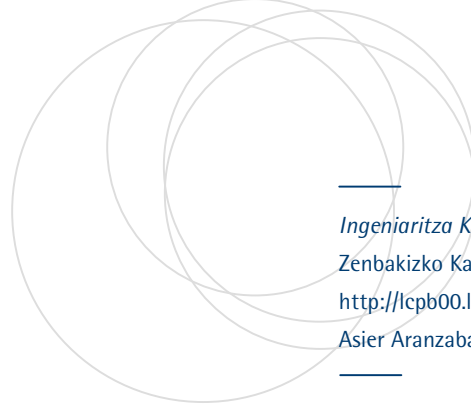




ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Ingeniaritza Kimikoa Saila

Zenbakizko Kalkulua

<http://lcpb00.lc.ehu.es>

Asier Aranzabal Irak.



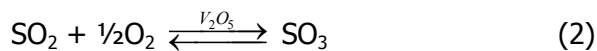
ZENBAKIZKO KALULUA – 3. LANA

AZIDO SULFURIKOAREN EKOIZPENA

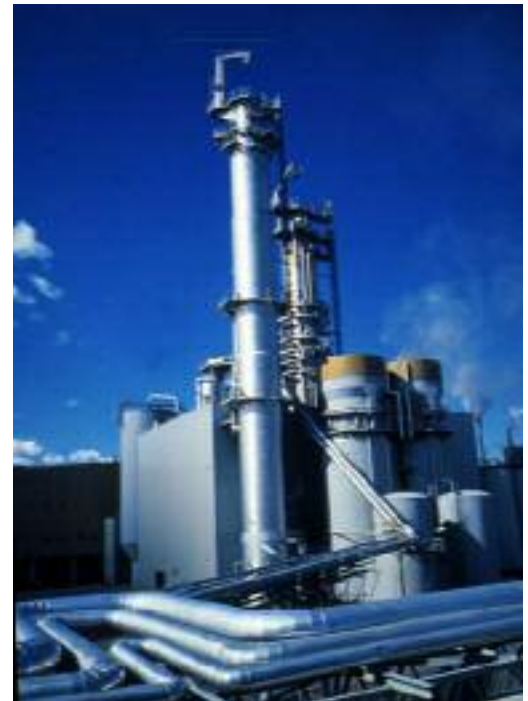
Azido sulfurikoaren ekoizpena, labe batean sufreakaren erreketa hasten da:



Ondoren, sufre dioxidoa sufre trioxido bihurtzen da, katalizatzailea erabiliz,



Ekonomiaren (eta ingurugiroaren) ikuspuntutik ahalik eta sufre dioxido gehien bihurtu behar da. Jakinaenez, edozein erreakzioren abiadura tenperaturekin handitu egiten da; beraz zenbat eta tenperatura handiagoan lan egin, bihurtze maila handiagoa izango da. Baina erreakzio hau itzulgarria eta exotermikoa da. Ondorioz, orekako bihurtze-maila txikiagoa da zenbat eta tenperatura handiagoa izan: erreakzio-tenperatura 873 K izatera helduz gero, orekako bihurtze-maila (konbertsioa) ~60% da, gaitzea ezinezkoa delarik. Katalizatzailearen betebeharra, ahalik eta tenperatura txikienean erreakzio-abiadura handiena lortzea da. Katalizatzaile erabiliena vanadio pentoxidoa da.



