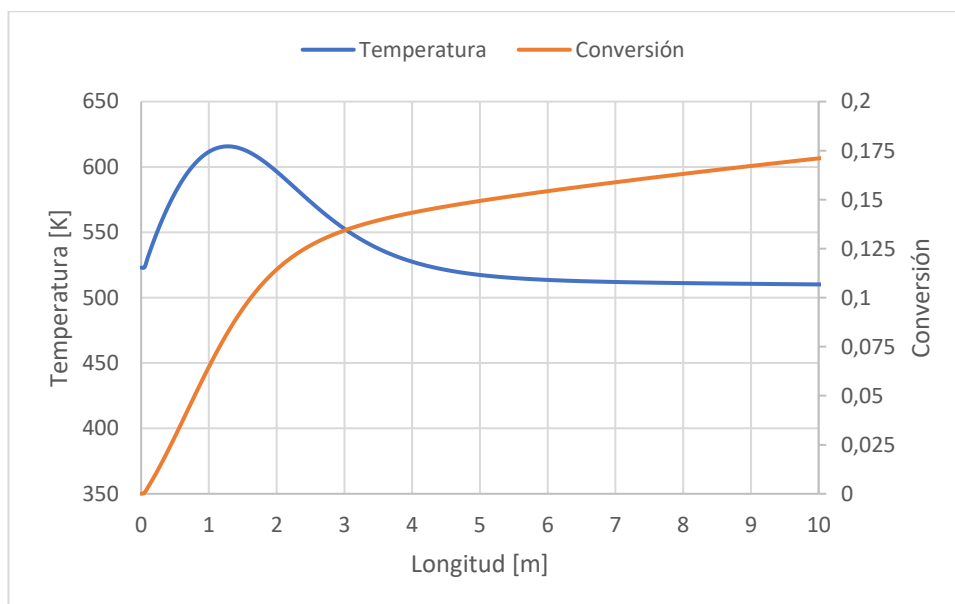


Figura 12.- Perfiles de temperatura y conversión en el lecho. $F_{A0} = 500 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$, $R_{C/A} = 0.5$, $T_{ref} = 500 \text{ K}$.

Podemos ver que la conversión ha aumentado considerablemente de su valor con el mismo flujo a una temperatura de refrigeración diferente (donde era casi 0 en la **Figura 11**). Esto es porque la conversión y la temperatura están intrínsecamente ligadas, es un sistema que presenta una no linealidad muy alta. Ya que se requiere temperatura para obtener una conversión decente sin embargo grandes cambios de conversión provocarían que la temperatura se disparase aún más y eso no es deseable.

Vemos que la conversión parece aumentar con una pendiente muy pequeña hacia la unidad, con lo que con estos parámetros no se podrá obtener mucho más del 16-17% sin tener un reactor excesivamente largo.

Nos volvemos a encontrar en un conflicto de intereses, porque para subir la conversión o bien se puede subir más la temperatura del refrigerante (haciendo que haya un valor máximo de temperatura más alto) o bien aumentamos F_{A0} manteniendo el ratio $R_{C/A}$ constante (es decir, aumentando F_{C0} consecuentemente). Esto último no modificaría mucho la temperatura, sino que “dilataría” el efecto (**Figura 13**).

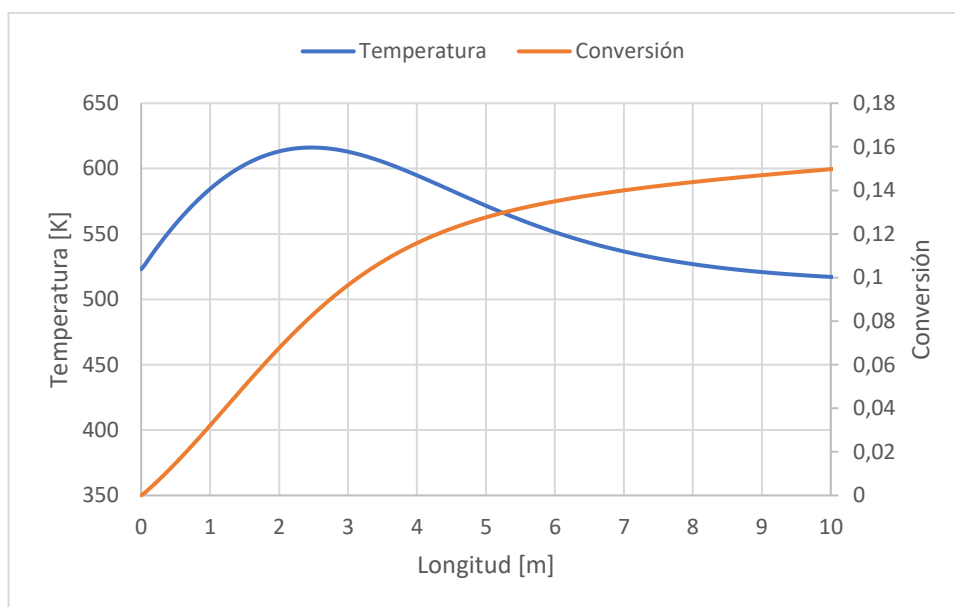


Figura 13.- Perfiles de temperatura y conversión con $F_{A0} = 1000 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$, $R_{C/A} = 0,5$, $T_{ref} = 500\text{K}$.

Se pueden apreciar dos efectos en esta última figura, por una parte “el pico” de temperatura de la gráfica anterior ahora se ha achatado, mientras que la conversión se ha movido hacia atrás; es decir, se obtienen valores de conversión más bajos que antes. Esto pasa porque en esencia lo que se está modificando es el caudal total de alimentación, y al no haberse modificado la presión, la única forma de que pase más caudal es haciendo de que pase más rápido por los tubos, dilatando así el efecto de aumentar la temperatura a lo largo del tubo en vez de reaccionar todo a los pocos metros.

Nos interesa pues, subir el flujo molar lo suficiente como para obtener una conversión buena en el menor espacio de reactor posible, pero al hacer eso, la conversión máxima que se puede alcanzar sin irnos a 100 m de reactor es menor. (Nótese que en la **Figura 12** a los 10 metros se llega a una conversión sobre el 0.175, mientras que en la **Figura 13** ha bajado hasta poco más de 0.15). Teniendo en mente este compromiso de variables, se realiza un estudio cambiando F_{A0} manteniendo el ratio.

