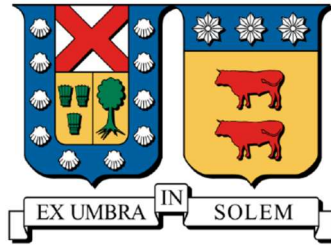


UNIVERSIDAD TÉCNICA FERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO – CHILE



ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE LA
INYECCIÓN DE MEZCLAS
GAS NATURAL - VAPOR PARA
REDUCCIÓN EN HORNO DE REFINO RAF

JAVIER ANDRÉS PAVEZ MUÑOZ

TRABAJO DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

PROFESOR GUÍA: PhD. CARLOS ROSALES HUERTA
PROFESOR CORREFERENTE: PhD. CHRISTOPHER COOPER VILLAGRÁN

DICIEMBRE 2016

Resumen

El presente trabajo realiza un estudio sobre la posibilidad inyección de una mezcla gas natural – vapor para el proceso de reducción del cobre blíster en un horno de refinación de una importante fundición del norte de Chile. El suministro de combustible se encuentra limitado a 2 toberas siendo el combustible actual gas natural y se desea cambiar a esta mezcla vapor – gas natural con la finalidad de reformar el contenido de metano presente en el GN, aprovechando las altas temperaturas que desarrolla el horno en su interior. Producto de la reformación de metano se obtendría principalmente monóxido de carbono e hidrógeno que, al reducir el oxígeno disuelto en el cobre, generarían una combustión más limpia generando en gran parte dióxido de carbono y vapor de agua, disminuyendo así la producción de hollín o carbón depositado en los gases de escape del horno que se producen al reducir el oxígeno con GN. Se realiza un análisis sobre las reacciones globales que podrían ocurrir utilizando la constante de equilibrio químico, determinándose en base a su valor las reacciones que tienen posibilidades de llevarse a cabo a la temperatura de reducción del horno (1200 °C). En base a estas reacciones se determinan los flujos requeridos para el proceso, además de aplicar un factor de eficiencia para adaptarse a las necesidades de distintas condiciones, utilizándose una cota inferior reportada de 75%. Debido a que los gases se encuentran afectados a la compresibilidad, se emplea la teoría de flujo compresible en tuberías con fricción de pared y transferencia de calor para caracterizar el problema en términos matemáticos asumiendo flujo turbulento, para luego ser resuelto utilizando el método de diferencias finitas regresivas implementando para ello un programa en lenguaje Fortran. Para caracterizar el comportamiento de la mezcla de gases se utiliza la ecuación de estado de Benedict – Webb – Rubin que considera la compresibilidad de los gases a alta presión. Las variables de interés a lo largo de la tobera corresponden a la presión, la temperatura, la densidad y la velocidad, siendo ésta última una variable de control dado que el flujo se encontrará estrangulado al alcanzarse la barrera sónica. De los resultados de las simulaciones computacionales para temperaturas de inyección en el rango de 400 – 600 K y relación vapor – gas natural molar en el rango 3 – 5, se observa que no es posible la inyección por las dos toberas disponibles, por lo que sería necesario tener una 3ª o una 4ª tobera para adecuarse a los requerimientos operacionales. Se establecen además, en base a las condiciones de transferencia de calor y dimensiones de la tobera, los flujos máximos admisibles dentro del rango estudiado de temperatura y relación vapor – gas natural.

Abstract

The present work carries out a study about the possibility of a natural gas (NG) – steam mix injection for the process of blister copper's reduction in a refining furnace of an important foundry of the north of Chile. The fuel supply is limited to two nozzles being the current fuel natural gas which is to be replaced with a natural gas – steam mixture in order to reform the methane content present in the NG, taking the advantage of the high temperatures inside the furnace. The methane reforming mostly produces carbon monoxide and hydrogen that, by reducing the oxygen dissolved in the copper, would yield a cleaner combustion producing in significant proportion carbon dioxide and water vapor, decreasing the production of soot or deposited carbon in the exhaust gas of the furnace that's produced at reducing the oxygen with NG. An analysis is made about the global reactions that might happen using the chemical equilibrium constant, getting based on its value which reactions have possibilities of being held at the temperature of reduction furnace (1200 °C). According to these reactions the required flow is established for the process, applying besides an efficiency factor to account for different conditions, using a lower level reported of 75%. The theory of compressible flow in pipes is used since the gases are affected to compressibility-related effects with wall-friction and heat transfer to characterize the problem in mathematic terms, assuming turbulent flow and solving using the backward difference method which is implemented in Fortran language. For the purpose of characterizing the behavior of gases is used the Benedict – Webb – Rubin equation of state that considers the compressibility of gases at high pressure. The variables of interest along the nozzle are the mean values of pressure, temperature, density and velocity, the latter being the control variable since the flow will choke when the sound barrier is reached. From the numerical results for temperature of injection in the range of 400 – 600 K and vapor – natural gas molar ratio of 3 – 5, it is observed that is not possible to inject for the two available nozzles therefore it would be necessary to have a 3rd or a 4th nozzle to adjust to the operational requirements. In addition, the maximum admissible flows within the range studied of temperature and vapor – natural gas ratio are established based on the conditions of heat transfer and nozzle dimensions.

Índice general

Resumen.....	I
Abstract.....	II
Índice general.....	III
Índice de figuras.....	V
Índice de tablas	VIII
Nomenclatura.....	X
1 Introducción.....	1
2 Alcances físicos y químicos del problema	6
3 Formulación teórica	8
3.1 Termodinámica	8
3.1.1 Comportamiento $P - v - T$ de las sustancias.....	8
3.1.2 Relaciones de propiedades termodinámicas: cambios de entalpía; Calores específicos; velocidad del sonido.....	11
3.1.3 Comportamiento P-v-T de mezclas de gases reales.....	13
3.1.4 Constante de equilibrio químico	16
3.2 Transferencia de calor.....	18
3.2.1 Perfil de temperatura en el casquete cilíndrico del horno	18
3.2.2 Transferencia de calor por convección en la pared interna de la tobera	21
3.3 Mecánica de fluidos	25
3.3.1 Flujo Viscoso en tuberías: Tipos de Regímenes	25
3.3.2 Pérdida de altura hidráulica h_f y coeficiente de fricción f_D	27
3.3.3 Pérdidas menores localizadas en accesorios	29
3.3.4 Antecedentes para flujo compresible con fricción y para flujo compresible con transferencia de calor de gases ideales.....	31

3.3.5 Ecuaciones que gobiernan el flujo compresible unidimensional con fricción de pared y transferencia de calor.	37
4 Metodología de resolución.....	44
4.1 Reacciones químicas	44
4.2 Flujo másico.....	49
4.3 Propiedades de transporte	53
4.4 Discretización del espacio y esquema de resolución	55
4.5 Condiciones de contorno e iniciales.....	66
5 Resultados y discusión.....	69
6 Conclusiones	84
7 Referencias.....	86
8 Bibliografía	88
A. Planos.	89
B. Termodinámica	91
C. Transferencia de calor	107
D. Mecánica de fluidos	112
E. Tablas.	115
F. Código Matlab.....	125
G. Herramientas matemáticas y numéricas.....	130
H. Desarrollo de términos diferenciales e integrales	135
I. Código Fortran	139

Índice de figuras

Figura 1.1 Esquema de un horno basculante [1], utilizado para el proceso de refinación a fuego de cobre blíster.....	2
Figura 3.1 Porcentaje de error ($[v_{tabla} - v_{ideal}/v_{tabla}] \times 100$) que se comete al considerar el vapor como gas ideal, y la región donde el vapor se puede tratar como un gas ideal con un porcentaje de error menor al 1%.....	9
Figura 3.2 Ley de Dalton de las presiones aditivas para una mezcla de dos gases.....	13
Figura 3.3 Ley de Amagat de los volúmenes aditivos para una mezcla de dos gases.	13
Figura 3.4 Esquema representativo del horno anódico de refinación.	18
Figura 3.5 Tipos de regímenes de flujo viscoso: (a) laminar a bajos Re; (b) transición a Re intermedios; (c) turbulento a altos Re.....	25
Figura 3.6 Plano en detalle de la tee y el flange conectado a la tubería.....	29
Figura 3.7 Esquema de volumen de control diferencial.....	37
Figura 4.1 Logaritmo natural de la constante de equilibrio para las reacciones presentadas en la Tabla 4.2, en el rango de 300 - 2000 K.....	48
Figura 4.2 Volumen de control finito de sección de tobera, de ancho Δx	55
Figura 4.3 Esquema representativo sobre la ubicación de la tobera en el horno. Magnitud valores conocidos: ángulos $\alpha = 11,64^\circ$, $\beta = 21,51^\circ$; segmentos: radio interior $ob = 1,461\text{ m}$, radio exterior $oc = 2,019\text{ m}$, profundidad tobera desde centro geométrico del horno $ga = 0,274\text{ m}$, largo tobera $ad = 0,92275\text{ m}$	60
Figura 5.1 Variación de la presión, temperatura, densidad y velocidad en función de la posición dentro de la tobera.....	70
Figura 5.2 Variación de la razón de calor específico en función de la posición.	71

Figura 5.3 Variación del número de Mach en función de la posición.	71
Figura 5.4 Variación del número de Reynolds a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).....	75
Figura 5.5 Variación del número de Prandtl a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).....	75
Figura 5.6 Variación factor de fricción de Darcy a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).....	76
Figura 5.7 Variación factor del número de Nusselt a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).....	77
Figura 5.8 Variación de la temperatura en función de la posición para condiciones de alta presión de inyección en la entrada de la tobera. La curva negra corresponde a la temperatura de la mezcla de gases; la curva roja es la temperatura de saturación del vapor de agua según su presión parcial.	78
Figura 5.9 Variación de la temperatura en función de la posición, para $Rvgn = 3$, $To =$ 400 K, tal que: a) Flujo másico 915 kg/hr para 2 toberas, b) Flujo másico 458 kg/hr para 4 toberas.	78

Figura 5.10 Variación de la presión, temperatura, densidad y velocidad en función de la presión para un flujo de 108 kg/hr , presión de inyección de 135029 Pa y temperatura de inyección de 600 K .	79
Figura 5.11 Variación de la velocidad y el número de Mach en función de la posición, para $Rvgn = 4,5$ y $To = 400 \text{ K}$, tal que: a) Flujo másico 994 kg/hr para 2 toberas, b) Flujo másico 497 kg/hr para 4 toberas.	80
Figura B.1 Volumen de control para el análisis de una onda de presión de fuerza finita: (a) volumen de control centrado el fluido a la izquierda; (b) volumen de control en movimiento centrado en la onda a la velocidad del sonido.	99
Figura C.1 Conducción de calor en un elemento rectangular tridimensional de volumen.	107
Figura C.2 Transferencia de calor en una capa de fluido de espesor L y diferencia de temperatura ΔT .	110
Figura D.1 Volumen de control de un flujo estacionario completamente desarrollado entre dos secciones dentro de un tubo inclinado.	112

Índice de tablas

Tabla 1.1 Datos generales del horno anódico, proporcionados por la fundición.	4
Tabla 3.1 Comportamiento de propiedades del flujo para el caso subsónico y supersónico. .	33
Tabla 3.2 Comportamiento de propiedades del flujo para el caso subsónico y supersónico para calentamiento y enfriamiento.	35
Tabla 4.1 Entalpía de formación estándar y energía libre de Gibbs estándar de las especies [10].	47
Tabla 4.2 Entalpía de formación estándar, energía libre de Gibbs de formación y constante de equilibrio químico de presión a temperatura estándar para cada reacción. La constante de equilibrio para la reacción 1.2, 1.8 y 1.9 no presentan unidad de medida, siendo $[\text{atm}]^2$ para 1.1, 1.3 y 1.4.	47
Tabla 4.3 Composición elemental típica del gas natural [11].	51
Tabla 5.1 Resumen de valores para computar el orden de convergencia observado.	72
Tabla 5.2 Presiones de inyección para flujo máximo con eficiencia de reducción de 75%.	73
Tabla 5.3 Flujo máximo admisible en función de la temperatura de inyección y la relación vapor – gas natural.	82
Tabla 5.4 Presión de inyección para flujos máximos admisibles en función de la temperatura de inyección y la relación vapor – gas natural.	82
Tabla E.1 Coeficientes polinomio NASA [9].	115
Tabla E.2 Coeficientes polinomio NASA para cada reacción.	117
Tabla E.3 Coeficientes de la función de BWR para los componentes del gas natural [5] y el vapor de agua [17].	118
Tabla E.4 Coeficientes polinomio NASA para la viscosidad [9].	119

Tabla E.5 Coeficientes polinomio NASA para la conductividad térmica [9].....	120
Tabla E.6 Condiciones de flujo mínimo y máximo requerido para reducir en función de la eficiencia del proceso, la relación vapor – gas natural y el número de toberas para inyectar la mezcla de gases.....	122
Tabla E.7 Composición molar de la mezcla de gases para diferentes valores la relación vapor – gas natural.....	124

Nomenclatura

a	Coeficiente ecuación de estado de BWR
a	Coeficiente Polinomio NASA capacidad calorífica molar
a_i	Coeficientes ecuación de estado BWR en la forma del factor de compresibilidad
a	Función del Helmholtz específica ($a = \hat{u} - Ts$), J/kg
A	Coeficiente polinomio NASA para propiedades de transporte
A_s	Área superficial, m ²
A_0	Coeficiente ecuación de estado de BWR
b	Coeficiente ecuación de estado de BWR
b	Coeficiente Polinomio NASA capacidad calorífica molar
B	Coeficiente polinomio NASA para propiedades de transporte
B_0	Coeficiente ecuación de estado de BWR
BWR	Benedict – Webb – Rubin
c	Calor específico, J/kg K
c	Coeficiente ecuación de estado de BWR
c	Coeficiente Polinomio NASA capacidad calorífica molar
c	Velocidad del sonido, m/s
c_i	Coeficiente correlación presión de saturación del vapor de agua
C	Coeficiente polinomio NASA para propiedades de transporte
C_p	Calor específico a presión constante, J/kg K
$\bar{C}_p$	Calor específico molar a presión constante, J/kmol K
C_{p0}	Calor específico a presión constante de presión cero, J/kg K