Informazio gehiago: <http://www.textoscientificos.com/sulfurico/produccion>

ERREAKTOREA

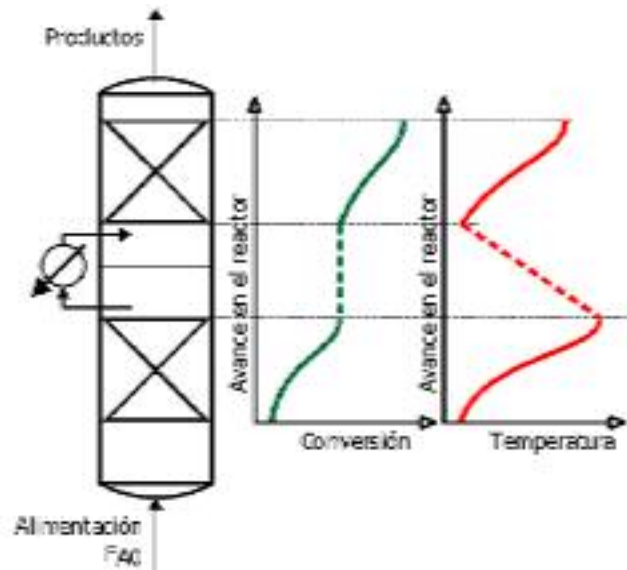
Erreakzioa ostantze-finkodun erreaktorean gertatzen da: katalizatzailea erreaktore zilindrikoaren barnean kokatzen da, metalezko saretxo baten gainean.

Erreaktibo-nahastea katalizatzaileaz eratutako ostantzea zeharkatzen du, pistoizko-fluxu gisa, hots, zilindro baten pistoia bailitz, nahasterik gabe. Erreaktorea egoera egonkorrean dabil, eta erreaktibo nahasteak ostantzean zehar aurrera egin ahala, erreakzioagatik, bere konposaketa aldatuz doa, eta baita bihurtze-maila ere.

Erreaktorearen tamainagatik eta bere itxura zilindrikoagatik bero transferentzia ingurunera ez da oso eraginkorra; ondorioz erreakzio gasen tenperatura handituz doa ostantzean aurrera egin

ahala. Errealitatean, errektoreak ia baldintza adiabatikoetan funtzionatzen duenez, gasen tenperatura asko handitzen da erreakzioan askatutako beroagatik. Erreakzio abiadura konposaketaren eta tenperaturaren funtzio denez, ohantzean zehar aldatu egingo da.

Errektorearen sarrerako tenperatura aldagai kritikoa da beraz. Sarrerako gasen tenperatura baxua bada, erreakzio abiadura ere ($\text{mol} \cdot (\text{g cat.})^{-1} \text{s}^{-1}$) baxua izango da. Ondorioz, bihurtze-maila handia lortzeko katalizatzaile kopurua handitu egin behar da. Aldiz, sarrerako tenperatura handia bada, erreakzio abiadura ere handia izango da, baina erreakzioan askatzen den beroagatik, tenperatura ere azkar handituko da. Honen eraginez, orekako bihurtze-maila txikitu egingo da; hau gaindi ezina denez, errektorearen irteerako benetako bihurtze-maila mugatu egingo du. Baldintza edo muga termodinamico hau dela eta, SO_2 SO_3 -rako oxidazio prozesua etapa anitzeko errektoreetan gerta arazten da (ikus irudia), tartean erreakzio-gasak hoztuaz; tenperatura murriztean, bihurtze maila handiagoa lor daiteke ($\sim 100\%$). Era honetako errektoreak diseinatzeko orduan, ingeniari kimikoek zera galdetzen diote bere buruari: Errektorearen irteeran bihurtze-maila maximoa lortzeko, eta beraz ahalik eta irabazi ekonomiko handienak lortzeko, zein da ohantze bakoitzean jarri behar den katalizatzaile kopurua egokiena, eta zein da sarrerako tenperatura egokiena? Zenbakizko kalkuluaz ikasi dugunarekin, problema honi erantzuna emango diogu.



Ohantze-anintzezko estrategi honekin bihurtze-maila handiagoak lor daitezke, katalizatzaile kopuru txikiagoa erabiliz. Hortaz, zenbat eta tarteko errefrigerazio etapa gehiago erabili, katalizatzaile gutxiago behar dela pentsa dezakegu. Baina ez ahaztu, hozkailu eta kontrolerako ekipamendua gehiago jarri behar direla, horrek prozesuaren kostua asko handitzen duelarik.

LEHEN URRATSA

Problema ebazteko, lehendabizi katalizatzaile-ohantzean zehar bihurtze-mailaren eta tenperaturaren bilakaera kalkulatu behar ditugu. Horretarako errektorearen funtzionamendua deskribatzen duten ekuazioak planteatu behar dira.