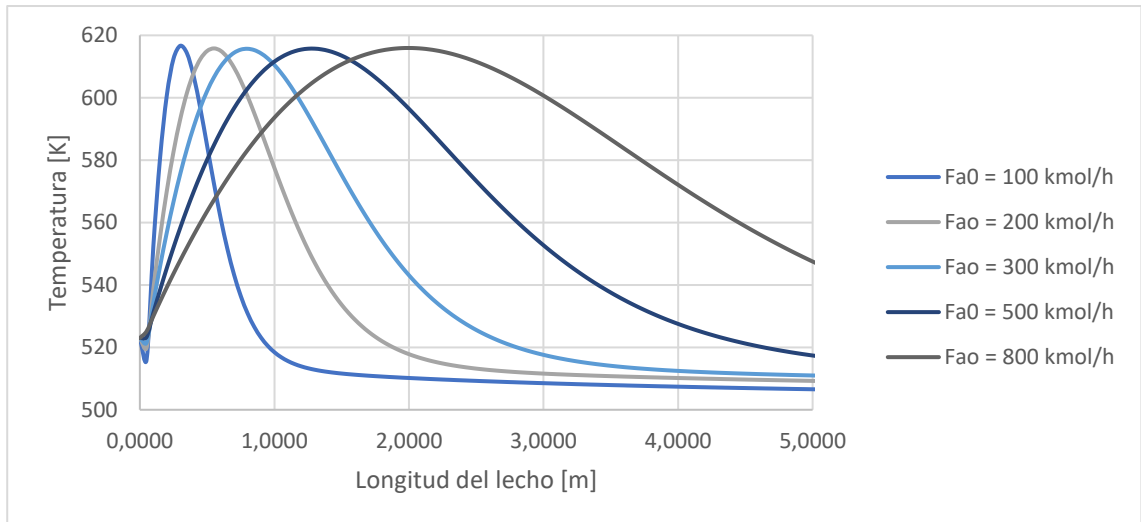


Figura 14.- Perfiles de temperatura en el reactor dependientes de F_{A0} . $R_{C/A} = 0.5$, $T_{ref} = 500$ K.

Se confirma lo que antes se ha dicho en relación con el “aplanamiento del pico” de temperatura, debido a aumentar el flujo total.

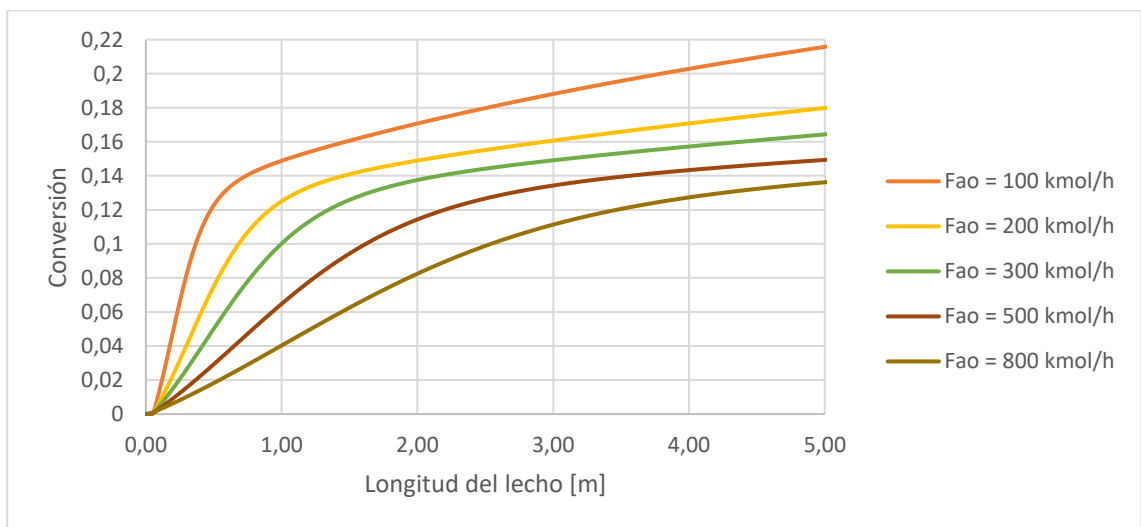


Figura 15.- Perfil de conversión en el lecho variando F_{A0} . $R_{C/A} = 0.5$, $T_{ref} = 500$ K

Se puede ver como al aumentar el flujo de alimentación la conversión baja bastante. Al inicio, tenemos un tramo donde la cinética es tan rápida que consume la mayor parte de reactivo haciendo subir mucho la conversión justo en los primeros 50 cm de reactor, después aumenta linealmente con una pendiente muy baja. Conforme se va aumentando F_{A0} , se ve como este escalón de conversión es cada vez más suave, hasta que con 800 kmol/h se ve pseudo-lineal con una conversión a los 5 metros de casi 0.14, frente al caso 0.22 de 100 kmol/h.

Puede resultar engañoso relacionar directamente la conversión con la producción total deseada. A pesar de tener conversiones altas con flujos molares bajos, se produce mucho menos debido a que justamente hay mucha menos cantidad susceptible de ser convertida.

Para el mismo sistema de antes, vamos a representar el flujo molar del producto valioso, el óxido de etileno.

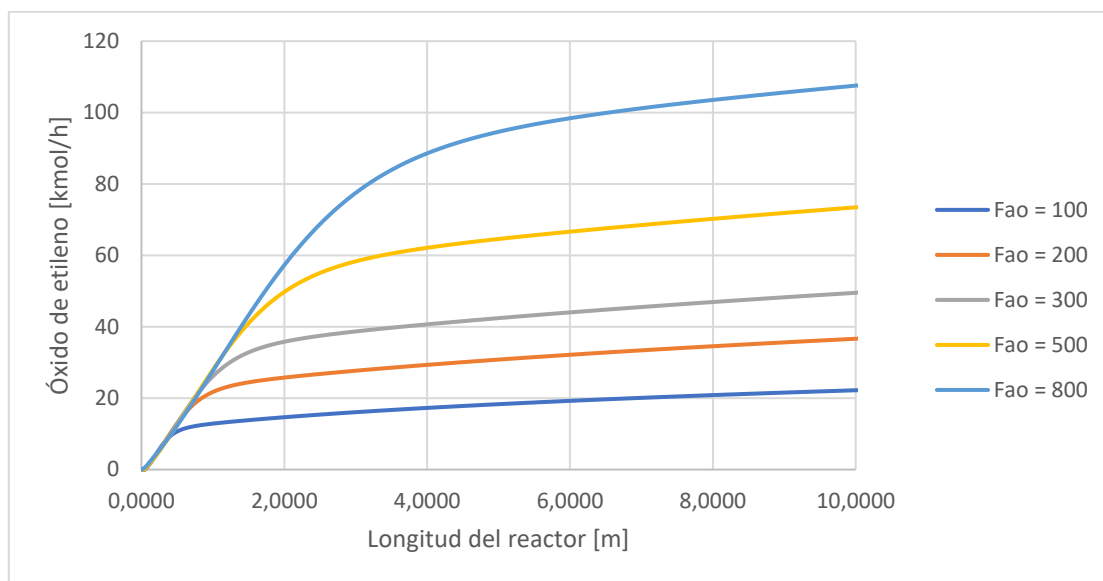


Figura 16.- Flujos de óxido de etileno en función de la longitud del lecho. $R_{C/A} = 0.5$, $T_{ref} = 500 \text{ K}$.

Como se puede apreciar en la **Figura 16**, al aumentar el caudal de alimentación de etileno (manteniendo el ratio $R_{C/A} = 0.5$) aumenta el óxido de etileno final producido a pesar de que baje la conversión. Esto ya se ha explicado, es debido a que entre más materia que se convierte, a pesar de que se convierta en menos medida.