C_v	Calor específico a volumen constante, J/kg K
C_{v0}	Calor específico a volumen constante de presión cero, J/kg K
C_0	Coefficiente ecuación de estado de BWR
d	Coefficiente Polinomio NASA capacidad calorífica molar
D	Coefficiente polinomio NASA para propiedades de transporte
D	Diámetro, m
D_h	Diámetro hidráulico, m
e	Coefficiente Polinomio NASA capacidad calorífica molar
E	Energía, J
$\dot{E}_{gen}$	Razón de generación de calor, W
$\dot{e}_{gen}$	Razón de generación de energía por volumen, W/m ³
f	Coefficiente de fricción
f	Función
fm	Fracción másica
f_D	Factor de fricción de Darcy
f_F	Factor de fricción de Fanning, $f_F = f_D/4$
F	Fuerza, N
g	Constante de gravedad, kg m/s ²
g	Función de Gibbs o energía libre de Gibbs específica ($g = h - Ts$), J/kg
G	Función de Gibbs o energía libre de Gibbs ($G = H - TS$), J
$\bar{g}$	Función o energía libre de Gibbs molar, J/mol
$\bar{g}_{f,i}^*$	Energía libre de Gibbs de formación estándar del i – ésimo componente, J/mol
h	Altura hidrostática, m

h	Constante de transferencia de calor por convección, W/m ² K o W/m ² °C
h	Entalpía específica, J/kg
h_f	Pérdida de altura hidráulica por fricción, m
h_m	Pérdida de altura hidráulica menor por accesorios, m
$\bar{h}_{f,i}^*$	Entalpía de formación estándar del i – ésimo componente, J/mol
$\bar{h}_R$	Entalpía de reacción molar, J/mol
h_0	Entalpía de estancamiento específica, J/kg
H	Entalpía, J
k	Conductividad térmica, W/m K o W/m °C
k_m	Conductividad térmica de la mezcla, W/m K o W/m °C
K	Factor adimensional de pérdida de presión por accesorios
K_p	Constante de equilibrio químico
L	Largo, m
L_c	Longitud característica, m
$\mathcal{L}$	Perímetro, m
m	Masa, kg
m_T	Masa total, kg
$\dot{m}$	Flujo másico, kg/s
Ma	Número de Mach
N	Número de moles, mol
N_T	Número total de moles, mol
Nu	Número de Nusselt
$\mathcal{O}$	Orden de truncamiento

p	Orden de convergencia observado
P	Presión, Pa
pm	Peso molecular, kg/kmol
P_{atm}	Presión atmosférica, Pa
P_c	Presión crítica, Pa
P_{sat}	Presión de saturación, Pa
P_o	Presión inicial o de inyección, Pa
P_{out}	Presión de salida, Pa
P_0	Presión de estancamiento, Pa
P_∞	Presión promedio local, Pa
Pr	Número de Prandtl
q	Calor agregado o removido por unidad de masa, J/kg
$\dot{q}$	Flujo de calor, W/m ²
$\dot{q}_{cond}$	Flujo de calor conducido, W/m ²
$\dot{q}_{conv}$	Flujo de calor convectivo, W/m ²
Q	Transferencia de calor total, J
$\dot{Q}$	Índice o razón de transferencia de calor, W
r o R	Radio
r	Razón de refinamiento de malla o grilla
R	Constante del gas, J/kg K
R_u	Constante universal de los gases, kJ/kmol K
Re	Número de Reynolds
Re_ε	Número de Reynolds de rugosidad

$\bar{R}_{vgn}$	Relación vapor – gas natural molar
s	Entropía específica, J/kg K
S	Entropía, J/ K
SC	Superficie de control
t	Tiempo, s
T	Temperatura, K
T_c	Temperatura crítica , K
T_p	Temperatura de pared, K
T_o	Temperatura de inyección, K
T_{sat}	Temperatura de saturación, K
T_0	Temperatura de estancamiento, K
T_∞	Temperatura promedio local, K
$\bar{T}_p$	Temperatura de pared promedio, K
$T_{p,h}$	Temperatura de pared del horno, K
u	Velocidad, m/s
u_τ	Velocidad de fricción de pared, m/s
u_∞	Velocidad promedio local, m/s
$\hat{u}$	Energía interna específica, J/kg
U	Velocidad, m/s
$\hat{U}$	Energía interna, J
v	Volumen específico, m ³ /kg
v_i	Coeficiente estequiométrico componente i , mol
$\bar{v}$	Volumen específico molar, m ³ /kmol

V	Volumen, m ³
VC	Volumen de control
W	Trabajo, J
WGSR	Water Gas – Shift Reaction
x	Coordenada espacial axial, m
y	Fracción molar
z	Altura, m
Z	Factor de compresibilidad

Letras griegas

α	Coeficiente ecuación de estado de BWR
α	Difusividad térmica, m ² /s
γ	Coeficiente ecuación de estado de BWR
$\Delta_r \bar{C}_p^*$	Diferencia de capacidades molares de productos y reactantes, J/mol
ΔE	Variación de energía, J
$\Delta \bar{g}_f^*$	Cambio en la energía libre de Gibbs de formación estándar de una reacción, J/mol
$\Delta \bar{G}^*$	Cambio en la energía libre de Gibbs estándar, J/mol
$\Delta \bar{h}_f^*$ o ΔH_f^*	Variación de entalpía de formación estándar de una reacción, J/mol
$\Delta_r H^*$	Entalpía de reacción estándar, J/mol
Δk	Diferencia entre productos y reactantes de los coeficientes del polinomio NASA para la capacidad calorífica molar de una reacción
Δx	Paso espacial, m

ε	Rugosidad, m
η_{red}	Eficiencia de reducción
κ	Razón de calor específico
μ	Viscosidad dinámica, kg/m s o N s/m ²
μ_m	Viscosidad dinámica de la mezcla, kg/m s o N s/m ²
ν	Viscosidad cinemática μ/ρ , m ² /s
ρ	Densidad, kg/m ³
ρ_0	Densidad de estancamiento, kg/m ³
ρ_∞	Densidad promedio local, kg/m ³
τ_w	Esfuerzo cortante de pared, N/m ²
ϕ	Elevación sobre la horizontal de la tobera, °

Subíndices

<i>con</i>	Conducción	<i>p</i>	Presión
<i>conv</i>	Convección	<i>r</i>	Reacción
<i>Cu</i>	Cobre	<i>red</i>	Reducción
<i>D</i>	Darcy	<i>rev</i>	Reversible
<i>e</i>	Exterior	<i>s</i>	Sólido
<i>f</i>	Fricción	<i>s</i>	Superficie
<i>F</i>	Fanning	<i>sat</i>	Saturado
<i>gen</i>	Generación	<i>sup</i>	Superior
<i>h</i>	Hidráulico	<i>T</i>	Total
<i>i</i>	<i>i</i> -ésimo componente	<i>w</i>	<i>Wall</i> , o pared en español
<i>i</i>	Interior	∞	Lejos de la superficie; condiciones de flujo libre; promedio
<i>int</i>	Internamente		
<i>inf</i>	Inferior		
<i>j</i>	<i>j</i> -ésimo componente		
<i>g</i>	Gas		
<i>k</i>	<i>k</i> -ésimo componente		
<i>l</i>	Líquido		
<i>L</i>	Local		
<i>m</i>	Menor		
<i>m</i>	Mezcla		
<i>min</i>	Mínimo		
<i>max</i>	Máximo		

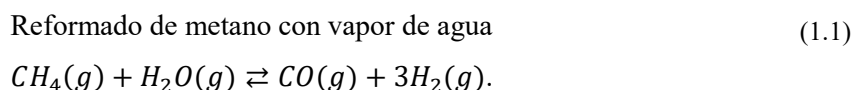
Superíndices

· (punto arriba)	Cantidad por unidad de tiempo
* (asterisco arriba)	Condiciones estándar de presión 101,325 kPa (1 atm)
⁻ (raya arriba)	Cantidad por unidad de mol, Cantidad promedio

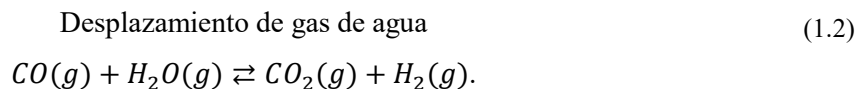
1 Introducción

Una importante fundición del norte en la ciudad de Antofagasta, requiere para su proceso de pirorrefinación, estudiar la posibilidad de inyección de mezclas gas natural y vapor de agua al horno basculante, bajo condiciones estructurales de las toberas y requerimientos de flujo másico necesarios para desarrollar la correcta reducción del oxígeno presente en el cobre blíster. Lo que se desea realizar es el aprovechamiento de las condiciones de alta temperatura en el horno para reformar el gas natural (alto contenido en metano) con vapor de agua y así generar hidrógeno y monóxido de carbono, agentes a utilizar en el proceso de reducción del cobre, que al reaccionar con el oxígeno disuelto proveen una combustión más limpia.

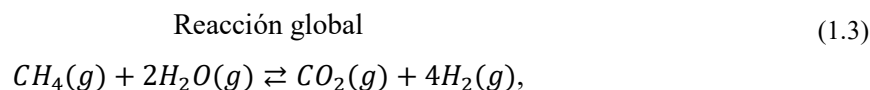
El reformado de gas natural con vapor de agua se encuentra gobernado principalmente por dos reacciones. En una primera etapa de características endotérmicas, el metano reacciona con el vapor de agua a alta temperatura, para obtener como gases producto monóxido de carbono e hidrógeno, proceso que se encuentra descrito globalmente por la siguiente reacción:



Luego puede dar paso a una segunda reacción conocida como reacción de desplazamiento de gas de agua (o en sus siglas en inglés WGSR, “Water Gas-Shift Reaction”), donde se puede aumentar la concentración de hidrógeno al hacer reaccionar el monóxido de carbono producido con más vapor de agua. Esta reacción de características exotérmicas se encuentra descrita por la siguiente reacción:



Lo anterior en términos globales corresponde a:



que también es conocida como reacción de metanización inversa. Estas reacciones poseen alta dependencia con la temperatura si se consideran los gases en cuestión como gases ideales y a presión atmosférica.

La aplicación del reformado de gas natural con vapor en el proceso de refinación a fuego, con la finalidad de producir hidrógeno y monóxido de carbono como agentes reductores, tiene como objetivo disminuir el contenido de humos negros u hollín en los gases de salida. El oxígeno removido del cobre dejaría éste en los gases de salida como CO , CO_2 y H_2O .

El proceso de refinación a fuego es un proceso discontinuo que se efectúa en hornos de tipo basculante, como el representado en la Figura 1.1, que se caracterizan por tener en su interior ladrillos de cromo-magnesita y recubrimiento exterior de refractario aluminosilicato, con el fin de evitar las pérdidas de calor dada la elevada temperatura de operación en el interior.

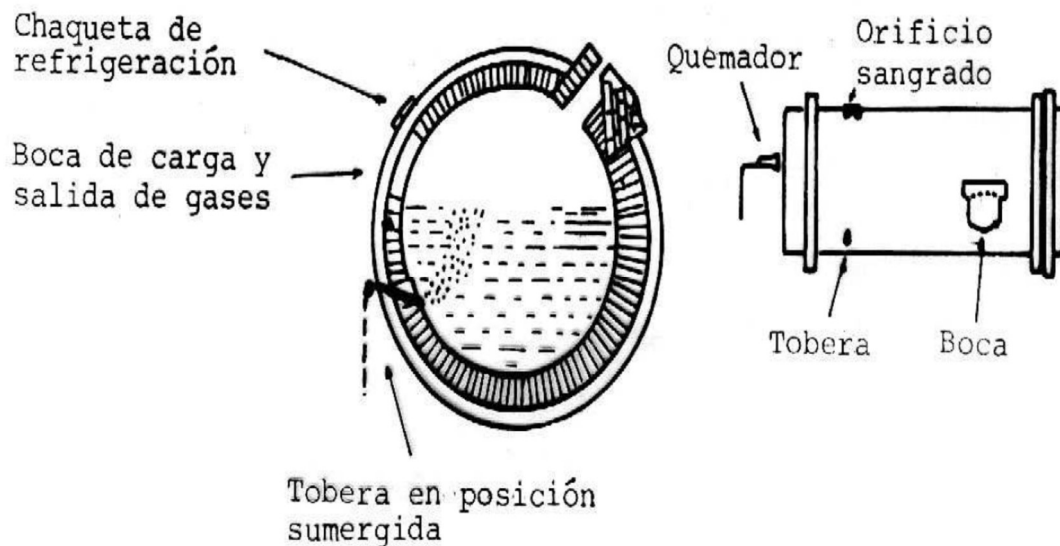


Figura 1.1 Esquema de un horno basculante [1], utilizado para el proceso de refinación a fuego de cobre blíster.

En una primera etapa se procesa el cobre blíster proveniente de los convertidores, en un proceso denominado como oxidación que consiste esencialmente en remover las impurezas contenidas en éste. De acuerdo al tipo de impurezas disueltas en el cobre líquido, existen dos técnicas de oxidación, oxidación selectiva y escorificación [2]. La oxidación selectiva consiste en insuflar aire al cobre líquido (aprox. a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) mediante lanzas de acero (horno de reverbero de refinación) o toberas (horno basculante), a fin de eliminar principalmente azufre a la fase gaseosa en forma de SO_2 y otras impurezas, como el Fe, Pb, etc., a una escoria del tipo

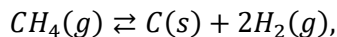
fayalítica. Éstas últimas impurezas se oxidan selectivamente respecto del cobre, lo que en términos simples representa una afinidad por el oxígeno mayor que el cobre.

Por otro lado, la escorificación es un proceso consistente en oxidar el cobre mediante inyección de aire y agregado de fundentes apropiados (inyectados o sobre el baño) a fin de eliminar las impurezas que no se oxidan selectivamente durante la oxidación. Entre aquellas impurezas se encuentra el arsénico, el antimonio y el níquel. Para entendimiento y análisis del presente trabajo, no es necesario ahondar más sobre este proceso, por lo que se extiende su estudio al lector.