- a) Materia-balantzea:** Pistoizko-fluxudun errektore batean materia balantzea diferentziala, katalizatzailearen masa erreakzio abiadurarekin eta bihurtze-mailaren erlazionatzen ditu. Erreakzioz desagertzen den A osagaiaren mol kopurua, gas-korrontean osagai honen molen murrizkeren berdina da:

$$(-r_A)dW = F_{A0}dx_A \Rightarrow \frac{dx_A}{dW} = \frac{(-r_A)}{F_{A0}} \quad (3)$$

- b) Ekuazio zinetikoa:** Vanadio pentoxidoak erreakzio kimiko konplexu du. Erreakzio abiadura beraz, ondoko ekuazio erdi-enpirikoaz, bihurtze-mailaren (x_A) funtziopean idatzita, kalkula daiteke:



$$-r_A = k \sqrt{\frac{1-x_A}{x_A}} \left[P_{A0} \frac{M-0,5x_A}{1+\varepsilon_A x_A} - \left(\frac{x_A}{(1-x_A)K_p} \right)^2 \right], \text{ mol (g cat.)}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

konstante zinetikoa¹, tenperaturaren funtzioenez, erreakzio abiadura ere tenperaturarekin aldatu egiten da:

$$k = \exp\left(-\frac{97782}{T} - 110,1 \cdot \ln(T) + 848,1\right), \text{ (mol SO}_2\text{) (g cat.)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \quad (5)$$

baita oreka konstantea ere:

$$K_p = \exp\left(\frac{11830}{T} - 11,24\right), \text{ atm}^{-1/2} \quad (6)$$

Bestelako aldagai guztien argibideak, nomenklatura atalean aurki ditzakezu.

(4) ekuazioa, bihurtze-maila %5 baino handiagoa denerako bakarrik balio du ($x_A=0$ bada, erreakzio abiadura infinitu izango litzateke). Hortaz, bihurtze-maila %5 baino txikiagoa den kasuetarako, erreakzio maila maximoa eta konstantea dela suposatuko dugu (%5taz lortzen den erreakzio-abiadura, alegia):

$$-r_A = k \sqrt{\frac{1-0,05}{0,05}} \left[P_{A0} \frac{M-0,5 \cdot 0,05}{1+\varepsilon_A 0,05} - \left(\frac{0,05}{(1-0,05)K_p} \right)^2 \right] \quad (7)$$

- c) Energia balantzea:** Energia balantzeak katalizatzailearen masa tenperaturarekin erlazionatzen du. Baldintza adiabatikoetan, erreakzioz sortutako beroa, erreakzio gasek jasotakoaren berdina izango da, gasen tenperatura handitzen delarik:

$$(-r_A) \cdot (-\Delta H_A) dW = F_{T0} \cdot \bar{c}_p dT \Rightarrow \frac{dT}{dW} = \frac{(-r_A) \cdot 98600}{F_{T0} \cdot \bar{c}_p} \quad (8)$$

gas korrontearen bero espezifikoak:

$$\bar{c}_p = 27,92 + 7,333 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (9)$$

Informazio honekin, funtzio modura, bihurtze-mailaren eta tenperaturaren katalizatzailearen masarekiko deribatuak oharrezko edozein puntutan kalkulatzeko balio duen programa idatzi.

Modu honetan hasia gomendatzen dizugu:

```
function dy=edso2(w,var)
// Funtzio honek [dx/dW dT/dW] kalkulatzeko du oharrezko
edozein puntutan.
// Nahi den beste argibide
global FA0 PA0 EPSILON M FT0
```

¹ Konstante zinetikoa eta tenperaturaren arteko erlazioa, Arrhenius ekuazio motakoa izan ohi da. Kasu honetan, (5) ekuazioa zertxobait desberdina da, ekuazio zinetiko erdi-empirikoa delako.

w , katalizatzailearen masa², aldagai independentea erabili eta bi baliodun **var** bektorea: bihurtze-maila eta tenperatura masaren puntu horretan. Kalkulatutako dy ere, bi baliodun bektore izango da, aurrez aipatutako bi deribatuen balioak, hain zuzen. Problemaren datuak funtziora pasatzeko **global** agindua erabiltzea gomendatzen dizugu.