Así pues, con la información de las anteriores figuras, se ha decidido que el caudal molar de alimentación F_{A0} sea $1200 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$. En verdad 1200 es un buen valor como cualquier otro en su entorno, pero se ha optado por él porque la temperatura de salida del reactor a los 10 metros (que es donde se ha calculado que alcanza el 97,5% de su valor final) es de 524 K (251°C).

Tabla 10.- Balance del reactor

	Corriente de entrada (C3)	Corriente de salida (C4)
$F_A \text{ [kmol/h]}$	1200	1033,55
$F_B \text{ [kmol/h]}$	-	144,50
$F_C \text{ [kmol/h]}$	600	461,90
$F_D \text{ [kmol/h]}$	-	43,90
$F_E \text{ [kmol/h]}$	-	43,90
$T \text{ [K]}$	523	540

En la **Tabla 10** se puede ver el balance final del reactor con los parámetros razonados, obteniendo una longitud de 8 metros y un peso de catalizador de $7,3 \text{ ton}$.

Esto supone una producción de 6358 kg/h de óxido de etileno. O lo que es lo mismo una producción anual de 55.696,1 toneladas al año.

Se hace un último estudio como curiosidad sobre la variación de la selectividad respecto al ratio de la alimentación.

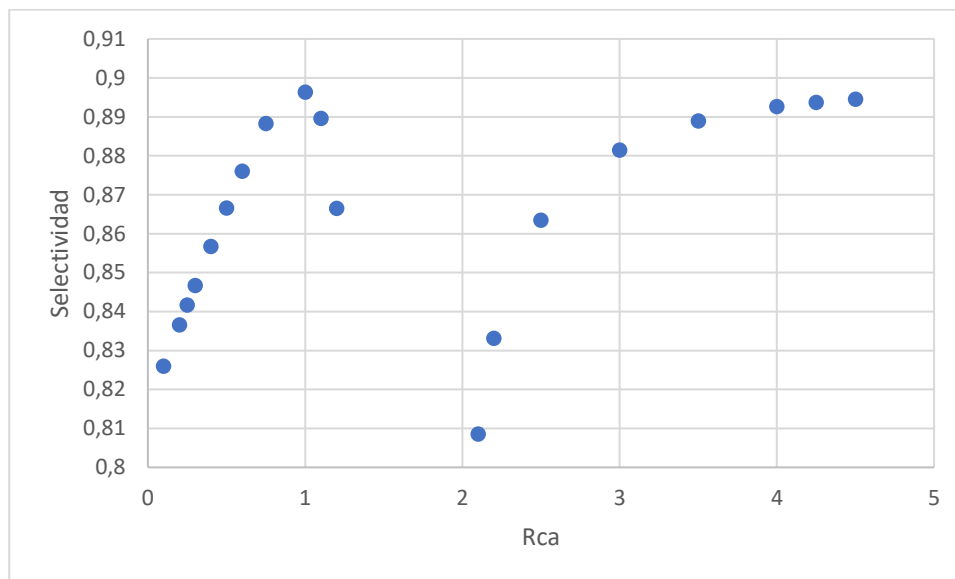


Figura 17.- Selectividad sobre el ratio molar en la alimentación $F_{A0} = 1200 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$, $T_{ref} = 500K$

Esta figura presenta claramente dos tendencias diferenciadas, partidas por intervalo. Desde $R_{C/A} = 0$ hasta 2, presenta una parábola donde el mayor valor de selectividad es cuando el ratio es la unidad, siendo esta de casi 0,9. El segundo intervalo presenta una tendencia del tipo distribución exponencial, tendiendo asintóticamente hacia un valor de selectividad conforme mayor es el ratio molar. Esta figura muestra que ante alimentaciones equimolares la reacción presentará mayor selectividad hacia el óxido de etileno, si hay más oxígeno posiblemente se vea favorecida la combustión completa y si hay mucho menos que etileno sea justo al revés porque el catalizador no se sature de la monocapa de oxígeno que favorece la selectividad hacia la **reacción 1**.

Que esta figura presente este cambio de tendencia tan drástico parece sugerir que las expresiones cinéticas, a pesar de dar buenos resultados, no sea completamente acertada en describir el sistema reaccionante.

2.6. Operaciones de separación

Para adaptar la complejidad y poder desarrollar más otros temas del trabajo el modelado de estos equipos se agrupó en uno solo definiendo solo las características principales a grandes rasgos, como lo son las corrientes de materia y las temperaturas para el balance de energía.

Es decir, aplicando un modelo de caja negra, vamos a separar la corriente de entrada idealmente en las otras tres de salida, con la única variable a determinar siendo el caudal de agua que se mete en las absorciones para que el grado de pureza final de la disolución de óxido de etileno sea una determinada.

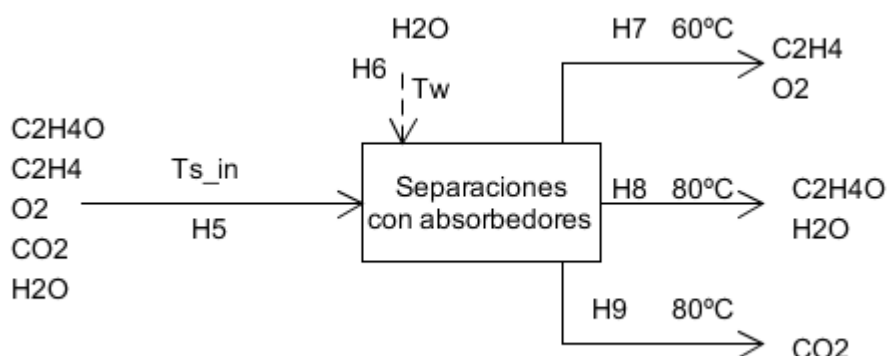


Figura 18.- Procesos de separación de la planta

Todo el etanol y oxígeno que entran salen por la primera corriente de salida, que después se recircula. Todo el dióxido de carbono que entra sale por la última corriente de salida. Esto es una simplificación dentro del modelo de caja negra. En realidad, sería un proceso más complejo que incluiría absorción con etanolaminas que se han dejado fuera por practicidad. De esta manera se han podido desarrollar otros temas.

Todo el OE que entra sale por la segunda corriente de salida, pero hay que calcular el agua en función de la “calidad de arrastre o de lavado” que tenga. Es decir, los kg de agua que se necesitan por cada kg de óxido de etileno que se consigue “arrastrar”. De bibliografía sacamos el dato de 8,087 kg agua por cada kg de OE para recuperar el 99,5 % de OE. Como en nuestro sistema se han diseñado las corrientes para que en la recirculación no haya producto, se aproximará al 100% [15].

El balance de materia, más allá de lo descrito no tiene cabida más allá de calcular el flujo molar de agua (compuesto *D*) en función del flujo molar de óxido de etileno (compuesto *B*).

$$F_D = \frac{PM_B}{PM_D} m_{BD} F_B \quad [eq. 25]$$

Siendo PM_i el peso molecular del compuesto *i* e m_{BD} el ratio másico comentado con anterioridad.

Mediante inspección matemática, se ha determinado que las corrientes de salida suelen estar numéricamente en un rango entre 320 y 355. Se ha escogido que las temperaturas de las corrientes de salida sean las que se muestran en la **Figura 18**.