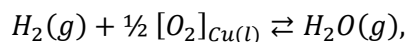
Producto de la oxidación, el oxígeno remanente tiende a disolverse en el cobre. Con lo anterior se da paso a la subsecuente etapa, consistente en la desoxidación o reducción del oxígeno disuelto en el cobre *blister*. La inyección entonces de un agente reductor al cobre líquido se hace necesaria para conseguir una concentración de 99,7% de cobre, el cual es denominado cobre RAF (refinado a fuego), que es moldeado posteriormente para su venta o sigue como cobre anódico para el proceso de refinación electrolítica.

Los agentes reductores utilizados van desde sólidos (truncos de eucaliptus, carbón vegetal, coque, etc.), líquidos (parafina, petróleo, etc.) a gaseosos (amoníaco, gas natural, etc.). Para el caso particular de inyección de gas natural, que como se mencionó anteriormente contiene principalmente metano, preponderan dentro del cobre líquido las siguientes reacciones químicas [3]:

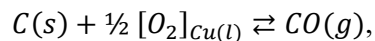
Descomposición térmica del metano (1.4)



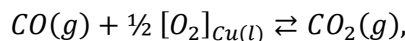
Reducción de oxígeno con hidrógeno (1.5)



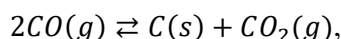
Reducción de oxígeno con carbono (1.6)



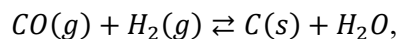
Reducción de oxígeno con monóxido de carbono (1.7)



$$\text{Reacción de Boudouard} \quad (1.8)$$



$$\text{Reducción de monóxido con hidrógeno} \quad (1.9)$$



siendo el lugar donde se produce la reducción, la interfase de las burbujas de gas natural y cobre líquido.

En el presente trabajo se analizan las implicancias en términos del equilibrio químico que tiene la adición de vapor de agua al gas natural con la finalidad de disminuir el riesgo de formación de carbono depositado evitando la ocurrencia de la reacción 1.4, 1.8 y 1.9. Utilizando la minimización de la energía libre de Gibbs, se determinará qué reacciones tienen mayor predilección de progresar al competir por la ocurrencia de las mismas y la formación de los productos. Esta información permitirá dilucidar qué reacciones de reducción se deben considerar para calcular los gastos másicos necesarios de gas natural y vapor de agua para estar dentro de los rangos que requiere el proceso. Algunos parámetros de operación del horno entregados por la fundición para los requerimientos de refinación se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Datos generales del horno anódico, proporcionados por la fundición.

Parámetros		
Capacidad	250	[Ton]
Diámetro	4	[m]
Longitud	9,3	[m]
Tiempo de reducción	90 – 150	[min]
Temperatura de inicio en reducción	1120 – 1190	[°C]
Temperatura final en reducción	1180 – 1240	[°C]
Oxígeno inicial en reducción	4500 – 7000	[ppm]
Oxígeno final en reducción	300 – 1000	[ppm]
Aire por toberas, en reducción	8 – 20	[Nm ³ /min] ¹
Gas natural por toberas, en reducción	16	[Nm ³ /min]
Toberas en operación	2	[-]

¹ Nm³: se refiere a m³ normal, lo que corresponde a condiciones normalizadas de 273,15 K y 101,325 kPa.

La empresa también proporciona el plano general del horno además del plano de detalle de la tobera en operación. Ambos diagramas se encuentran adjuntos en el anexo A.

2 Alcances físicos y químicos del problema

La problemática del estudio de la inyección de mezclas vapor – gas natural en las toberas del horno, reside en si es posible suministrar un determinado flujo másico requerido a cierta temperatura de inyección y cumplir con la condición de contorno de presión a la salida de la tobera, sin desestimar el efecto compresivo de los gases, la fricción de pared y en tanto las pérdidas de presión, la transferencia de calor y las condiciones geométricas, que en conjunto pueden llevar la velocidad del flujo a la condición sónica de velocidad dentro de la tubería provocándose la estrangulación del flujo. Al alcanzarse la condición sónica de velocidad en el interior, el flujo se ajustará río arriba disminuyendo hasta llevar la velocidad del sonido a la salida de la tobera. Por lo tanto, existirá un flujo máximo admisible a determinar para cada composición de gases y temperatura de inyección.

En base a la teoría disponible en la literatura el presente trabajo afronta un problema de flujo compresible interno no reactivo unidimensional con fricción y transferencia de calor. El método de transferencia de calor a considerar corresponde a la transferencia de calor por convección, desestimando efectos radiativos tanto de la pared como de los gases y una condición impuesta de temperatura en la pared de la tobera que se encuentra en estado estacionario. Si bien existirá una diferencia de temperatura considerable entre extremos (a la entrada y a la salida) del flujo en la tobera y por tanto conducción de calor en el sentido axial, al considerar la alta velocidad que alcanzarán los gases se puede inferir que la advección de calor será preponderante en contraste con la difusión de calor (conductividad) en el fluido. Además, se pretende discretizar el espacio longitudinal en pequeñas porciones de fluido en los que se puede desestimar éste efecto, debido a que en si la diferencia en los extremos de la porción no será considerable (ΔT pequeño) en comparación con la diferencia de temperatura con la pared (convección).

Secundariamente es necesario analizar con la teoría disponible en la literatura, las reacciones químicas globales relacionadas con el proceso de reducción del oxígeno presente en el cobre líquido, como así también de aquellas planteadas para el reformado de gas natural con vapor de agua, con el fin de estimar en términos globales los flujos necesarios de estos dos últimos para llevar a cabo el proceso de refinación a fuego bajo los requerimientos del sistema. El

enfoque que lleva a cabo el presente trabajo trata todo el sistema en análisis bajo un esquema macro, no así de manera microscópica, dado que en efecto el proceso de difusión de los agentes reductores en el baño, y en tanto el reformado de metano con vapor de agua y la posterior reducción del oxígeno, es un proceso discontinuo y caótico que consta de un número no menor de reacciones elementales, que escapan a la finalidad ulterior del análisis.

3 Formulación teórica

3.1 Termodinámica

3.1.1 Comportamiento $P - v - T$ de las sustancias

Para caracterizar el comportamiento $P-v-T$ de los diferentes gases que se encuentran en análisis dentro de la tobera se utilizará una ecuación de estado que representa con mayor precisión y sin limitaciones su comportamiento a variadas presiones y densidades (o volumen específico). Lo anterior se debe principalmente a que el vapor de agua no puede ser tratado simplemente como un gas ideal dentro de la región de trabajo a presiones mayores a 10 kPa, como se puede observar en la Figura 3.1 (página siguiente), no así bajo este valor donde sin importar la temperatura el vapor de agua se puede considerar como gas ideal (error menor al 0,1 por ciento).

Los mayores errores se producen en la vecindad del punto crítico y la línea de vapor saturado, con errores inaceptables de sobre el 100%. Este tipo de comportamiento no ideal se exhibe también para los otros gases en cuestión dependiendo de la presión y temperatura a la que se encuentren en relación con su temperatura y presión críticas.

En base a las observaciones anteriores es que para caracterizar el comportamiento $P - v - T$ de los gases presentes en el flujo de la tobera se empleará la ecuación de estado de Benedict – Webb – Rubin. La ecuación de estado de BWR permite relacionar la presión, la temperatura y el volumen de gases que se encuentran a alta presión (o alta densidad), dentro y fuera del rango donde es posible considerar ciertos gases como ideales o perfectos. Fue postulada en 1940 por Benedict, Webb y Rubin [4], quienes desarrollaron ésta ecuación de estado en base a la ecuación de Beattie – Bridgeman, consiguiendo aumentar el número de coeficientes a ocho, mejorando la precisión de los resultados. La ecuación de BWR se expresa como:

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right), \quad (3.1)$$

donde P es la presión en kPa , $\bar{v}$ es el volumen específico molar en $m^3/kmol$, T es la temperatura en K y $R_u = 8,314 kPa \cdot m^3/kmol \cdot K$ la constante universal de los gases. Los coeficientes se encuentran disponibles para ciertos gases en tablas en la literatura existente.

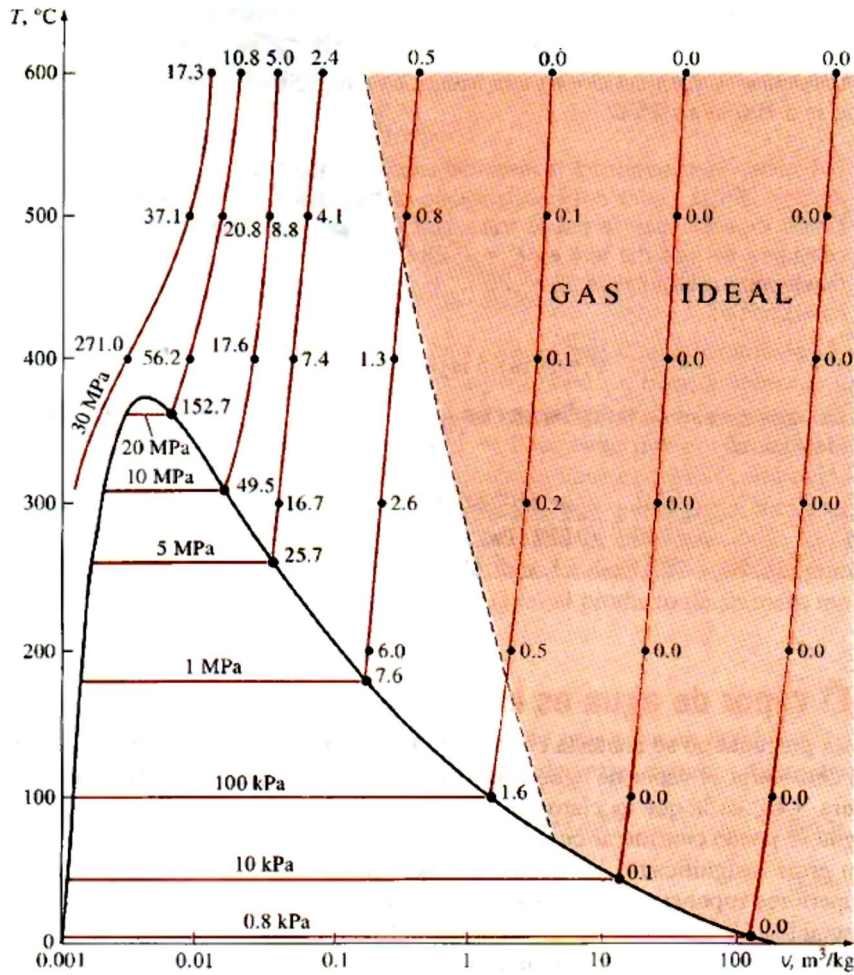


Figura 3.1 Porcentaje de error ($[(v_{tabla} - v_{ideal})/v_{tabla}] \times 100$) que se comete al considerar el vapor como gas ideal, y la región donde el vapor se puede tratar como un gas ideal con un porcentaje de error menor al 1%.

Otra forma útil de esta ecuación de estado se obtiene al ser expresada en la forma del factor de compresibilidad Z [5]:

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1 + \left(a_2 - \frac{a_3}{T} - \frac{a_4}{T^3}\right)\rho + \left(a_5 - \frac{a_6}{T}\right)\rho^2 + \frac{a_6 a_8}{T}\rho^5 + \frac{a_7 \rho^2 (1 + a_1 \rho^2) \cdot \exp(-a_1 \rho^2)}{T^3}, \quad (3.2)$$

donde P es la presión en Pa , ρ la densidad en kg/m^3 , T es la temperatura en K , y donde se establece el siguiente criterio para los coeficientes a_i en relación a 3.1:

$$a_1 = \gamma \left(\frac{m^6}{kg^2} \right), \quad (3.3)$$

$$a_2 = B_0 \left(\frac{m^3}{kg} \right), \quad (3.4)$$

$$a_3 = \frac{A_0}{R} \left(\frac{m^3 \cdot K}{kg} \right), \quad (3.5)$$

$$a_4 = \frac{C_0}{R} \left(\frac{m^3 \cdot K^3}{kg} \right), \quad (3.6)$$

$$a_5 = b \left(\frac{m^6}{kg^2} \right), \quad (3.7)$$

$$a_6 = \frac{a}{R} \left(\frac{m^6 \cdot K}{kg^2} \right), \quad (3.8)$$

$$a_7 = \frac{c}{R} \left(\frac{m^6 \cdot K^3}{kg^2} \right), \quad (3.9)$$

$$a_8 = \alpha \left(\frac{m^9}{kg^3} \right), \quad (3.10)$$

y donde R la constante del gas se define como:

$$R = \frac{8314,41}{pm} \left(\frac{m^2}{s^2 \cdot K} \right), \quad (3.11)$$

siendo pm el peso molecular en $kg/kmol$.

3.1.2 Relaciones de propiedades termodinámicas: cambios de entalpía; Calores específicos; velocidad del sonido

Las relaciones de propiedades termodinámicas son útiles dado que permiten definir variables convenientes para determinar las distintas propiedades termodinámicas de un fluido en base al conocimiento del comportamiento de al menos dos propiedades intensivas independientes, como por ejemplo la temperatura y la presión. Por lo tanto, ellas se extienden tanto para gases ideales o perfectos como para gases reales, donde estos últimos exhiben en la actualidad distintas ecuaciones de estado que consideran mayores aproximaciones de la interacción real de los gases.

Algunos conceptos básicos se adjuntan en el anexo B.1 junto a otras relaciones necesarias para el desarrollo de las relaciones que serán presentadas a continuación (relaciones Tds , anexo B.2 y relaciones de Maxwell, anexo B.3). En base a ésta formulación será posible determinar los cambios de entalpía como así también la capacidad calorífica de la mezcla en base al comportamiento particular de la ecuación de estado de BWR.