Funtzioa egindakoan, aurrerago emango dizugun aginduen bitartez, ondo eginda duzun konproba dezakezu.

BIGARREN URRATSA

Aurreko urratsa burututakoan³, ohantze batean (katalizatzaile masarekiko) bihurtze-mailaren eta tenperaturaren bilakaera kalkulatzen duen bigarren funtzio bat garatu.

Problemaren datuak funtziora pasatzeko **global** agindua erabiltzea gomendatzen dizugu:

```
function [xf,Tf]=ohantze(...)  
// Nahi den beste argibide  
global FA0 PA0 EPSILON M FT0 ...
```

Funtzio honek erreaktorearen diseinurako aldagai kritikoak behar ditu, katalizatzailearen masa eta sarrerako tenperatura alegia,. Beraz funtzioaren sarrerako aldagaiak izango dira. Eraitza gisa, bihurtze maila, xf , eta ohantzearen irteerako tenperatura, Tf , lortu behar ditugu.

Programak gainera bihurtze-mailaren eta tenperaturaren bilakaera, katalizatzailearen masarekiko grafikoki adierazteko aginduak jaso behar ditu. Berau konprobatzeko argibideak bukaeran aurki dezakezu.

HIRUGARREN URRATSA

Aurreko urratsa gainditu ondoren, ohantze bakarreko erreaktorea ebazteko gai gara. Hurrengo urratsa beraz, tartean errefrigerazioa duen bi ohantzedun erreaktorea ebaztea izango da. Hozkailuak, lehendabiziko ohantzetik ateratzen den gas korrontea (partzialki bihurtua) hoztu egiten du, bigarren ohantzean erreakzioa tenperatura baxuago batean hasi dadin eta horrela bihurtze-maila handiagoa lortu ahal izateko.

Funtzio modura, elkarren jarraian dauden bi ohantzeetan (katalizatzaile masarekiko) bihurtze-mailaren eta tenperaturaren bilakaera kalkulatzen duen programa egin. Kasu honetan, sarrerako aldagaiak ohantze bakoitzeko katalizatzaile masa eta sarrerako tenperaturak dira. **global** aginduak berriz ere, funtzio honetatik behar dituen funtzioetara datuak pasatzeko erabil dezakezu.

Programak gainera bihurtze-mailaren eta tenperaturaren bilakaera, katalizatzailearen masarekiko grafikoki adierazteko aginduak jaso behar ditu.

² Katalizatzailearen masa erreaktorearen posizioa adierazteko modu bat da, hala nola, gasak ohantzearen puntu jakin batean daudenean, aurretik w gramo katalizatzailearekin kontaktuan egon dira. Aldagai hau sarrerako aldagai gisa sartzea derrigorrezkoa ez bada ere, hurrengo urratsetarako beharrezkoa izango da.

³ Funtzio honek aurrekoari deitu beha dio.



```
function [...] = ohantzeak(...)  
// Nahi den beste argibide  
global FA0 PA0 EPSILON M FT0 ...
```

LAUGARREN URRATSA

Ohantze funtzioa tenperatura desberdinetarako, katalizatzailearen masa konstante mantenduaz, exekutatu gero, tenperatura handitzerakoan bihurtze-maila txikiagoa dela konturatu zara. Honen arrazoia zera da: orekako bihurtze-mailak erreakzioaren bihurtze maila erreala mugatzen du. Aldiz, tenperatura txikiegia bada irteerako bihurtze maila ere txikia da. Kasu honetan, arrazoia erreakzio abiadura (konstante zinetikoa) txikiegia da.