Siguiendo el principio del balance de energía, las corrientes energéticas que entran son igual a las que salen (suponiendo estado estacionario).

$$H5 + H6 = H7 + H8 + H9$$

Siendo cada H_i la suma entre todos los j componentes de los flujos de energía calculados por su entalpía

$$H_i = \sum_j F_j \cdot \left(\Delta H_j^\circ + \int_{T_0}^T C_{p_j} dT \right) \quad [eq. 26]$$

Sabiendo las temperaturas de las corrientes 7, 8 y 9 solo faltan las temperaturas de las corrientes 5 y 6, que se resuelven con un SOLVER encontrando un punto de estabilidad. Dicho punto se consigue considerando $T_5 = 155,40^\circ\text{C}$ y $T_6 = 5,58^\circ\text{C}$. Estos datos han sido obtenidos con un error cuadrático de ajuste de $1,74 \cdot 10^{-12}$.

Los flujos energéticos se podrán ver más adelante, una vez descritos todos aparatos.

2.7. Precalentador

Antes de entrar al reactor, la corriente de entrada termina de calentarse para entrar al dispositivo a una temperatura de $T_3 = 250^\circ\text{C}$. La corriente con la que se calienta es justamente la salida de los productos del reactor, junto con los compuestos no reaccionados.

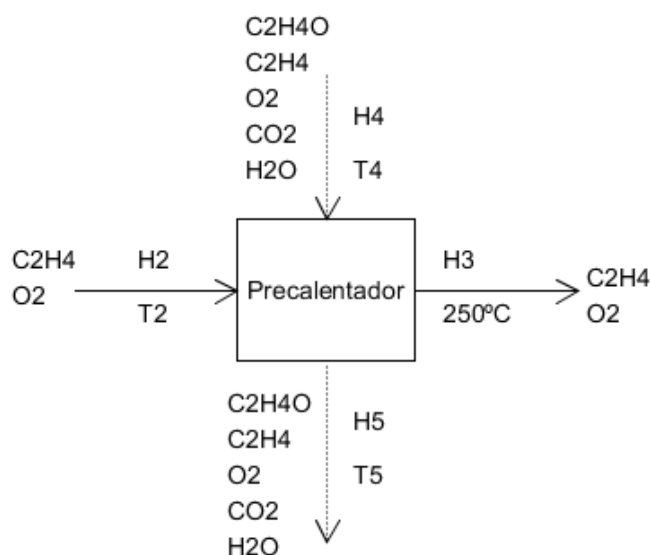


Figura 19.- Precalentador como parte de la integración energética

En este dispositivo hay que tener en cuenta que tenemos dos balances de materia separados que no interactúan de ninguna forma entre ellos (sin considerar fugas o pérdidas de ningún tipo), sólo intercambian energía. Así pues, no haría falta hacer un balance de materia más allá de decir que todo lo que entra sale exactamente igual por su línea de tubería ($C2 = C3$, $C4 = C5$).

El balance de energía, por otra parte, considerando el dispositivo adiabático:

$$H2 + H4 = H3 + H5$$

Al igual que antes, cada H_i se calcula como el sumatorio de los flujos de energía de los compuestos que forman su corriente, calculados como se indica en la **ecuación 26**. En este caso, las temperaturas de T_3 y T_4 están fijadas directa e indirectamente respectivamente. Siendo T_3 la temperatura que hemos fijado a la que opera el reactor y T_4 la temperatura de salida tras haber reaccionado el sistema, a consecuencia de las reacciones. Como T_5 la hemos calculado antes con las operaciones con absorbedores, volviendo a aplicar un SOLVER (debido a que a pesar de ser una sola variable en $H2$ tiene dependencias de hasta T_2^4) nos sale que $T_2 = 51,83^\circ\text{C}$. El error cuadrático de cierre de éste cálculo es de $4,67 \cdot 10^{-6}$.

2.8. Punto de mezcla

Por último, se tiene el punto de mezcla, donde se combinan la alimentación fresca y la recirculación de lo no reaccionado en el reactor (y como son los dos únicos reactivos esta coincidirá con lo que se consume en el reactor).

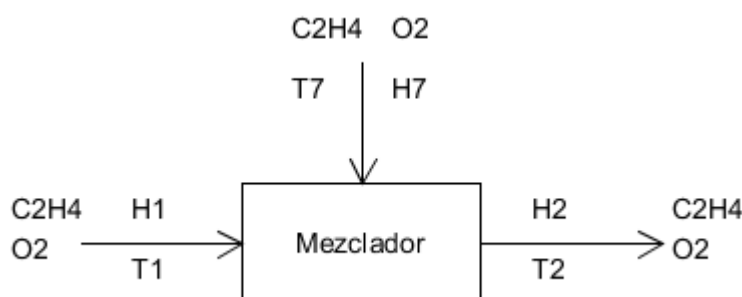


Figura 20.- Punto de mezcla de la alimentación con el reciclo

Esta vez, aunque sea muy sencillo, sí que tenemos balance de materia

$$(C_2H_4)_1 + (C_2H_4)_7 = (C_2H_4)_2$$

$$(O_2)_1 + (O_2)_7 = (O_2)_2$$

Despejando de las anteriores ecuaciones se pueden obtener los flujos molares del oxígeno y del etileno en la alimentación (corriente 1). Se ha fijado que la temperatura de alimentación fresca sea estándar $T_1 = 298\text{ K}$.

De forma similar a los anteriores dos dispositivos, se aplica un balance de energía al punto de mezcla, $H1 + H7 = H2$ y se verifica su cumplimiento. En este caso se cumple con un error del $2,21 \cdot 10^{-6}$.

2.9. Resumen del balance general

Teniendo en cuenta el diagrama de bloques simplificado del proceso industrial en el que nos estamos fijando de la **Figura 6**, podemos agrupar los balances de materia y energía:

Tabla 11.- Resumen del balance de materia en base molar [kmol/h]

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
F_A	327,87	1353,78	1200,00	1025,91	1025,91	0,00	1025,91	0,00	0,00
F_B	0,00	0,00	0,00	150,87	150,87	0,00	0,00	150,87	0,00
F_C	132,10	586,98	600,00	454,88	454,88	0,00	454,88	0,00	0,00
F_D	0,00	0,00	0,00	46,46	46,46	0,00	0,00	0,00	46,46
F_E	0,00	0,00	0,00	46,46	46,46	2935,90	0,00	2982,35	0,00
F_T	459,97	1940,76	1800,00	1724,57	1724,57	2935,90	1480,79	3133,22	46,46

Tabla 12.- Resumen del balance de energía en kJ/h (menos las temperaturas).