Para los cambios de entalpía se establece en términos diferenciales la siguiente relación general:

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (3.12)$$

Por lo tanto, un cambio en la entalpía de un sistema compresible simple asociado a un cambio de estado de (T_1, P_1) a (T_2, P_2) se puede determinar mediante la integración:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (3.13)$$

Para determinar la capacidad calorífica se debe considerar su valor real o ajustado a condiciones de alta presión. Para gases ideales ésta propiedad solo depende de la temperatura, sin embargo, para sustancias a alta presión los calores específicos dependen del volumen específico o de la presión, como así de la temperatura. Dentro de los alcances teóricos y analíticos del presente estudio, se denominará calor específico de presión cero o de gas ideal al

factor que depende exclusivamente de la temperatura y que serán denotados por C_{v0} y C_{p0} . Para el calor específico a presión constante se tiene que la desviación de C_p respecto de C_{p0} con la presión creciente, se determina integrando la siguiente relación para C_p desde una presión igual a 0 hasta una presión P a lo largo de una trayectoria isotérmica, como:

$$(C_p - C_{p0})_T = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP, \quad (3.14)$$

lo que requiere conocer el comportamiento $P - v - T$ de la sustancia, que puede ser en este caso ajustada para la mezcla en base a la ecuación de estado de BWR como se presentará en la siguiente sección.

Luego para determinar el calor específico a volumen constante se puede utilizar la siguiente relación que permite en base a C_p obtener una expresión para C_v :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v. \quad (3.15)$$

Una forma alternativa de esta relación se expresa como:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T. \quad (3.16)$$

El desarrollo de éstas relaciones y sus bases, puede ser revisado en el apartado B.4 presente en el anexo.

Otra propiedad primordial a determinar bajo condiciones termodinámicas de presión, temperatura y densidad, corresponde a la velocidad del sonido en el medio. Dicha magnitud puede ser determinada en base al comportamiento $P - v - T$ utilizando la siguiente relación:

$$c(T, \rho) = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T + \frac{T}{C_v \rho^2} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right)^2}. \quad (3.17)$$

La obtención y desarrollo de esta relación se encuentra en el anexo B.5.

3.1.3 Comportamiento P-v-T de mezclas de gases reales

Se extiende la definición de algunos conceptos relativos a la composición de una mezcla de gases al anexo B.6, requeridos para un adecuado entendimiento de las leyes de mezcla de gases expresadas a continuación.

La predicción del comportamiento $P - v - T$ de una mezcla de gases suele basarse en dos modelos: la ley de Dalton de las presiones aditivas, y la ley de Amagat de volúmenes aditivos. Cada uno de los modelos establece lo siguiente:

- Ley de Dalton de presiones aditivas: La presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si existiera sólo a la temperatura (T_m) y volumen de la mezcla (V_m) (Figura 3.2).

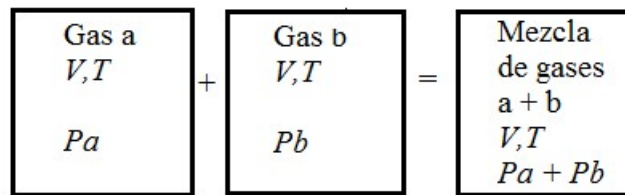


Figura 3.2 Ley de Dalton de las presiones aditivas para una mezcla de dos gases.

- Ley de Amagat de volúmenes aditivos: El volumen de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes que cada gas ocuparía si existiera sólo a la temperatura (T_m) y presión de la mezcla (P_m) (Figura 3.3).

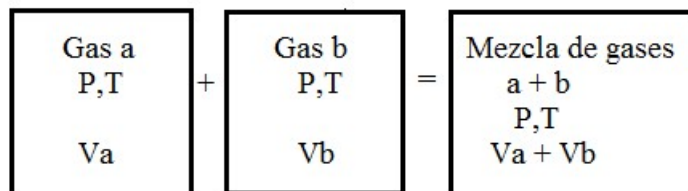


Figura 3.3 Ley de Amagat de los volúmenes aditivos para una mezcla de dos gases.

Estas leyes se cumplen con exactitud para gases ideales (ambas proporcionan el mismo resultado), siendo tan solo una aproximación para mezclas de gases reales. Este resultado se debe a las fuerzas intermoleculares que deben ser consideradas cuando se tiene una mezcla de gases a densidades elevadas. Sin embargo, si se dispone de relaciones que consideren estas interacciones, se pueden utilizar a menudo con una precisión razonable.

En términos matemáticos estas leyes se expresan como sigue:

$$\text{Ley de Dalton: } P_m = \sum_{i=1}^k P_i(T_m, V_m), \quad (3.18)$$

$$\text{Ley de Amagat: } V_m = \sum_{i=1}^k V_i(T_m, P_m), \quad (3.19)$$

donde P_i es conocida como la presión del componente i o presión parcial y V_i como el volumen de componente i (este volumen no es el volumen que realmente ocupado por el componente pues cada componente ocupa todo el espacio disponible, en este caso del recipiente).

Para el propósito de describir el comportamiento P - v - T de la mezcla se dispone de la regla establecida de la ecuación de estado de BWR para mezcla de gases que considera el comportamiento real de los gases y se desarrolla en base a los preceptos presentados. Los coeficientes de la ecuación 3.2 se pueden calcular cuando se dispone de los coeficientes asociados a cada gas, de la siguiente forma [5]:

$$a_1 = \frac{1}{pm^2} \left[\sum_{i=1}^N y_i (a_{1,i} pm_i^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2, \quad (3.20)$$

$$a_2 = \frac{1}{8 pm} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \left[(a_{2,i} pm_i)^{\frac{1}{3}} + (a_{2,j} pm_j)^{\frac{1}{3}} \right]^3, \quad (3.21)$$

$$a_3 = \frac{1}{pm} \left[\sum_{i=1}^N y_i (a_{3,i} pm_i)^{\frac{1}{2}} \right]^2, \quad (3.22)$$

$$a_4 = \frac{1}{pm} \left[\sum_{i=1}^N y_i (a_{4,i} pm_i)^{\frac{1}{2}} \right]^2, \quad (3.23)$$

$$a_5 = \frac{1}{pm^2} \left[\sum_{i=1}^N y_i (a_{5,i} pm_i^2)^{\frac{1}{3}} \right]^3, \quad (3.24)$$

$$a_6 = \frac{1}{pm^2} \left[\sum_{i=1}^N y_i (a_{6,i} pm_i^2)^{\frac{1}{3}} \right]^3, \quad (3.25)$$

$$a_7 = \frac{1}{pm^2} \left[\sum_{i=1}^N y_i (a_{7,i} pm_i^2)^{\frac{1}{3}} \right]^3, \quad (3.26)$$

$$a_8 = \frac{1}{pm^3} \left[\sum_{i=1}^N y_i (a_{8,i} pm_i^3)^{\frac{1}{3}} \right]^3, \quad (3.27)$$

siendo N el número total de gases y tal que pm el peso molecular de la mezcla se define como:

$$pm = \sum_{i=1}^N y_i pm_i, \quad (3.28)$$

donde y_i corresponde a la fracción molar de cada componente i .

Se han presentado en esta sección las bases teóricas que permiten caracterizar en términos matemáticos el comportamiento $P - v - T$ de la mezcla de gases como así también la formulación analítica para determinar ciertas propiedades termodinámicas de utilidad. La presentación particular de los coeficientes y expresiones (diferenciales e integrales) a utilizar para computar las distintas variables se expone en la sección metodología de resolución.

3.1.4 Constante de equilibrio químico

Como se menciona en los alcances físicos y químicos, será necesario determinar qué reacciones son favorables a la temperatura de reducción para desestimar aquellas que no sea propicias, para poder entonces tener la base o esquema reactivo para calcular los flujos necesarios de gas natural y vapor. Para ello se tiene en la literatura lo que se conoce como equilibrio químico, donde a través de la constante de equilibrio químico se logrará inferir cuales reacciones previas a la reducción pueden ser desestimadas. La presión de referencia a utilizar corresponde a condiciones atmosféricas de presión, dado que en general la reducción ocurre a una presión total del baño sumergido cercana a la atmosférica. Además, dado lo anterior se pueden considerar los gases como ideales, no así dentro de la tobera. Se tiene en base a la literatura que la constante de equilibrio de presión K_p para el equilibrio químico de una mezcla de gases ideales en condiciones de estándares de presión se expresa como:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta \bar{G}^*(T)}{R_u T}}, \quad (3.29)$$

tal que $\Delta \bar{G}^*(T)$ corresponde al cambio de energía libre de Gibbs de formación estándar en la forma:

$$\Delta \bar{G}^*(T) = \sum_{\text{productos}} v_i \bar{g}_{f,i}^*(T) - \sum_{\text{reactantes}} v_i \bar{g}_{f,i}^*(T), \quad (3.30)$$

y donde v_i es el coeficiente estequiométrico del componente i y $\bar{g}_{f,i}^*(T)$ representa la función de Gibbs de formación del componente i a 1 atm de presión y temperatura T . Los valores de la función de Gibbs se encuentran ampliamente tabulados para condiciones estándar de presión y a diferentes temperaturas.

Para finalidades del estudio se establece en la literatura, que a medida que es más grande el valor de K_p la reacción es más completa. Sin embargo, se considera que una reacción con $K_p > 1000$ (o $\ln K_p > 7$) se supone que se lleva a cabo hasta completarse, y una reacción con $K_p < 0,001$ (o $\ln K_p < -7$) se supone que prácticamente no progresa.

De la relación 3.29 se puede evidenciar una dependencia directa de la temperatura sobre la constante de equilibrio de una mezcla reactiva de gases ideales. Por lo anterior es que se hace

necesario determinar una expresión que permita conocer a otras temperaturas dicha constante. Esta relación es conocida como ecuación de Van't Hoff, y se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_f^*(T)}{R_u T^2} = \frac{\bar{h}_R(T)}{R_u T^2}, \quad (3.31)$$

donde $\bar{h}_R$ es la entalpía de la reacción a la temperatura T . El subíndice * (lo cual indica una presión de 1 atm) se puede eliminar, puesto que la entalpía de un gas ideal depende solamente de la temperatura y es independiente de la presión. La relación se encuentra en función de $\bar{h}_R(T)$, por lo que conocido como $\bar{h}_R$ varía con la temperatura es posible integrar. Dicha variación puede ser estimada por medio de la capacidad calorífica a presión constante de los componentes de la reacción, de la siguiente forma [6]:

$$\Delta_r H^*(T_2) = \Delta_r H^*(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r \bar{C}_p^*(T) dT, \quad (3.32)$$

donde $\Delta_r \bar{C}_p^*(T)$ es la diferencia de las capacidades molares $\bar{C}_{p,i}^*(T)$ de los productos y reactantes, ponderadas por los coeficientes estequiométricos v_i que aparecen en la reacción química:

$$\Delta_r \bar{C}_p^*(T) = \sum_{\text{productos}} v_i \bar{C}_{p,i}^*(T) - \sum_{\text{reactantes}} v_i \bar{C}_{p,i}^*(T). \quad (3.33)$$

El desarrollo de las relaciones presentadas puede ser estudiado en la información presentada en el anexo B.7, a excepción de aquellas que se encuentran referenciadas.

3.2 Transferencia de calor

3.2.1 Perfil de temperatura en el casquete cilíndrico del horno

Las condiciones de temperatura en la cavidad interior del horno si bien sufre variaciones, ésta tiende a mantenerse a una temperatura promedio constante para la reducción, por lo que, ante la ausencia de mayor información sobre el perfil de temperatura en el dominio asociado al baño de cobre, se establece como suposición que este se encuentra en condiciones estacionarias, se conoce su temperatura promedio y además la temperatura de pared tanto interior como exterior donde se encuentra inserta la tobera. Si bien la tobera debiese estar protegida por una cañería exterior, se considerará que al estar estos materiales constructivos en contacto tendrán similar perfil de temperatura, por lo que la pared de la tobera adoptará el mismo perfil con algunas variaciones, que guardan relación con la desviación que presenta al estar ésta elevada en relación al eje radial del horno (Figura 3.4).

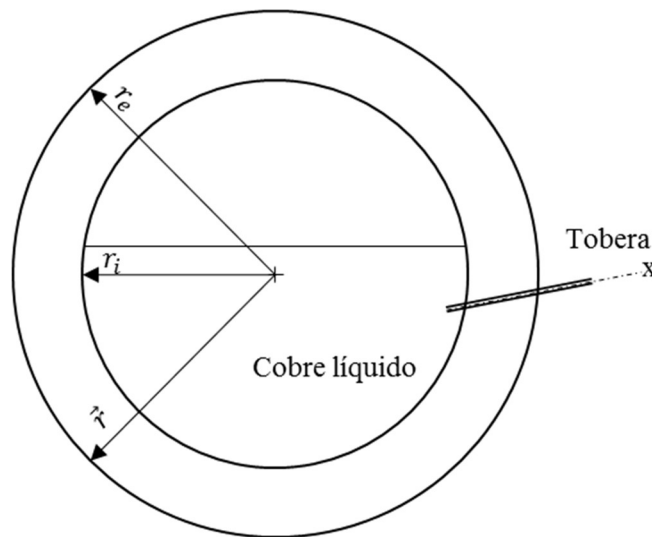


Figura 3.4 Esquema representativo del horno anódico de refinación.

Las simplificaciones que se realizan en el presente trabajo para las condiciones de transferencia de calor por conducción en la pared del horno se especifican a continuación:

- La transferencia de calor es estacionaria, es decir no varía con el tiempo.

- La transferencia de calor por conducción es unidimensional en la dirección radial, puesto que hay simetría térmica respecto a la línea central y no varía en la dirección axial (Figura 3.4).
- El material refractario, si bien desconocido que es parte del casquete cilíndrico, debiese presentar una conductividad baja y sin grandes variaciones con la temperatura, por lo que se considera constante (no depende de la temperatura).
- No hay generación de calor dentro de la pared.
- Se conocer la temperatura en el interior y exterior de la pared del horno.