Bihurtze maila handitzeko modu bat, katalizatzaile kopurua handitzea da, hots, ohantzea luzeago egitea. Ekonomiaren ikuspuntutik ordea, hau ez da konponbiderik egokiena, katalizatzaile gehiegi erabiltzeagatik kostuak asko handitzen direlako. Beraz, ahalik eta katalizatzaile kopuru txikienarekin ahalik eta bihurtze-maila handiena lortu behar genuke, irabaziak maximo egiteko. Modu erraz batean, azido sulfurikoaren salmentan lortutako irabaziak, SO₂-tika SO₃-rako bihurtze mailaren eta katalizatzaile masaren funtzio da:

$$B = 2.5 \cdot F_{A0} x_{Af} - 5 \cdot 10^{-7} \cdot \sum_{j=1}^2 w_j, \text{ € s}^{-1} \quad (10)$$

Ohantze programatik habiatuta, **ohantze_b** izeneko beste programa bat sortu, irabazien ekuazioa (10) sartuz eta funtzioaren emaitza irabaziak (B) izanik.

Ondoren, irabazien funtzioa (**ohantze_b**) maximo egiten duen sarrerako tenperatura eta katalizatzaile kopurua bilatzen duen programa bat idatzi⁴. Programa hau funtzio izatea ez da derrigorrezkoa.

```
% Nahi den beste argibide  
global FA0 PA0 EPSILON M FT0 ...  
FT0 = 50; FA0 = 5.5;  
PA0 = .22; EPSILON = -.055; M = 10/11
```

Programa honek:

- **Global** agindua izan behar du datuak **ohantze_b** funtzioari pasa arazteko.
- Optimizazio problema ebatzi behar du.
- Ondoko emaitzak erakutsi behar ditu:

Ohantzearen sarrerako tenperatura, T_0
Ohantzearen katalizatzaile masa, W
Ohantzearen irteerako bihurtze-maila, x_f

⁴ MATLABen **fminsearch** funtzioa erabil dezakezu nahi izanez gero. Beharrezko baduzu, funtzio honi buruzko laguntza irakurri.



BOSTGARREN URRATSA

Laugarren urratsean agindu berdinak jarraituz, tarteko erreferentzia duen bi oharretako erreaktorea optimizatu, hots, irabaziak maximo egiten duten, oharretako bakoitzeko katalizatzaile masa eta sarrerako tenperatura optimoak kalkulatu.

Programa honek erakutsi behar dituen emaitzak:

Lehendabiziko oharrearen sarrerako tenperatura, T_{01}
Bigarren oharrearen sarrerako tenperatura, T_{02}
Lehendabiziko oharrearen katalizatzaile masa, W_1
Bigarren oharrearen katalizatzaile masa, W_2
Lehendabiziko oharrearen irteerako bihurtze-maila, x_{f1}
Bigarren oharrearen irteerako bihurtze-maila, x_{f2}
Baldintza hauek lortutako emaitzak, B

EMAITZEN EGIAZTAPENA

Egin dituzun programak ondo ote dauden jakiteko, hurrengo adibidea erabil dezakezu:

edso2 Programa.

Agindu pantailan hurrengo kolorez azaltzen diren aginduak idatzi. Programa ondo idatzita badago, beltzen dauden emaitzak itzuliko dizkigu⁵:

```
>> global FA0 PA0 EPSILON M FT0
>> FT0=50; FA0=5.5; PA0=0.22; EPSILON=-0.055; M=0.10/0.11;
>> y=edso2([], [.1 700])
y =
  1.0e-004 *
    0.00268840924364
    0.88214254349841

>> y=edso2([], [.02 1000])
y =
  0.00000557438841
  0.00171496938998
```

⁵ Dezimal kopuru zure ordenagailua nola konfiguratuta dagoen arabera izango da.



ohantzea Programa.

Agindu pantailan hurrengo kolorez azaltzen diren aginduak idatzi. Programa ondo idatzita badago, beltzen dauden emaitzak itzuliko dizkigu⁶:

```
>> global FA0 PA0 EPSILON M FT0
>> FT0=50; FA0=5.5; PA0=0.22; EPSILON=-0.055; M=0.10/0.11;
>> [xf,tf]=ohantze(1000000,700)
xf =
    0.66666232193213
tf =
    9.136852448421804e+002
```

Grafikoak tenperatura eta bihurtze-maila ohantzearen lehen erdian etengabe handitzen dela erakusten du. Ondoren bihurtze-mailaren eta tenperaturaren hazkuntza gelditu egiten da eta ohantzearen azken zatian ia konstante mantentzen dira.