	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
H_A	17180,41	72581,95	77734,22	66542,72	60510,96	0,00	55396,56	0,00	0,00
H_B	0,00	0,00	0,00	-5758,70	-6808,81	0,00	0,00	-7510,20	0,00
H_C	0,00	466,85	4097,12	3124,47	1776,00	0,00	471,83	0,00	0,00
H_D	0,00	0,00	0,00	-17842,86	-18038,39	0,00	0,00	0,00	-18181,82
H_E	0,00	0,00	0,00	-10868,93	-11025,59	-711801,06	0,00	-715563,26	0,00
$T[K]$	298,00	324,98	523,15	524,43	428,55	278,73	333,15	353,15	353,15
$T[^\circ C]$	24,85	51,83	250,00	251,28	155,40	5,58	60,00	80,00	80,00
$H_T(i)$	17180,41	73048,80	81831,34	35196,70	26414,17	-711801,06	55868,39	-723073,46	-18181,82

Los datos de las **tablas 11 y 12**, calculados para cada dispositivo como ya se ha explicado, son los que han sido utilizados para el cálculo de las temperaturas y el resto de las corrientes después haber resuelto las corrientes del reactor.

2.10. Consideraciones al control

Debido a la falta de definición en los equipos de separación, se va a describir el control del reactor multitubular (flujo pistón) con fluido refrigerante en la carcasa. En la **Figura 21** representamos el esquema de control.

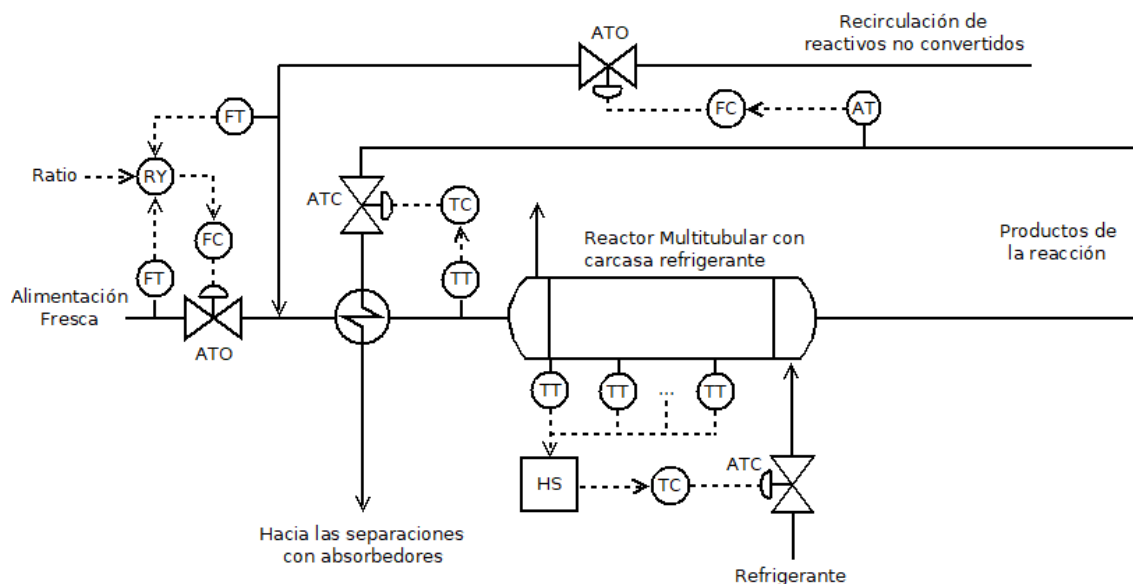


Figura 21.- Propuesta de control al entorno del reactor

Siendo TT, FT y AT transmisores del valor de la temperatura, caudal y concentración de C_2H_4O respectivamente. Así como TC y FC son los controladores estándar tanto de temperatura como del caudal. La razón por la que no existe en el diagrama un AC es porque la variable manipulada para cambiar eventualmente la concentración es el caudal de recirculación de los reactivos que no reaccionaron.

Por motivos de conservar las condiciones de operación lo más estables posibles se ha puesto un lazo de control en la temperatura de entrada al reactor, dependiente del caudal de la corriente de salida del reactor, intercambiando calor en el precalentador.

El problema en el control de este tipo de reactores son los perfiles de temperatura. En función de la sensibilidad del proceso que se esté llevando a cabo dentro, el perfil de temperatura dentro del reactor puede presentar un máximo en un punto de su longitud determinado (los llamados "hot spots"). Esto resulta un problema debido a que no basta solo con controlar y medir la temperatura a la entrada o a la salida. La solución que se ha encontrado es medir la temperatura en varios puntos del reactor y llevar al controlador el valor máximo (siendo este seleccionador denominado como HS).

Controlar la temperatura en el reactor es crucial, debido a que tanto la conversión como la selectividad están ligados a ella, y temperaturas muy altas llevarían al reactor a producir mucho más calor, estando en una "condición fugitiva" y descontrolando el reactor.

Por último, se controla que siempre estén a la misma proporción la alimentación y el caudal recirculado, con lo que se mide el flujo en ambas corrientes y dependiendo del ratio previamente marcado se controla (con un “Ratio Relay” o RY) el caudal del flujo subordinado (en este caso la alimentación). [16]

Como el objetivo primordial no es controlar de forma precisa esta planta, solo describir su comportamiento con ecuaciones no se va a entrar a obtener la respuesta de forma dinámica o no estacionaria de las variables ante una perturbación.

Las ecuaciones generales del control son las siguientes: [16]

$$e(t) = y_{sp} - y(t)$$

$$u(t) = u_0 + K_C e(t) + \frac{K_C}{\tau_I} \int e(t) dt + K_C \tau_D \frac{d e(t)}{dt}$$

El algoritmo de control primero mide la variable instantánea y computa un error con el valor que de antemano se le indica. En base a ese error, y dependiendo de los parámetros del sistema (K_C, τ_I, τ_D) el controlador (en este caso PID) calcula una acción $u(t)$ que manda a los elementos finales de control para que ejecuten dicha acción. Esto se traduce en abrir/cerrar las válvulas o en acelerar/decrecer la velocidad de una bomba (es poco común, accionado por un variador de frecuencia).

Ecuaciones de control por variables controladas.

- Temperatura de entrada al reactor. La válvula es “Air to close”(ATC) (Porque en caso de fallo eléctrico, para evitar problemas se mantendría el flujo de refrigerante al reactor) , la constante K_C tendrá el signo negativo.

$$e_3(t) = 250 - T_1(t)$$

$$u_3(t) = u_{03} + K_{C3} e_3(t) + \frac{K_{C3}}{\tau_{I3}} \int e_3(t) dt + K_{C3} \tau_{D3} \frac{d e_3(t)}{dt}$$

- Temperatura dentro del reactor. La válvula es ATC también, y la constante K_C tendrá el signo positivo. Se miden las temperaturas dentro del tubo teniendo hasta n transmisores.

$$T_R = \max\{T_{R1}, T_{R2}, \dots, T_{Rn}\}$$

$$e_R(t) = 250 - T_R(t)$$

$$u_R(t) = u_{0R} + K_{CR} e_R(t) + \frac{K_{CR}}{\tau_{IR}} \int e_R(t) dt + K_{CR} \tau_{DR} \frac{d e_R(t)}{dt}$$

- Caudal de alimentación, estando en una proporción ratio r respecto a la de recirculación. La válvula es “Air to Open” (porque en caso de fallo eléctrico, para evitar problemas se cortaría la alimentación al reactor) y la constante K_C tendrá el signo positivo.