La formulación matemática de este problema se puede expresar como:

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = 0, \quad (3.34)$$

con las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} T(r_i) &= T_i, \\ T(r_e) &= T_e, \end{aligned} \quad (3.35)$$

Al integrar la ecuación diferencial 3.34 una vez con respecto a r se obtiene:

$$r \frac{dT}{dr} = C_1, \quad (3.36)$$

donde C_1 es una constante arbitraria. Luego al reordenar la ecuación 3.36 dejando la derivada a un lado y volviendo a integrar con respecto a r se obtiene:

$$T(r) = C_1 \ln r + C_2. \quad (3.37)$$

Luego, aplicando las condiciones de frontera expuestas en 3.35 se obtiene:

$$\begin{aligned} T(r_i) &= T_i \rightarrow C_1 \ln r_i + C_2 = T_i, \\ T(r_e) &= T_e \rightarrow C_1 \ln r_e + C_2 = T_e, \end{aligned} \quad (3.38)$$

, que representa dos ecuaciones con dos incógnitas. Al resolver para C_1 y C_2 simultáneamente da el siguiente resultado:

$$C_1 = \frac{T_e - T_i}{\ln(r_e/r_i)} \text{ y } C_2 = T_i - \frac{T_e - T_i}{\ln(r_e/r_i)} \ln r_i. \quad (3.39)$$

Al reemplazar en 3.37 se obtiene la expresión que permite conocer el perfil de temperaturas en la pared del horno:

$$T(r) = \frac{\ln(r/r_i)}{\ln(r_e/r_i)} (T_e - T_i) + T_i, \quad (3.40)$$

para $r_i \leq r \leq r_e$. La formulación teórica sobre la ecuación diferencial de transferencia de calor por conducción en 3.34 se presenta en el anexo C.1.

3.2.2 Transferencia de calor por convección en la pared interna de la tobera

La remoción de calor por la mezcla de gases en la pared de la tobera se deberá principalmente por lo que se conoce como transferencia de calor por convección, desestimándose los efectos generados por radiación tanto de la pared como de los gases. Respecto a la transferencia de calor por conducción axial en el flujo, sus efectos se evitarán al considerar el análisis matemático sobre volúmenes de control o pequeñas porciones fluido en las cuales la temperatura de los extremos es muy pequeña en comparación con la diferencia de temperatura entre flujo y la pared.

La transferencia de calor por convección en la pared de la tobera es un fenómeno complejo que involucra entonces el movimiento de los gases, mejorando la transferencia de calor dado que coloca en contacto porciones más calientes y más frías de ese mismo fluido. Por lo anterior es que la velocidad es un parámetro importante pues permite a mayor velocidad mejorar la transferencia de calor. Las experiencias científicas en la literatura muestran que la transferencia de calor por convección depende con intensidad en las propiedades de viscosidad dinámica μ , la conductividad térmica k , la densidad ρ y el calor específico C_p , así como de la velocidad U , pero también en el tipo de flujo (laminar o turbulento) además de la aspereza de la superficie y la configuración geométrica que ésta presente.

Aun cuando es un fenómeno complejo, se observa en la literatura que el flujo de transferencia de calor por convección es proporcional a la diferencia de temperatura entre la superficie y el fluido, y se expresa de manera conveniente por la ley de Newton de enfriamiento como:

$$\dot{q}_{conv} = h(T_s - T_{\infty}) \quad (W/m^2), \quad (3.41)$$

o bien la razón de transferencia de calor por convección:

$$\dot{Q}_{conv} = hA_s(T_s - T_{\infty}) \quad (W), \quad (3.42)$$

y donde h es el coef. de transferencia de calor por convección en $W/m^2 \cdot ^\circ C$, A_s es el área superficial donde ocurre la transferencia de calor en m^2 , T_s es la temperatura de la superficie en $^\circ C$ y T_{∞} es la temperatura promedio del fluido lo suficientemente lejos de la superficie en $^\circ C$. El coeficiente h se puede describir como la razón de la transferencia de calor entre la

superficie sólida y el fluido por unidad de área superficial por unidad de diferencia de temperatura; su valor es de carácter local dado que depende de la velocidad de la mezcla de gases, la cual podría experimentar una gran variación a largo de la tobera debido a los efectos de compresibilidad y calentamiento (o enfriamiento).

Las correlaciones existentes para determinar entonces el coeficiente de transferencia de calor por convección se encuentran relacionadas con números adimensionales que vienen a simplificar de alguna forma lo complejo del fenómeno. Un número de gran utilidad para el caso en análisis es el número de Nusselt, que se define como:

$$Nu = \frac{hL_c}{k}, \quad (3.43)$$

donde k es la conductividad térmica del fluido en $W/m \cdot ^\circ C$, y L_c es la longitud característica asociada a la superficie en metros. Su nombre se debe en honor a Wilhelm Nusselt, quién lo concibió como el coeficiente adimensional de transferencia de calor por convección.

El Nusselt representa el mejoramiento de la transferencia de calor a través de una capa de fluido como resultado de la convección en relación con la conducción a través de la misma capa. Un valor del número de Nusselt igual a 1, representa transferencia de calor a través de ésta por conducción pura, y a mayores valores en efecto una convección más eficaz.

Teniendo en cuenta la viscosidad de los gases y la condición de no deslizamiento, se presentará en la pared de la tobera el fenómeno conocido como capa límite de velocidad y análogamente una capa límite térmica, donde en el primero se presenta una región donde priman los efectos viscosos generándose un perfil de velocidad, y el segundo similarmente una región donde los efectos térmicos priman generándose un gradiente de temperatura. Su importancia reside en que ambos compiten por la difusión de la energía o transferencia de calor al fluido, determinando para el caso de la capa límite el coeficiente de transferencia de calor por convección. Sin embargo, estos efectos se encuentran nuevamente simplificados en números adimensionales existentes en la literatura. Para una mayor descripción de la capa límite de velocidad y la capa límite térmica se extiende la explicación cualitativa presente en el anexo C.2.

En relación a las capas límites de velocidad y térmica, una forma práctica de describir el espesor relativo de ellas es por medio del parámetro adimensional del número de Prandtl que se expresa como:

$$Pr = \frac{\text{Difusividad molecular de la cantidad de movimiento}}{\text{Difusividad de calor}}$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\mu C_p}{k}, \quad (3.44)$$

donde ν es la viscosidad cinemática en m^2/s y α la difusividad térmica en m^2/s .

Este número es llamado así en honor a Ludwig Prandtl quién introdujo el concepto de capa límite en 1904. El número de Prandtl para líquidos va desde menos de 0,01 para los metales líquidos, hasta más de 100.000 para aceites pesados. En relación a los gases se muestra en la literatura que su valor ronda la unidad, lo que indica que la cantidad de movimiento como el calor se disipan a través del fluido a más o menos la misma velocidad.

Dadas las condiciones de operación y estructurales de la tobera se tendrá entonces un flujo de gases que adquiere (o pierde) calor desde las paredes que presentan una espereza superficial considerable y además condiciones de flujo de carácter turbulento completamente desarrollado (consecuencia de la alta velocidad de los gases). Para poder entonces determinar el coeficiente de transferencia de calor por convección local se hace necesario disponer del valor local del número de Nusselt. En la literatura disponible en la actualidad, y considerando las características ya nombradas, se dispone de la siguiente correlación de Bhatti y Shah [7] para el número de Nusselt en tubos ásperos:

$$Nu = \frac{Re Pr (f_F/2)}{1 + \sqrt{f_F/2} (4,5 Re_\epsilon^{0,2} Pr^{0,5} - 8,48)}, \quad (3.45)$$

donde Re_ϵ es el Reynolds de rugosidad en la forma:

$$Re_\epsilon = \frac{\epsilon u_\tau}{\nu}, \quad (3.46)$$

siendo la definición de u_τ la velocidad de fricción en la pared como:

$$\frac{u_{\infty}}{u_{\tau}} = \sqrt{\frac{2}{f_F}} \quad (3.47)$$

y u_{∞} la velocidad promedio local del flujo en la sección a considerar. Esta relación es válida para $0,5 < Pr < 10$, $0,002 < \varepsilon/D_h < 0,05$ y $Re > 10^4$. El valor del factor de fricción de Fanning f_F se determina utilizando la relación de Colebrook – White que se presenta en la sección “*Mecánica de fluidos*” así también como el número de Reynolds Re .

3.3 Mecánica de fluidos

3.3.1 Flujo Viscoso en tuberías: Tipos de Regímenes

Debido a los efectos viscosos que exhiben diversos tipos de fluidos como por ejemplo los gases, sumado a factores dimensionales y estructurales, es que se pueden presentar tres tipos diferenciados de regímenes para el flujo en tuberías. Según la literatura el comportamiento característico del flujo se encuentra directamente relacionado con el Número adimensional de Reynolds, el cual se define como:

$$Re = \frac{\bar{u}D_h}{\nu} = \frac{\bar{u}\rho D_h}{\mu}, \quad (3.48)$$

donde $\bar{u}$ corresponde a la velocidad promedio, D_h es el diámetro hidráulico, ν la viscosidad cinemática, μ la viscosidad dinámica y ρ la densidad del fluido.

A bajos valores del N. de Reynolds se evidencia un flujo regular sin discontinuidades en el movimiento a lo largo de la sección longitudinal, el cual se denomina flujo laminar. Al ir aumentando su valor es que se ven reflejados los efectos viscosos donde el flujo comienza a oscilar, volviéndose ligeramente inestable. Este flujo es denominado flujo de transición. Luego, al incrementar lo suficiente el valor se evidencia un flujo completamente desordenado y caótico, el cual se denomina flujo turbulento. Este comportamiento turbulento se puede evidenciar mediante un anemómetro de hilo caliente el cual permite medir las fluctuaciones de velocidad en el flujo. Si el flujo es laminar (Figura 3.5a), se presentan perturbaciones menores

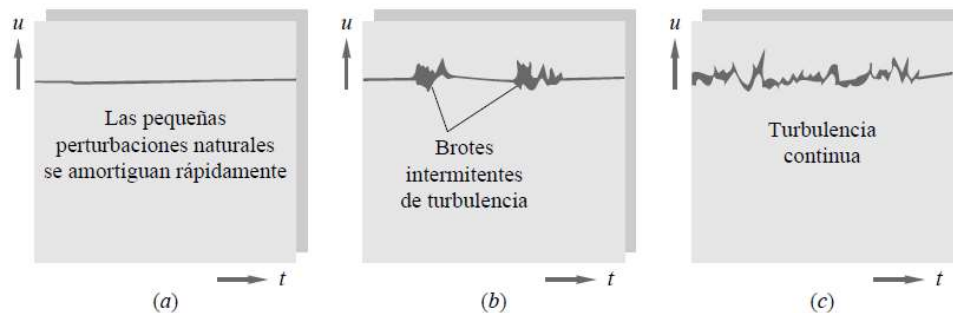


Figura 3.5 Tipos de regímenes de flujo viscoso: (a) laminar a bajos Re ; (b) transición a Re intermedios; (c) turbulento a altos Re .

que tienden a un promedio. Cuando se inicia la transición ocurren brotes de perturbaciones turbulentas (Figura 3.5b) a medida que se aumenta el número de Reynolds, producto de la inestabilidad del movimiento laminar. A Re suficientemente altos el flujo se ve perturbado permanentemente (Figura 3.5c) y se vuelve completamente turbulento (movimiento caótico).

Para el flujo en tuberías y considerando el Número de Reynolds, se establece en la literatura los siguientes tramos que permiten diferenciar el tipo de régimen según el valor de Re :

- $0 < Re < 1$: *movimiento laminar lento, altamente viscoso,*
- $1 < Re < 100$: *laminar, fuerte dependencia del número de Reynolds,*
- $100 < Re < 10^3$: *laminar, es útil teoría de capa límite,*
- $10^3 < Re < 10^4$: *transición a turbulento,*
- $10^4 < Re < 10^6$: *turbulento, moderada dependencia del número de Reynolds,*
- $10^6 < Re < \infty$: *turbulento, débil dependencia del número de Reynolds.*

Para el diseño de redes de tuberías, sin embargo, se suele adoptar un criterio conservador en donde a Re por sobre 4000 se establece que se tiene flujo turbulento.

Debido a la alta velocidad que puede alcanzar el flujo compresible dentro de la tobera es que se considera un régimen turbulento completamente desarrollado en análisis, que será verificado al ser calculado el número de Reynolds. En base a la teoría se requiere suponer una región de entrada donde las condiciones del régimen se desarrollen por completo (aprox. $10 \cdot D_h$), sin embargo, en ausencia de correlaciones para calcular las propiedades cinemáticas del flujo en esa región se considera derechamente que el flujo se encuentra desarrollado a lo largo de toda la longitud de la tobera.

3.3.2 Pérdida de altura hidráulica h_f y coeficiente de fricción f_D

Para efectos de determinar las pérdidas de presión que se producirán en la pared de la tobera a consecuencia de la fricción de los gases, se tienen en cuenta los siguientes planteamientos que pueden ser adoptados para el flujo compresible en análisis, al considerar pequeñas porciones de fluido a lo largo de la tobera de manera que la variación de la velocidad y la densidad de la mezcla sea insignificante entre extremos de la sección. Lo anterior permite suponer condiciones de incompresibilidad, que en efecto se toman en cuenta al desarrollar la siguiente formulación. La base teórica se presenta en el anexo D.1.

Se encuentra en la literatura la siguiente expresión que relaciona la pérdida de altura hidráulica h_f y el esfuerzo de fricción con la pared τ_w en una sección de tubería de largo L y radio R :

$$h_f = \frac{2\tau_w L}{\rho g R} = \frac{4\tau_w L}{\rho g D}, \quad (3.49)$$

donde se ha substituido $R = D/2$ en la última expresión. Esta expresión presenta un problema, dado que es necesario determinar el esfuerzo de fricción de pared sobre el fluido para poder computar la pérdida de altura, término que es difícil de determinar. Dicho problema se evita al utilizar la relación propuesta por Julius Weisbach que relaciona las dimensiones del tubo, las condiciones del flujo Re y la rugosidad de pared ε . Dicha relación se expresa de la siguiente forma:

$$h_f = f_D \frac{L}{d} \frac{u^2}{2g}, \text{ donde } f_D = f\left(Re, \frac{\varepsilon}{d}, \text{forma del Ducto}\right). \quad (3.50)$$

El parámetro adimensional f_D se denomina coeficiente de fricción de Darcy, luego que Henry Darcy, ingeniero francés, estableciera gracias a sus experimentos los efectos de la rugosidad de pared en términos de resistencia, el cual es un factor determinante para el flujo turbulento en tuberías.