Ohantzeak Programa.

Agindu pantailan hurrengo kolorez azaltzen diren aginduak idatzi. Programa ondo idatzita badago, beltzen dauden emaitzak itzuliko dizkigu⁷:

```
>> global FA0 PA0 EPSILON M FT0
>> FT0=50; FA0=5.5; PA0=0.22; EPSILON=-0.055; M=0.10/0.11;
>> [xf,tf]=ohantzeak([500000 500000],[700 800])
xf =
    0.62748456947811    0.81112991790867
tf =
    1.0e+002 *
    9.01395979723301    8.58578911895662
```

Ohantzea b Programa.

Aurreko kasu berean oinarrituz, Agindu pantailan kolorez azaltzen diren aginduak idatzi. Programa ondo idatzita badago, beltzen dauden emaitzak itzuliko dizkigu:

```
>> global FA0 PA0 EPSILON M FT0
>> FT0=50; FA0=5.5; PA0=0.22; EPSILON=-0.055; M=0.10/0.11;
>> irabaziak=ohantzea_b(1000000,700)
Irabaziak =
    .8.66660692656685
```

⁶ Sarrerako aldagaiak zuk nahi duzun modura sartu, ez da derrigorrez modu honetan sartu behar. Sartu beharrezko datuak: katalizatzailearen masa tonelada bat eta sarrerako tenperatura 700 K.

⁷ Sarrerako aldagaiak zuk nahi duzun modura sartu, ez da derrigorrez modu honetan sartu behar. Sartu beharrezko datuak: ohantze bakoitzeko katalizatzailearen masa tonelada erdi eta sarrerako tenperaturak 700 K eta 800 K.



Ohantzea b Programa.

Ohantzea programan bezala, agindu pantailan hurrengo kolorez azaltzen diren aginduak idatzi. Programa ondo idatzita badago, beltzen dauden emaitzak itzuliko dizkigu:

```

» global FA0 PA0 EPSILON M FT0
» FT0=50; FA0=5.5; PA0=0.22; EPSILON=-0.055; M=0.10/0.11;
» irabaziak=ohantzeak_b ([500000 500000],[700 800])
irabaziak =
    10.65303637124422

```

Ohantze baten optimizazioaren emaitza (4.urratsa).

Irabazi maximoak 9,07 € s⁻¹.

Bi ohantzeren optimizazioaren emaitza (5.urratsa).

Irabazi maximoak 11,48 € s⁻¹.

NOMENKLATURA

Ikurra	Deskribapena	Unitateak	Balioa	Gure programan duen izena
0	Elikadura adierazten duen azpi-indizea			
A	SO ₂ adierazten duen azpi-indizea			
B	Irabaziak	€ s ⁻¹	kalkulatzeke	b
c _p	Gas korrontearen batz besteko bero espezifikoa	J mol ⁻¹ K ⁻¹		cp
f	Irteera adierazten duen azpi-indizea			
-ΔH _A	Erreakzio-beroa	J (mol A) ⁻¹	98600	ez da beharrezkoa
F _{A0}	A osagaiaren elikadurako fluxu-molarra	(mol A) s ⁻¹	5.5	FA0
F _{T0}	Elikadurako fluxu-molar totala	mol s ⁻¹	50	FT0
k	Konstante zinetikoa	mol (g cat.) ⁻¹ ·s ⁻¹ ·atm ⁻¹		k
K _p	Oreka konstantea	atm ^{-1/2}		Kp
M	O ₂ /SO ₂ erlazio molarra elikaduran	adimentsionala	10/11	M
P _{A0}	A osagaiaren presio partziala elikaduran	atm	0.22	PA0
-r _A	A osagaiaren erreakzio abiadura	mol (g cat.) ⁻¹ s ⁻¹		ra
T	Tenperatura	K	kalkulatzeke	T
W _j	j ohantzean katalizatzaile masa. j	g cat.	kalkulatzeke	w
x _A	A osagaiaren bihurtze-maila	adimentsionala	kalkulatzeke	x
ε _A	Bolumen aldaketaren koefizientea	adimentsionala	-.055	EPSILON