$$r_{sp} = \frac{Q_{alim_{sp}}}{Q_{rec_{sp}}}$$

$$e_f = Q_{rec}(t) \cdot r_{sp} - Q_{alim}(t)$$

$$u_f(t) = u_{0f} + K_{Cf} e_f(t) + \frac{K_{Cf}}{\tau_{I_f}} \int e_f(t) dt + K_{Cf} \tau_{Df} \frac{de_f(t)}{dt}$$

- Concentración del producto deseado (C_2H_4O). En este caso la válvula es ATO también, dado que en caso de fallo eléctrico querríamos no meter más reactivo recirculado al proceso, así que permanecerán cerradas. La constante K_C tendría signo positivo.

$$e_4 = (C_2H_4O)_{sp} - (C_2H_4O)_4$$
$$u_4(t) = u_{04} + K_{C4} e_4(t) + \frac{K_{C4}}{\tau_{I_4}} \int e_4(t) dt + K_{C4} \tau_{D4} \frac{de_4(t)}{dt}$$

El objetivo final del control es tener la **seguridad** de que el proceso en todo momento va a reaccionar bien ante cualquier perturbación, para volver al estado estacionario donde funciona a la perfección. Además de diseñar bien los controladores, afinando las constantes que mejor se ajustan al proceso y a cada dispositivo, la seguridad pasa por añadir una serie de elementos que sirvan de aviso o alarma en caso de que no se sea capaz de controlar la planta. Como por ejemplo los sistemas de alivio, enclavamientos, contención por zonas (en caso de explosión o fuga de gases tóxicos para personas o medio ambiente) y planes de respuesta a las emergencias (evacuación de operarios, extinción de incendios, etc.).

3. Simulación en Hysys

3.1. Transposición al programa

Una vez añadidos ya los compuestos que van a intervenir en la lista, se añade un set de reacciones en donde hay que reflejar las tres expresiones cinéticas que hemos obtenido del trabajo de Costa [11].

El tipo de reacciones que tenemos son catalíticas heterogéneas, y dentro de Hysys están descritas de la siguiente manera (interpretada directamente del “Kinetics help” una vez introduces un reaction set).

$$r = \frac{k f(base) - k' f(base)}{\left(1 + K_1 f(base) + \dots + K_j f(base)\right)^n}$$

Además las constantes cinéticas y/o de ab/adsorción están expresadas con expresiones de Arrhenius modificada: $k = k_0 T^\beta e^{-E/RT}$. Con lo que habrá que manipular también las energías exponenciales para que aparezca el $1/R$.

Así pues, las expresiones r_1 , r_2 y r_3 hay que ponerlas de esa forma:

$$r_1 = \frac{P_A P_C}{B + C P_B} = \frac{P_A P_C}{B_0 e^{\frac{5230}{T}} + C_0 e^{\frac{6030}{T}} P_B} = \frac{1}{B_0 e^{\frac{5230}{T}}} \frac{P_A P_C}{1 + \frac{C_0 e^{\frac{6030}{T}}}{B_0 e^{\frac{5230}{T}}} P_B} = \frac{B_0^{-1} e^{-\frac{5230}{T}} P_A P_C}{1 + \frac{C_0}{B_0} e^{\frac{6030-5230}{T}} P_B}$$

$$r_1 = \frac{(6,19 \cdot 10^{-6})^{-1} e^{-\frac{5230 \cdot R}{RT}} P_A P_C}{1 + \frac{2,02 \cdot 10^{-5}}{6,19 \cdot 10^{-6}} e^{\frac{800 \cdot R}{RT}} P_B} = \frac{161551 e^{-\frac{43,48}{RT}} P_A P_C}{1 + 3,26 e^{-\frac{6,65}{RT}} P_B}$$

$$r_2 = \frac{D P_A P_C}{B + C P_B} = \frac{D_0 e^{\frac{1500}{T}} P_A P_C}{B_0 e^{\frac{5230}{T}} + C_0 e^{\frac{6030}{T}} P_B} = \frac{D_0 e^{\frac{1500}{T}}}{B_0 e^{\frac{5230}{T}}} \frac{P_A P_C}{1 + 3,26 e^{-\frac{6,65}{RT}} P_B}$$

$$r_2 = \frac{1,1491 \cdot 10^{-2}}{6,19 \cdot 10^{-6}} e^{\frac{(1500-5230) \cdot R}{RT}} \frac{P_A P_C}{1 + 3,26 e^{-\frac{6,65}{RT}} P_B} = \frac{1856,38 e^{-\frac{31,01}{T}} P_A P_C}{1 + 3,26 e^{-\frac{6,65}{RT}} P_B}$$

$$r_3 = \frac{A P_B}{B + C P_B} = \frac{A_0 e^{\frac{1221}{T}} P_B}{B_0 e^{\frac{5230}{T}} + C_0 e^{\frac{6030}{T}} P_B} = \frac{A_0 e^{\frac{1221}{T}}}{B_0 e^{\frac{5230}{T}}} \frac{P_B}{1 + 3,26 e^{-\frac{6,65}{RT}} P_B}$$

$$r_3 = \frac{0,495}{6,19 \cdot 10^{-6}} e^{\frac{(-1221-5230)R}{RT}} \frac{P_B}{1 + 3,26 e^{-\frac{6,65}{RT}} P_B} = \frac{8 \cdot 10^4 e^{-\frac{53,63}{RT}} P_B}{1 + 3,26 e^{-\frac{6,65}{RT}} P_B}$$

El término exponencial está expresado en kJ/mol de forma que $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{kJ}{mol \cdot K}$

Ahora el único problema es expresarlo en las unidades correctas, dentro de la amplia variedad de la que dispone Apsen One Hysys, no tiene $\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}$. Por lo que habrá que pasar las unidades de los numeradores de kg_{cat} a m^3 de reactor.

Calculamos el factor de conversión correspondiente a $dW = f(\rho_w, \varepsilon) dV$ con los valores especificados en el reactor:

$$\frac{dW}{dV} = \rho_w(1 - \varepsilon)[=]1180 \cdot (1 - 0,5) \frac{kg}{m^3} = 590 \frac{kg_{cat}}{m^3_{reactor}}$$

Y ahora convertimos la unidades [Repasar valores]

$$k_{r_1} = 16155 \frac{mol}{atm^2 kg_{cat} h} \cdot \frac{1 kmol}{1000 mol} \cdot \frac{590 kg_{cat}}{m^3} = 9531,5 \frac{kmol}{atm^2 m^3 h}$$

$$k_{r_2} = 1856,38 \frac{mol}{atm^2 kg_{cat} h} \cdot \frac{1 kmol}{1000 mol} \cdot \frac{590 kg_{cat}}{m^3} = 1095,3 \frac{kmol}{atm^2 m^3 h}$$

$$k_{r_3} = 8 \cdot 10^4 \frac{mol}{atm kg_{cat} h} \cdot \frac{1 kmol}{1000 mol} \cdot \frac{590 kg_{cat}}{m^3} = 47180,9 \frac{kmol}{m^3 \cdot h}$$

3.2. Proceso en el programa

Se va a simular el reactor en lazo abierto en Hysys. Una vez hecho lo descrito en el paso anterior y habiendo metido las tres expresiones cinéticas con el paquete de estimación de propiedades (NTRL, [15]), se procede a poner un diagrama de flujo como el que se muestra en la **Figura 22**. Las flechas en azul simbolizan corrientes de materia y las flechas en rojo de energía.