Al mezclar las ecuaciones 3.49 y 3.50 se obtiene la forma deseada para determinar la fricción de pared:

$$\tau_w = \frac{1}{8} f_D \rho u^2, \quad (3.51)$$

que será útil puesto que permite determinar en base al factor de fricción, el valor de la fricción de pared bajo condiciones locales de velocidad, geometría y rugosidad.

Para determinar éste factor de fricción local en base a parámetros conocidos, se utiliza la correlación de Colebrook – White [7] que entrega valores del factor de fricción para todo el rango de regímenes presentados, ya sea para paredes lisas o asperas, y se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\sqrt{f_F}} = 3,48 - 1,7372 \ln \left(\frac{\varepsilon}{R} + \frac{9,35}{Re \sqrt{f_F}} \right), \quad (3.52)$$

donde f_F corresponde al factor de fricción de Fanning que se relaciona con el factor de fricción de Darcy como:

$$f_F = \frac{f_D}{4}. \quad (3.53)$$

La ecuación 3.52 es aplicable para $5 \leq Re_\varepsilon \leq 70$ e implícita por lo que es necesario utilizar algún método para obtener el valor de f_F . Como primera aproximación se puede emplear la correlación de Halland [7]:

$$\frac{1}{\sqrt{f_F}} = 3,4735 - 1,5635 \ln \left[\left(\frac{\varepsilon}{R} \right)^{1,11} + \frac{63,6350}{Re} \right], \quad (3.54)$$

que presenta una máxima desviación de $\pm 1,21\%$ sobre los valores entregados por Colebrook – White y es aplicable para $4000 \leq Re \leq 10^8$ y $2 \times 10^{-8} \leq \varepsilon/R \leq 0,1$. Los valores a determinar pueden ser asimilados con los valores que entrega el diagrama de Moody para verificar que se computa en efecto el valor correcto.

Los datos disponibles en la literatura [8] sobre la fricción de flujos compresibles en conductos muestran una buena concordancia con los valores que entrega la correlación de Colebrook – White para el factor de fricción en la región de flujo subsónico, no así para los valores obtenidos para flujo supersónico donde existen grandes errores de hasta un 50%.

3.3.3 Pérdidas menores localizadas en accesorios

Las pérdidas menores de presión se localizan en elementos o condiciones tales como:

- Entrada o salida de tuberías
- Ensanchamiento o contracción brusca
- Curvas, codos, tees u otro tipo de accesorios.

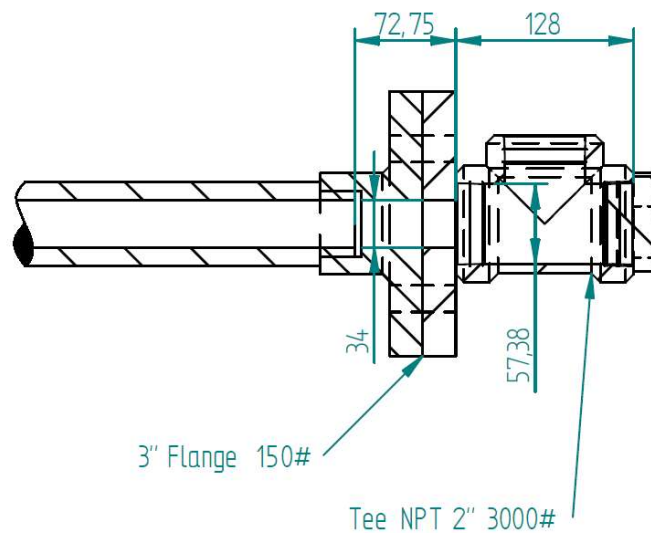


Figura 3.6 Plano en detalle de la tee y el flange conectado a la tubería.

Por lo tanto, en base al plano en detalle de la Figura 3.6, se tiene como elemento de pérdida menor de presión la tee al comienzo y además una contracción repentina al pasar de un diámetro de 57,38 mm a 34 mm. La teoría analítica para cuantificar éstas pérdidas no se encuentra disponible al día de hoy por lo que se utilizan correlaciones basadas en parámetros geométricos y de flujo. Las pérdidas localizadas vienen dadas como el cociente entre la pérdida de carga $h_m = \Delta p / (\rho g)$ a través del elemento y la altura cinética de velocidad $u^2 / 2g$ del sistema de tuberías en la forma:

$$K = \frac{h_m}{V^2 / 2g} = \frac{\Delta p}{\frac{1}{2} \rho u^2}, \quad (3.55)$$

donde K es el factor adimensional que cuantifica la pérdida de presión. Éste coeficiente en la literatura no se encuentra correlacionado con el número de Reynolds, ni tampoco con la rugosidad relativa (ε/R), sino más bien con el diámetro de la tubería. La mayoría de los datos disponibles corresponden a correlaciones para flujo turbulento, lo que es idóneo para el caso en estudio. Al despejar de la ecuación 3.55 la presión se obtiene la pérdida de presión asociada al elemento en la tubería:

$$\Delta p = K_L \frac{1}{2} \rho u^2, \quad (3.56)$$

donde el K_L corresponde al coeficiente de pérdida por accesorio local.

La forma o manera de seleccionar éste parámetro de pérdida se presenta para cada caso en la sección de metodología de resolución.

3.3.4 Antecedentes para flujo compresible con fricción y para flujo compresible con transferencia de calor de gases ideales

El eje central de la teoría sobre flujo compresible se desarrolla en torno al valor del número de Mach. Éste número adimensional se define como:

$$Ma = \frac{u}{c}, \quad (3.57)$$

en donde como ya se mencionó en el apartado *Termodinámica*, c corresponde a la velocidad del sonido del fluido y u a la velocidad del flujo en cuestión. En términos generales los efectos más importantes de la compresibilidad en un flujo son el ahogamiento, donde en un ducto el flujo de volumen se ve bruscamente limitado por la condición sónica, y por otra parte las ondas de choque que provocan discontinuidades en las propiedades del fluido para condiciones supersónicas.

El valor del número de Mach establece el criterio que determina si se debe o no considerar la compresibilidad de un fluido y en consecuencia la variación de su densidad. Los cambios sustanciales de densidad se deben a grandes cambios de presión y velocidad del fluido. Existe un rango amplio de caracterizaciones del flujo según el valor del número de Mach para líquidos. Sin embargo, para el caso en cuestión que corresponde a gases, se establece a groso modo que los flujos internos con $Ma < 1$ se denominan subsónicos y para $Ma > 1$ supersónicos, siendo $Ma = 1$ la barrera sónica.

La finalidad de las siguientes observaciones carece de efectos matemáticos calculistas, pero permite obtener directrices sobre el comportamiento de las propiedades de la mezcla de gases en base a simplificaciones del fenómeno analizado. En la actualidad solo existen soluciones analíticas para gases ideales en el caso de flujo con fricción de pared, y separadamente, para flujo con transferencia de calor. El presente trabajo se vale de las observaciones de éstas teorías para contrastar los resultados, no así validarlos.

Para el flujo compresible en ductos con fricción la teoría establece ciertas suposiciones que permiten simplificar el problema en análisis. De ellas se tiene:

- Flujo estacionario unidimensional adiabático
- Gas ideal con calores específicos constantes.
- Ducto de área constante y diámetro D .
- No hay trabajo de eje o cambios de energía potencial.
- La fricción de pared se encuentra correlacionada con el factor de fricción de Darcy.

Lo anterior representa un problema de tubería con fricción donde el factor de fricción puede ser extraído del diagrama de Moody y que en efecto representa grandes cambios de energía cinética, entalpía y presión en el flujo.

El problema requiere acoplar 4 ecuaciones diferenciales que corresponden a la ecuación de continuidad, ecuación del momento, la ecuación de energía y la variante diferencial de la ecuación de estado de gas ideal. Lo importante en éste apartado es caracterizar cualitativamente el comportamiento esperable del flujo compresible unidimensional en tuberías con fricción, por lo que las relaciones mencionadas no se desarrollan sino hasta el apartado *Ecuaciones que gobiernan el flujo compresible unidimensional con fricción y transferencia de calor* (a excepción de la ecuación de estado de gas ideal, dado que se utilizará la de BWR) para el problema en estudio. El comportamiento a describir si bien se fundamenta para gases ideales, puede ser tomado como referencia para el caso de gas real de la ecuación de estado de BWR, dado que la última incorpora correcciones por compresibilidad de los gases a la ecuación de estado de gas ideal (ecuación 3.1, factor $R_u T/v$; expresado en base al factor de compresibilidad, ecuación 3.2). Para flujo adiabático en tubería con fricción la literatura presenta las siguientes relaciones diferenciales de la tasa de cambio en la dirección x de una tubería para la presión P , la densidad ρ , la temperatura T , el número de Mach Ma , agregando además una relación para la presión de estancamiento P_0 y la densidad de estancamiento ρ_0 :

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dx} &= -\kappa Ma^2 \frac{1 + (\kappa - 1)Ma^2}{2(1 - Ma^2)} f_D \frac{P}{D}, \\ \frac{d\rho}{dx} &= -\frac{\kappa Ma^2}{2(1 - Ma^2)} f_D \frac{\rho}{D}, \\ \frac{dP_0}{P_0} &= \frac{d\rho_0}{\rho_0} = -\frac{1}{2} Ma^2 f_D \frac{dx}{D},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dx} &= -\frac{\kappa(\kappa-1)Ma^4}{2(1-Ma^2)}f_D\frac{T}{D}, \\ \frac{dMa}{dx} &= \kappa\frac{1+\frac{1}{2}(\kappa-1)Ma^2}{1-Ma^2}f_D\frac{Ma^4}{D},\end{aligned}\tag{3.58}$$

en donde κ representa la razón de calor específico en la forma:

$$\kappa = C_p/C_v\tag{3.59}$$

teniendo un valor entre 1,0 - 1,7 para la mayoría de gases comunes. La presión de estancamiento P_0 y la densidad de estancamiento ρ_0 representan las propiedades que desarrollaría el flujo si éste se llevase a remanso isentrópicamente.

Del estudio de ésta relaciones en base al valor de número de Mach se puede establecer el comportamiento de cada de una de ellas en base a la condición inicial del flujo, ya sea subsónico o supersónico. Dicho comportamiento se presenta en forma cualitativa en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Comportamiento de propiedades del flujo para el caso subsónico y supersónico.

Propiedad	Subsónico	Supersónico
P	Decrece	Incrementa
ρ	Decrece	Incrementa
U	Incrementa	Decrece
P_0, ρ_0	Decrece	Decrece
T	Decrece	Incrementa
Ma	Incrementa	Decrece
s	Incrementa	Incrementa

Ya sean subsónicas o supersónicas las condiciones de velocidad a la entrada de la tubería, el número de Mach siempre tiende río abajo a la barrera sónica $Ma = 1$, pues es el único camino a seguir para que la entropía aumente (consecuencia de la segunda ley de la termodinámica para flujo adiabático $\Delta s \geq 0$) y el punto de máxima entropía. Mayores alcances pueden ser corroborados con el diagrama de Fanno donde se grafica la entalpía vs. la entropía en función

del número de Mach para flujo adiabático, de área constante y permanente. La teoría establece para condiciones iniciales subsónicas que el número de Mach entonces se desarrollará hacia y hasta condiciones sónicas, y no podrá desarrollarse a condiciones supersónicas debido a que ocasionaría una disminución de la entropía y en efecto una contradicción con la segunda ley de la termodinámica. Por lo anterior, es que teniéndose un ducto lo suficientemente largo donde se desarrollen las condiciones sónicas a la salida, y suponiéndose que éste se incrementa en longitud, el flujo no puede simplemente continuar aumentando el número de Mach a supersónico en la nueva sección, por lo que se realiza un reajuste en el flujo en forma tal que se produce un descenso en el flujo másico y en el número de Mach a la entrada, lográndose desarrollar la condición sónica a la salida del ducto. En éstas condiciones, se establece que el flujo subsónico se encuentra estrangulado experimentando ahogamiento por fricción. Mayores incrementos de longitud continuarán disminuyendo el número de Mach en la entrada y el flujo másico.

Por otro lado, ésta vez considerando flujo en tubería con transferencia de calor pero sin fricción o cambio de área para gas ideal, se requieren nuevamente las 4 relaciones acopladas (ecuación de continuidad, ecuación del momento, la ecuación de energía y ecuación de estado de gas ideal) además del calor transferido o retirado $q = \delta Q / \delta m$ al flujo para caracterizar el fenómeno en forma matemática, además de enfatizar que la transferencia de calor no se especifica, pudiendo ser por combustión, reacciones nucleares, evaporización (o condensación), o intercambio de calor con la pared (no deseable, pues requiere considerar la fricción en la pared). De las consideraciones nombradas la literatura establece las siguientes relaciones para las propiedades de interés entre el estado 1 y el estado 2 (el proceso se desarrolla de $1 \rightarrow 2$) debido a la adición o remoción de calor sobre un flujo en una sección de tubería de área constante:

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{\rho_2 \cdot T_2} &= \frac{P_1}{\rho_1 \cdot T_1}, \\ q &= h_{02} - h_{01} = C_p(T_{02} - T_{01}), \\ \dot{m}(s_2 - s_1) &\geq \int_{SC} \frac{1}{T} \left(\frac{\dot{Q}}{A} \right) dA \\ \frac{u_2}{u_1} &= \frac{Ma_2 \cdot c_2}{Ma_1 \cdot c_2} = \frac{Ma_2}{Ma_1} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2}, \end{aligned} \tag{3.60}$$

donde h_0 y T_0 son la entalpía de estancamiento y la temperatura de estancamiento, correspondientemente, que representan respectivamente el valor de ellas cuando el flujo es llevado a remanso adiabáticamente.

Dado un valor de transferencia de calor y condiciones iniciales, se pueden obtener el comportamiento de las propiedades de interés que se listan en la Tabla 3.2 utilizando las relaciones en 3.60 para el fenómeno.

Tabla 3.2 Comportamiento de propiedades del flujo para el caso subsónico y supersónico para calentamiento y enfriamiento.

Propiedad	Calentamiento		Enfriamiento	
	Subsónico	Supersónico	Subsónico	Supersónico
T_0	Incrementa	Incrementa	Decrece	Decrece
Ma	Incrementa	Decrece	Decrece	Incrementa
P	Decrece	Incrementa	Incrementa	Decrece
ρ	Decrece	Incrementa	Incrementa	Decrece
U	Incrementa	Decrece	Decrece	Incrementa
P_0	Decrece	Decrece	Incrementa	Decrece
s	Incrementa	Incrementa	Decrece	Decrece
T	*	Incrementa	**	Decrece

*Incrementa hasta $Ma = 1/\kappa^{1/2}$ y decrece en adelante.

**Decrece hasta $Ma = 1/\kappa^{1/2}$ e incrementa en adelante.

Debido a que la transferencia de calor permite aumentar o disminuir la entropía del sistema, la segunda ley de la termodinámica no impone restricciones. Sin embargo, teniendo en cuenta la línea de Rayleigh (diagrama entalpía – entropía), que incluye todos los estados posibles para un flujo con condiciones dadas en una sección donde se desarrollan cambios de estado mediante transferencia de calor simple, se puede establecer que existirá un punto de entropía máxima correspondiente a la condición sónica. Por lo tanto, para condiciones subsónicas el agregar calor implica un aumento de entropía y el número de Mach, pudiéndose llegar a condiciones sónicas en una sección de tubo. Sin embargo, no es posible seguir aumentando el número de Mach a condiciones supersónicas, por lo que, al igual que para el caso de flujo con

fricción adiabático, se producirá estrangulamiento del flujo pero esta vez por adición de calor. En el caso de enfriamiento en condiciones subsónicas, no se presentan problemas dado que al disminuir la temperatura del flujo disminuye la entropía y en consecuencia el número de Mach, alejándose entonces de la barrera sónica.

Para el caso subsónico, se establece entonces que el calentamiento del flujo desarrolla la condición sónica al incrementar el número de Mach, por lo que existirá dadas las condiciones iniciales, una cantidad de calor máximo que puede ser agregado para que se presente la condición sónica. Las consecuencias del calentamiento o enfriamiento de flujo supersónico se extienden a la literatura disponible presente en la bibliografía, dado que carecen de utilidad para el presente trabajo.

3.3.5 Ecuaciones que gobiernan el flujo compresible unidimensional con fricción de pared y transferencia de calor.

Considerando la naturaleza del problema en estudio, se presentan a continuación las relaciones en una dimensión para el esquema presentado en la Figura 3.7, que se asemejan a las condiciones de la tobera bajo análisis.

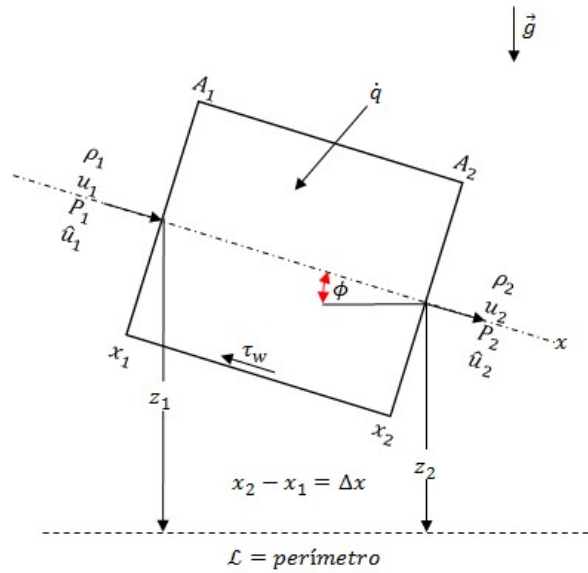


Figura 3.7 Esquema de volumen de control diferencial.

Se adoptando las siguientes convenciones:

- Solo las superficies 1 y 2 permiten flujo de masa, de momento y de energía, por lo que no existe participación de flujos asociados a masa sobre las demás superficies (paredes).
- Se permite el flujo de calor por convección sobre la pared en la forma de $\dot{q}$ (Energía/Área/Tiempo: W/m^2), cuyo parámetro se encuentra fijo, dado que se conoce la temperatura de pared.
- Se desestima el efecto del flujo de calor difusivo (conducción) en la dirección x , lo que implica $q_{cond,x} = 0$.

- Existe fricción de pared, por ende, el flujo se encuentra sometido a esfuerzo τ_w (Fuerza/Área: N/m²). Se conoce su función y comportamiento.
- No se permiten efectos viscosos al interior del fluido ($\tau_{xx} = 0$).
- No hay cambio de sección por lo que $A_1 = A_2 = A$.

Ecuación de continuidad

Un incremento de masa en el volumen de control, luego de un instante de tiempo Δt se puede expresar como²:

$$\bar{\rho}A\Delta x|_{t+\Delta t} = \bar{\rho}A\Delta x|_t + \rho_1 A_1 (u_1 \Delta t) - \rho_2 A_2 (u_2 \Delta t). \quad (3.61)$$

Reordenando y dividiendo por $\Delta t \Delta x$:

$$\frac{\bar{\rho}A|_{t+\Delta t} - \bar{\rho}A|_t}{\Delta t} + \frac{\rho_1 A_1 u_1 - \rho_2 A_2 u_2}{\Delta x} = 0.$$

Tomando el $\lim_{\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0}$ se obtiene,

$$\frac{\partial}{\partial t}(A\rho) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho Au) = 0.$$

En estado estacionario la ecuación anterior se reduce a:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(\rho Au) &= 0, \\ Au \frac{d\rho}{dx} + \rho A \frac{du}{dx} &= 0, \\ \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{u} \frac{du}{dx} &= 0. \end{aligned} \quad (3.62)$$

² el sub-rayado sobre las propiedades, indica que ella corresponde al valor promedio dentro el volumen de control.

Ecuación de momento

La segunda ley de Newton establece que el cambio en el momento de un cuerpo en el tiempo se debe a la suma de las fuerzas actuando sobre él. En términos generales se tiene lo siguiente en la dirección x:

$$\frac{d}{dt}(mu) = F_x \quad (3.63)$$

, lo que en forma discreta corresponde a:

$$\frac{mu|_{t+\Delta t} - mu|_t}{\Delta t} = F_x \quad (3.64)$$

o

$$mu|_{t+\Delta t} = mu|_t + \Delta t F_x. \quad (3.65)$$

Para el fluido dentro del volumen de control se debe considerar la cantidad de momento que ingresa a él tanto como la que está desalojando. La cantidad de momento en un VC luego de un incremento de tiempo Δt , es igual a la cantidad de momento original sumado al que entra, menos el que está desocupando el VC, y además el que generan fuerzas que se encuentran actuando sobre él. Dichas fuerzas para el caso en estudio corresponden a:

- Fuerzas de presión en la cara 1 (empuja el fluido hacia dentro).
- Fuerzas de presión en la cara 2 (retiene el fluido hacia adentro).
- La fuerza de reacción de la pared debido a las fuerzas de presión (empujan el fluido hacia al exterior) si el cambio de área es positivo, existiendo éste.
- La fuerza de reacción debido a la fricción del fluido sobre las paredes.

Dichas consideraciones se traducen en:

$$\begin{aligned} (\bar{\rho}A\Delta x)\bar{u}|_{t+\Delta t} &= (\bar{\rho}A\Delta x)\bar{u}|_t + (\rho_1 A_1(u_1\Delta t))u_1 - (\rho_2 A_2(u_2\Delta t))u_2 + (P_1 A_1)\Delta t \\ &\quad - (P_2 A_2)\Delta t - (\tau_w \mathcal{L}\Delta x)\Delta t + (\bar{\rho}A\Delta x g \sin \phi)\Delta t. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Reordenando y dividiendo por $\Delta x\Delta t$:

$$\frac{\bar{\rho}A\bar{u}|_{t+\Delta t} - \bar{\rho}A\bar{u}|_t}{\Delta t} + \frac{\rho_2 A_2 u_2^2 - \rho_1 A_1 u_1^2}{\Delta x} = -\frac{P_2 A_2 - P_1 A_1}{\Delta x} - \tau_w \mathcal{L} + \bar{\rho}Ag \sin \phi. \quad (3.67)$$

Tomando el $\lim_{\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0}$ se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Au) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho Au^2) = -\frac{\partial}{\partial x}(PA) - \tau_w \mathcal{L} + \rho Ag \sin \phi. \quad (3.68)$$

En estado estacionario:

$$\frac{d}{dx}(\rho Au^2) = -\frac{d}{dx}(PA) - \tau_w \mathcal{L} + \rho Ag \sin \phi. \quad (3.69)$$

Expandiendo los términos en derivadas parciales por derivar, se obtiene:

$$\begin{aligned} 2\rho Au \frac{du}{dx} + Au^2 \frac{d\rho}{dx} &= -A \frac{dP}{dx} - \tau_w \mathcal{L} + \rho Ag \sin \phi, \\ uA \left(\rho \frac{du}{dx} + u \frac{d\rho}{dx} + \rho \frac{du}{dx} \right) &= -A \frac{dP}{dx} - \tau_w \mathcal{L} + \rho Ag \sin \phi, \\ \rho u \frac{du}{dx} &= -\frac{dP}{dx} - \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} + \rho g \sin \phi, \\ \frac{dP}{dx} + \rho u \frac{du}{dx} + \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} - \rho g \sin \phi &= 0. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Ecuación de energía.

La primera ley de la termodinámica establece que el cambio de energía total de un cuerpo es igual al calor transferido menos el trabajo hecho por el cuerpo, lo que en términos matemáticos representa:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= Q - W, \\ E_2 &= E_1 + Q - W. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Para el VC esto se convierte en lo siguiente, cuando se considera el flujo de energía que entra y sale, en adición con el trabajo³ y el calor transferido al VC:

$$\begin{aligned} &(\bar{\rho}A\Delta x) \left(\bar{u} + \frac{u^2}{2} + gz \right) \Big|_{t+\Delta t} \\ &= (\bar{\rho}A\Delta x) \left(\bar{u} + \frac{u^2}{2} + gz \right) \Big|_t + \rho_1 A_1 (u_1 \Delta t) \left(\hat{u}_1 + \frac{u_1^2}{2} + gz_1 \right) \\ &\quad - \rho_2 A_2 (u_2 \Delta t) \left(\hat{u}_2 + \frac{u_2^2}{2} + gz_2 \right) + (P_1 A_1) u_1 \Delta t - (P_2 A_2) u_2 \Delta t \\ &\quad + \dot{q}_w \mathcal{L} \Delta x \Delta t. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Reordenando y dividiendo por $\Delta x \Delta t$:

$$\begin{aligned} &\frac{(\bar{\rho}A) \left(\bar{u} + \frac{u^2}{2} + zg \right) \Big|_{t+\Delta t} - (\bar{\rho}A) \left(\bar{u} + \frac{u^2}{2} + zg \right) \Big|_t}{\Delta t} \\ &+ \frac{\left(\rho_2 A_2 u_2 \left(\hat{u}_2 + \frac{u_2^2}{2} + \frac{P_2}{\rho_2} + gz_2 \right) - \rho_1 A_1 u_1 \left(\hat{u}_1 + \frac{u_1^2}{2} + \frac{P_1}{\rho_1} + gz_1 \right) \right)}{\Delta x} = \dot{q}_w \mathcal{L}. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Tomando el $\lim_{\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0}$ se obtiene:

³ Variados autores no incluyen el trabajo que realiza la fuerza de fricción, debido a que consideran que el fluido real satisface la condición de no deslizamiento en la frontera y por lo tanto el esfuerzo de pared no realiza trabajo. En base a lo anterior éste se desestima.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho A \left(\hat{u} + \frac{u^2}{2} + gz \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho A u \left(\hat{u} + \frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} + gz \right) \right) = \dot{q}_w \mathcal{L}. \quad (3.74)$$

En estado estacionario:

$$\frac{d}{dx} \left(\rho A u \left(\hat{u} + \frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} + gz \right) \right) = \dot{q}_w \mathcal{L}. \quad (3.75)$$

Desarrollando la derivada se obtiene:

$$\begin{aligned} \rho A u \frac{d}{dx} \left(\hat{u} + \frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} + gz \right) + \left(\hat{u} + \frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} + gz \right) \frac{d}{dx} (\rho A u) &= \dot{q}_w \mathcal{L}, \\ \rho u \frac{d}{dx} \left(\hat{u} + \frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} + gz \right) &= \dot{q}_w \frac{\mathcal{L}}{A}, \\ \rho u \left(\frac{d\hat{u}}{dx} + u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} - \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dx} + g \frac{dz}{dx} \right) &= \dot{q}_w \frac{\mathcal{L}}{A}. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Restando el producto del momento en 3.70 por la velocidad, se obtiene:

$$\begin{aligned} - \left(u \frac{dP}{dx} + \rho u^2 \frac{du}{dx} = -\tau_w u \frac{\mathcal{L}}{A} + u \rho g \sin \phi \right), \\ \Rightarrow \rho u \frac{d\hat{u}}{dx} - \frac{P u}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \rho u g \frac{dz}{dx} = \dot{q}_w \frac{\mathcal{L}}{A} + \tau_w u \frac{\mathcal{L}}{A} - u \rho g \sin \phi, \\ \frac{d\hat{u}}{dx} - \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dx} + g \frac{dz}{dx} = (\dot{q}_w + \tau_w u) \frac{\mathcal{L}}{\dot{m}} - g \sin \phi. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Al considerar la definición de entalpía, diferenciar, y despejar la derivada de la energía interna se obtiene:

$$\begin{aligned} h &= \hat{u} + \frac{P}{\rho}, \\ dh &= d\hat{u} + \frac{1}{\rho} dP - \frac{P}{\rho^2} d\rho, \\ d\hat{u} &= dh - \frac{1}{\rho} dP + \frac{P}{\rho^2} d\rho. \end{aligned} \quad (3.78)$$