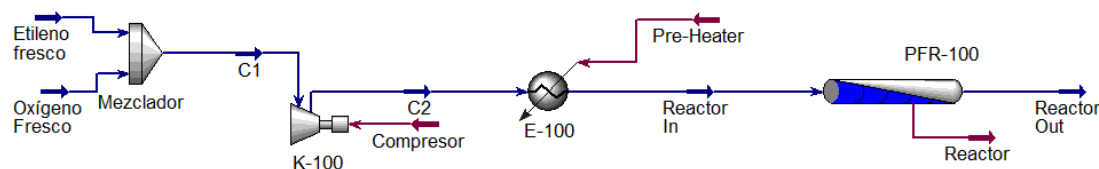


Figura 22.- Diagrama de flujo de proceso del reactor multitubular en lazo abierto

Desde que se concretizan las variables hasta la corriente de materia “Reactor In”, es un acondicionamiento de las condiciones de entrada. Tal y como está especificado, primero se mezclan corrientes puras con unos determinados F_{A0} y F_{C0} , después se eleva su presión mediante un compresor hasta las 10 atm que se emplean en el proceso y finalmente se calienta con un pre-heater hasta la temperatura de entrada al reactor. El reactor multitubular que se ha modelado matemáticamente de antes es el que se simboliza como PFR-100 (de “plug flow reactor”, reactor flujo pistón).

Se ha escogido que la temperatura de entrada sea la misma que la de salida. Esto le simplifica al programa muchísimo los cálculos. Esto se ha hecho así por falta de datos en las correlaciones que emplea para calcular los coeficientes de transmisión de calor. Esto provoca que solamente podamos comparar los flujos molares, dado que el perfil de temperaturas en este caso el programa lo considera isoterma.

Se va a replicar la **Figura 16**, pero esta vez habiéndose calculado con Hysys.

Para ello, se modifica F_{A0} desde 100 kmol/h hasta 800 kmol/h manteniendo la relación $R_{C/A}$ constante e igual a 0.5. Los datos se obtienen en el reactor, en la pestaña de “performance”. Donde una vez calculados los flujos en función de la longitud del lecho se pueden exportar a una hoja de cálculo.

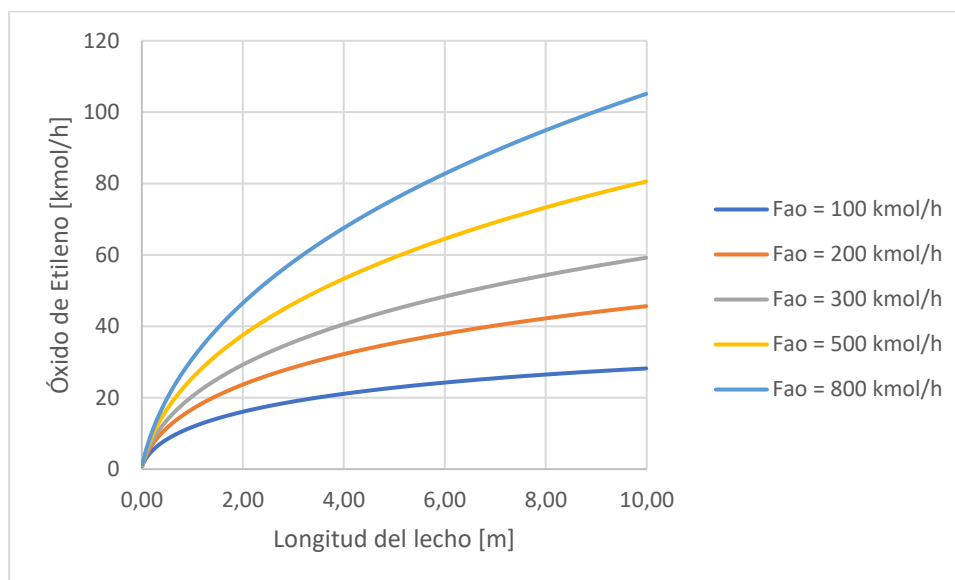


Figura 23.- Perfiles longitudinales de F_B en función del caudal de alimentación F_{A0} . $R_{C/A} = 0.5$.

Para poder comparar mejor los resultados, ponemos en una tabla el valor del flujo molar del óxido de etileno calculado a los 10 m para ambos sistemas (el Excel por una parte y el Hysys por otra). Se calcula además el error absoluto $\varepsilon_a = |F_{BExcel} - F_{BHysys}|$.

Se puede calcular también un error relativo sobre el valor promedio de ambas dos.

$$\varepsilon_r [\%] = \frac{\varepsilon_a}{\bar{F}_B} = \frac{|F_{BExcel} - F_{BHysys}|}{\frac{1}{2}(F_{BExcel} + F_{BHysys})} \cdot 100$$

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 13.- Comparación entre modelos.

$F_{A0} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$F_{B,Excel} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$F_{B,Hysys} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$\varepsilon_a \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$\varepsilon_r [\%]$
100	22,21	28,20	5,99	23,76
200	36,64	45,65	9,01	21,91
300	49,51	59,21	9,71	17,86
500	73,45	80,57	7,12	9,24
800	107,54	105,11	2,43	2,28

Juntamente la **Figura 23** con la **Tabla 13** se puede ver que los dos modelos se acercan lo que se podría considerar bastante, teniendo en cuenta los diferentes medios para los que han sido hallados.

Se puede ver que el error absoluto oscila (con un máximo local aparente) mientras que el error relativo respecto a la media de ambos se va reduciendo conforme vamos aumentando el caudal de alimentación.

Que se den unos valores tan próximos, partiendo de dos medios tan inherentemente diferentes demuestra que el modelo matemático hallado explica en gran medida (o en una parte importante) el sistema real, o al menos el simulado partiendo de los mismos datos iniciales.

La selectividad del proceso calculada por hysys para $F_{A0} = 1200 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$, $R_{C/A} = 0,5$ y $T_{ref} = 500K$ es de 0,7916. Es algo más baja que la calculada anteriormente con el modelo realizado, pero se acerca más a los valores que se dicen en bibliografía [4, 10].

4. Conclusiones

Sacando datos bibliográficos, entendiendo el proceso industrial y aplicando conocimientos de ingeniería química se ha logrado determinar matemáticamente un modelo de un reactor multitubular flujo pistón para la producción de Óxido de Etileno. Con objetivo meramente académico, se ha conseguido modelar el reactor en el software Excel, donde se puede “jugar” para ver los principales cambios en un reactor con tales dimensiones reales. Esto puede dar mucho juego a la hora de hacer un estudio paramétrico.

Si bien puede presentar algunos problemas, la comparación de los resultados obtenidos con un simulador de alta calidad como es el de Aspen One Hysys difiere ligeramente, debido a las diferentes condiciones impuestas en el simulador de procesos comercial (reactor completamente isoterma).

Que difieran también puede (y debe) responder a que se han asumido una serie de postulados que en la realidad se pueden tomar en cuenta haciendo un análisis más complejo de ya desarrollado. Por ejemplo, la estimación de propiedades en función de la temperatura es un cálculo que en Hysys tiene mucha más similitud a la realidad que la ponderación de propiedades en base a un estudio (o estimación) “a priori” que se ha hecho con la capacidad calorífica en el balance de energía. No solo las propiedades aisladas, sino también las propiedades de mezclas de compuestos. Todo esto en Hysys se puede meter con los “paquetes de fluidos” de cálculo de propiedades.

También se ha simplificado el modelo de ecuaciones diferenciales para resolver el Runge Kutta de una forma “legible”, ya que se han modelado las funciones $F_A = f(F_A, F_B, T)$, $F_B = f(F_A, F_B, T)$, $T = f(F_A, F_B, T)$ poniendo los demás flujos molares en función de la conversión y selectividad que se pueden calcular gracias a F_A y F_B ; pero la segunda opción era un sistema de 6 ecuaciones diferenciales acopladas no lineales que hubiera excedido verbosidad la batería matemática empleada.

El hecho de no diluir los reactivos en una alimentación llena de inertes puede subir la conversión, pero aumenta peligrosamente el riesgo. Siempre que se desarrolla un modelo matemático es necesario el completo entendimiento de sus variables, antes de escalar a nivel industrial.

Analizando con toda la información procesada la cinética empleada, podemos observar como en la expresión de la tercera reacción (que recordemos es la de combustión del óxido de etileno) no aparece la presión parcial de oxígeno. Esto es raro, siendo de que debería influir en su desaparición. De esta forma, tal y como está descrita, podría consumirse el óxido de etileno sin presencia de oxígeno. Una de las posibles explicaciones está en el propio paper de Costa [11].

Al trabajar con relaciones $R_{C/A}$ superiores a la unidad, puede que la constante de dicha reacción absorba una posible presión parcial de oxígeno que estuviera allí presente, debido a una “presión de oxígeno virtualmente constante”.

De este modo y si eso es cierto, las constantes cinéticas descritas solo darían buenos resultados cuando esta relación fuera como se ha descrito.

Como futuras ampliaciones del tema del trabajo sería interesante cambiar la cinética por una donde se hayan calculado sus constantes bajo otras condiciones y ver si son equiparables. Debido a su alta no linealidad, este sistema podría ser descrito con expresiones muy diferentes y dar los mismos resultados numéricos.

Se podrían también realizar experimentos para determinar mejor las propiedades en el reactor. Como estimar el coeficiente de transferencia de calor del aceite refrigerante, la densidad del fluido, el calor específico de la mezcla de gases etc.

También, como ampliación de lo descrito se podría entrar en el terreno de la optimización. Porque un reactor de 10 m cuando has alcanzado el 90% de tu conversión final a los 3 m puede ser eficiente pero no eficaz, si el beneficio no compensa el coste. Un tema de ampliación claro y lógico sería calcular una función de costes, siendo el principal beneficio la venta del producto valioso y algo de energía que se ahorra al hacer la integración energética. Haciendo un estudio paramétrico de los beneficios/costes respecto a la longitud del lecho, se encontraría una longitud del lecho óptima que maximiza el beneficio.

Otro tema por el cual se podría ir mejorando el trabajo sería considerar varios tipos de plantas y mejorar el proceso ya descrito. Integrar los inertes en la alimentación (teniendo que poner una purga, con las pérdidas que supone por reactivos), modelar por separado la absorción de CO_2 con etanolaminas y la purificación del óxido de etileno etc. Esto último no se ha descrito el profundidad por su complejidad, su modelado y optimización darían para otro trabajo.

5. Bibliografía

- [1] A. S. Tejedor, «Química Orgánica Industrial,» [En línea]. Available: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-05.php#:~:text=La%20producci%C3%B3n%20mundial%20de%20este,ox%C3%ADgeno%20utilizando%20catalizadores%20de%20plata..> [Último acceso: 8 Octubre 2020].
- [2] Wikipedia, «Óxido de Etileno,» [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_etileno. [Último acceso: 20 Septiembre 2020].
- [3] S. Rebsdat y D. Mayer, «Ethylene Oxide,» de *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Inglés (Estados Unidos), 2012, pp. 547-568.
- [4] C. H. Bartholomew y R. J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, Inglés (Estados Unidos), 2006, pp. 597-604.
- [5] CRC PRESS LLC, «Standar thermodynamic properties of chemical substances,» , Inglés (Estados Unidos), 2000. [En línea]. Available: https://www.update.uu.se/~jolkkonen/pdf/CRC_TD.pdf. [Último acceso: 3 Agosto 2020].
- [6] G. Fernández, «Fisicoquímica,» 10 Agosto 2012. [En línea]. Available: <http://www.quimicafisica.com/termodinamica-dependencia-entalpia-respecto-a-temperatura-y-presion.html>. [Último acceso: 23 Agosto 2020].
- [7] G. Fernández, «Fisicoquímica,» 10 Agosto 2012. [En línea]. Available: <http://www.quimicafisica.com/termodinamica-dependencia-de-entropia-respecto-a-temperatura-y-presion.html>. [Último acceso: 23 Agosto 2020].
- [8] J. L. Fernández, «Dilatación Térmica,» FisicaLab, [En línea]. Available: <https://www.fisicalab.com/apartado/dilatacion-termica>.
- [9] J. M. C. J. F. R. y R. K. S. , *Chemical Engineering, An introduction to Chemical Engineering Desing*, vol. VI, Oxford: Pergamon, Inglés (Estados Unidos), 1991.

- [10] H. R. Dettwiler, A. Baiker y W. Richardz, «Kinetics of Ethylene Oxidation on a Supported Silver Catalyst,» Wiley Online Library, Inglés (Estados Unidos), 19 Septiembre 1979. [En línea]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.19790620602>. [Último acceso: 24 Julio 2020].
- [11] E. Costa Novella, A. Escardino Benlloch y R. Peris Pedro, Oxidación de Etileno a Óxido de Etileno II - Mecanismo y cinética del proceso, Madrid, Inglés (Estados Unidos), 1963.
- [12] K. C. Waugh y M. Hague, «The detailed kinetics and mechanism of ethylene epoxidation on an oxidized Ag/a-Al₂O₃ Catalyst,» de *Catalysis Today* 157, Inglés (Estados Unidos), 2010, pp. 44-48.
- [13] O. Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, Tercera ed., Mexico: Limusa, S.A., 2004.
- [14] X.-G. Zhou y W.-K. Yuan, «Optimization of the fixed-bed reactor for ethylene epoxidation,» Elsevier, Inglés (Estados Unidos), 2005.
- [15] E. Romero, *Prácticas de la asignatura de "Experimentación en Ingeniería Química II"*, EINA, Universidad de Zaragoza, Curso 2019/2020.
- [16] A. Gonzalo, *Apuntes de la asignatura "Control de procesos Químicos"*, EINA, Universidad de Zaragoza, Curso 2019/2020.