Además se tiene que $z = x \sin \phi$. Por lo tanto al reemplazar, la relación 3.77 se convierte en:

$$\frac{dh}{dx} + \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dx} - \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} - \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dx} + g \frac{d(x \sin \phi)}{dx} = (q_w + \tau_w u) \frac{\mathcal{L}}{\dot{m}} - g \sin \phi,$$

$$\frac{dh}{dx} - \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} = (q_w + \tau_w u) \frac{\mathcal{L}}{\dot{m}} - 2g \sin \phi. \quad (3.79)$$

Ecuación de estado

Se conoce el comportamiento P - v - T de la mezcla de gases en cuestión, la cual corresponde a la ecuación de estado de BWR para una mezcla de gases. Por lo tanto, se tiene de esta relación que la presión tiene un comportamiento $P = P(T, \rho)$ por lo que al tomar su diferencial sobre el eje x se obtiene la relación diferencial faltante:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dx} + \frac{dP}{d\rho} \frac{d\rho}{dx}. \quad (3.80)$$

Finalmente, las variables desconocidas del problema son la presión P , temperatura T , densidad ρ y la velocidad u , por lo que se puede obtener la solución al tener el mismo número de ecuaciones como de variables. Éste problema genera un sistema de 4 ecuaciones acopladas que será resuelto por simple despeje, sin no primero discretizar el espacio a lo largo de la tobera utilizando el método de diferencias finitas. Bajo condiciones iniciales establecidas se irá avanzando en la grilla espacial de puntos para conocer el valor de las propiedades a través de ésta. Se requiere además conocer bajo las condiciones de la sección el valor de la fricción de pared local que puede ser determinado con las condiciones del flujo y geometría. De la misma manera se determinará el flujo de calor por convección con la ayuda de correlaciones para el número de Nusselt para lograr determinar la constante de transferencia de calor por convección local para cada sección. El mayor problema que se tiene es que bajo las condiciones estructurales de la tobera existirá una condición de flujo másico máximo que se alcanza según la teoría al presentarse la condición sónica (velocidad del sonido) a la salida de la tobera provocándose un estrangulamiento de flujo másico. La metodología de resolución del problema se presenta en el siguiente capítulo junto a las condiciones iniciales y de contorno. Además, se establecen los flujos másicos requeridos en base a los parámetros operaciones en función de las reacciones a considerar para el proceso.

4 Metodología de resolución

Para encontrar el valor de las propiedades de interés (P, ρ, T, u) se utilizará el método de diferencias finitas con el fin de discretizar el espacio para así determinar la presión necesaria de inyección de la mezcla de gases requerida. La diversidad de variables y factores que deben ser calculados para un paso singular de sección de tobera, hacen necesario el empleo de técnicas de programación para computar el procedimiento que permita obtener las diversas soluciones del problema. Por ello es que se utilizará el lenguaje Fortran para generar programas que ejecutarán los procedimientos presentados a continuación, además del software Matlab para diferenciar o integrar las expresiones que muestren gran complejidad. No obstante, es necesario determinar primero en base a las reacciones químicas globales que podrían ocurrir en torno al reformado de gas natural, aquellas que tienen posibilidad de progresar a la temperatura del baño de cobre. En base a ellas y las reacciones de reducción conducentes, se determinarán los flujos másicos requeridos para los diferentes casos en función del parámetro de eficiencia de reducción.

4.1 Reacciones químicas

De acuerdo al valor de la constante de equilibrio de las reacciones 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.8 y 1.9 se procede a determinar cuáles de ellas tienen posibilidades de progresar a la temperatura del cobre líquido en el horno. Para poder calcular el valor de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas se debe conocer la dependencia de la entalpía de reacción con ella (relación 3.31), por lo que se utiliza la ecuación 3.32, considerando el calor específico molar a presión constante del gas ideal como [9]:

$$\frac{\bar{C}_p(T)}{R_u} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4, \quad (4.1)$$

donde a, b, c, d y e son los coeficientes del polinomio NASA que caracterizan el calor específico, T la temperatura en Kelvin y R_u la constante de Gas Ideal con un valor de $8,3144598 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, obteniéndose $\bar{C}_p(T)$ en $\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dentro de cierto rango de temperatura. Los coeficientes de cada una de las especies a considerar en base a las reacciones 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.8 y 1.9, se presentan en la Tabla E.1, adjuntas en el anexo E.

Para cada reacción se tiene que la entalpía de reacción o formación depende de la capacidad calorífica a presión constante de los productos y de los reactantes, de la siguiente forma:

$$\bar{C}_{p_r}(T) = (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta eT^4)R_u, \quad (4.2)$$

tal que:

$$\Delta k = \sum_{\text{Productos}} v_i k_i - \sum_{\text{Reactantes}} v_i k_i \quad (4.3)$$

con $k_i = a, b, c, d, y e$, y v_i el coeficiente estequiométrico de la reacción asociado a cada especie. Los coeficientes calculados de cada reacción se presentan en la Tabla E.2.

Luego, reemplazando 4.2 en 3.32 e integrando se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^*(T_2) = \Delta_r H^*(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) R_u + \frac{\Delta b}{2} (T_2^2 - T_1^2) R_u + \frac{\Delta c}{3} (T_2^3 - T_1^3) R_u \\ + \frac{\Delta d}{4} (T_2^4 - T_1^4) R_u + \frac{\Delta e}{5} (T_2^5 - T_1^5) R_u \text{ (kJ/kmol)}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Para determinar $\Delta_r H^*(T_1)$, basta elegir una temperatura a la cual se conozca la entalpía de formación estándar de cada gas. Dicha temperatura corresponde a 298.15 K y se utiliza la siguiente expresión para determinar la entalpía de formación de la reacción r :

$$\Delta_r H_{298}^* = \sum_{\text{Productos}} v_i \bar{h}_{f,i}^* - \sum_{\text{Reactantes}} v_i \bar{h}_{f,i}^*, \quad (4.5)$$

donde v_i corresponde al coeficiente estequiométrico y $\bar{h}_{f,i}^{\circ}$ la entalpía de formación, ambos asociados a la especie i .

Luego, reemplazando los coeficientes de cada reacción en la relación 4.4 es posible determinar la entalpía de reacción a cualquier temperatura T_2 dentro del rango de aplicación del polinomio de la capacidad calorífica molar. Reemplazando la expresión 4.4 en la relación de Van't Hoff 3.31 para luego integrar, se tiene el siguiente desarrollo para obtener la constante de equilibrio químico a una temperatura T_2 :

$$\begin{aligned}
d(\ln K_p) &= \frac{\bar{h}_R(T)}{R_u T^2} dT = \frac{\Delta_r H^*(T_2)}{R_u T^2} dT, \\
\int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d(\ln K_p) &= \int_{298}^{T_2} \frac{\Delta_r H^*(T)}{R_u T^2} dT, \\
\ln K_p \Big|_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} &= \int_{298}^{T_2} \left(\Delta a T^{-1} + \frac{\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{3} T^1 + \frac{\Delta d}{4} T^2 + \frac{\Delta e}{5} T^3 \right) dT \\
&\quad + \int_{298}^{T_2} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\Delta_r H_{298}^*}{R_u} - \left(\Delta a \cdot 298 + \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \frac{\Delta d}{4} \cdot 298^4 + \frac{\Delta e}{5} \cdot 298^5 \right) \right) dT, \\
\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} &= \left(\Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{6} T^2 + \frac{\Delta d}{12} T^3 + \frac{\Delta e}{20} T^4 \right) \Big|_{298}^{T_2} \\
&\quad + \left(\left(\frac{\Delta_r H_{298}^*}{R_u} - \left(\Delta a \cdot 298 + \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \frac{\Delta d}{4} \cdot 298^4 + \frac{\Delta e}{5} \cdot 298^5 \right) \right) \frac{-1}{T} \right) \Big|_{298}^{T_2}, \\
\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} &= \Delta a \ln \frac{T_2}{298} + \frac{\Delta b}{2} (T_2 - 298) + \frac{\Delta c}{6} (T_2^2 - 298^2) + \frac{\Delta d}{12} (T_2^3 - 298^3) \\
&\quad + \frac{\Delta e}{20} (T_2^4 - 298^4) + \frac{\Delta_r H_{298}^*}{R_u} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2} \right) \\
&\quad - \left(\Delta a \cdot 298 + \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \frac{\Delta d}{4} \cdot 298^4 + \frac{\Delta e}{5} \cdot 298^5 \right) \\
&\quad \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2} \right). \tag{4.6}
\end{aligned}$$

La relación 4.6 permite determinar, conocida la constante de equilibrio químico a 298.15 K, la constante de equilibrio a cualquier otra temperatura T_2 dentro del rango de aplicación de la expresión. Se presentan en la Tabla 4.1 (siguiente página) la entalpía de formación estándar y la energía libre de Gibbs de formación estándar de diferentes gases concernientes a las reacciones analizadas en éste apartado.

Luego utilizando estos valores y reemplazando en la relación 3.30 y 3.29, se puede obtener el cambio en la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio químico a 298.15 K. En la Tabla 4.2 (siguiente página) se presenta un resumen de la entalpía de reacción, energía libre de

Gibbs de formación y constante de equilibrio a 298.15 K para las reacciones presentas en la introducción.

Tabla 4.1 Entalpía de formación estándar y energía libre de Gibbs estándar de las especies [10].

Especies	pm [kg/kmol]	$\bar{h}_f^*$ [J/mol]	$\bar{g}_f^*$ [J/mol]
C (grafito)	12,011	0	0
CH ₄	16,04276	-74873	-50769
CO	28,0104	-110527	-137163
CO ₂	44,0098	-393522	-394389
H ₂	2,01588	0,000	0,000
H ₂ O	18,01528	-241826	-228582

Tabla 4.2 Entalpía de formación estándar, energía libre de Gibbs de formación y constante de equilibrio químico de presión a temperatura estándar para cada reacción. La constante de equilibrio para la reacción 1.2, 1.8 y 1.9 no presentan unidad de medida, siendo [atm]² para 1.1, 1.3 y 1.4.

Reacción	Ecuación estequiométrica	$\Delta\bar{h}_f^*$ [J/mol]	$\Delta\bar{g}_f^*$ [J/mol]	$K_p(298,15\text{ K})$
1.1	CH ₄ + H ₂ O = CO + 3H ₂	206172	142188	1,19E-25
1.2	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	-41169	-28644	1,05E+05
1.3	CH ₄ + 2H ₂ O = CO ₂ + 4H ₂	165003	113544	1,25E-20
1.4	CH ₄ = C _(s) + 2H ₂	74873	50769	1,26E-09
1.8	2CO = C _(s) + CO ₂	-172468	-120063	1,11E+21
1.9	CO + H ₂ = C + H ₂ O	-131299	-91419	1,06E+16

Con esta información y la relación 4.6 es posible computar la constante de equilibrio químico para cada una de las reacciones presentadas en la Tabla 4.2 a lo largo del rango de temperatura de 300 –2000 K, con la finalidad de desechar aquellas que no se vayan a completar según los parámetros entregados por la literatura. Utilizando el software Matlab se programan las funciones de la constante de equilibrio con la información ya presentada, con la finalidad de graficar su comportamiento en el rango de temperaturas mencionado (se adjunta el código empleado para las funciones en el anexo F). Los valores entregados pueden ser observados en la Figura 4.1(siguiente página) en escala logarítmica en base natural.

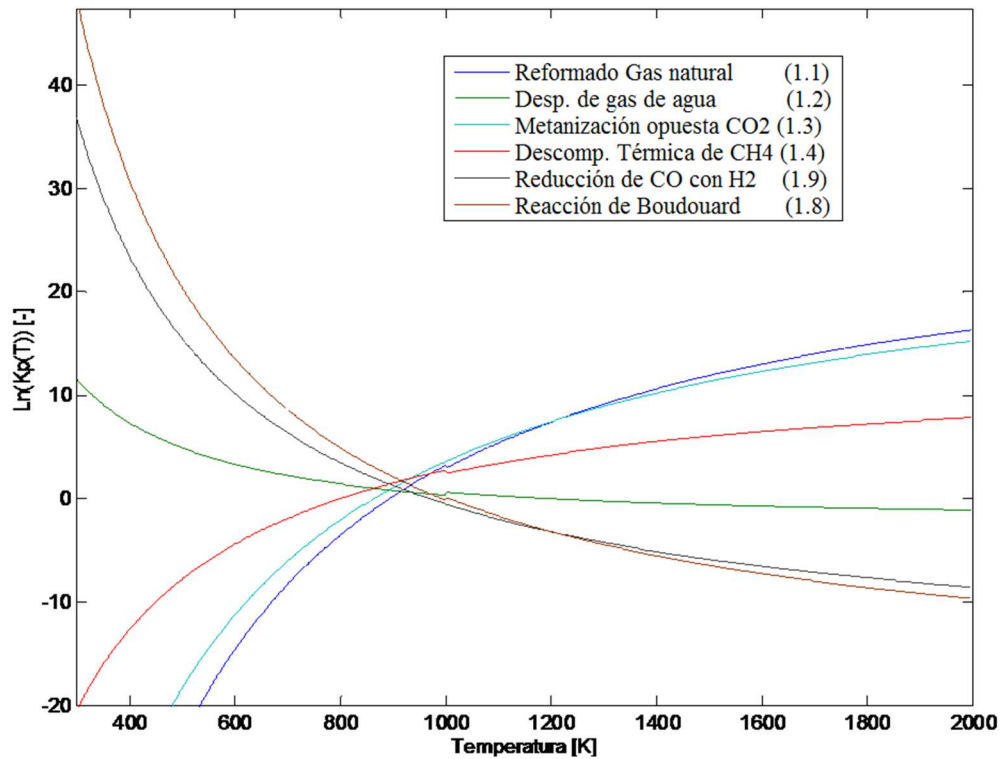


Figura 4.1 Logaritmo natural de la constante de equilibrio para las reacciones presentadas en la Tabla 4.2 en el rango de 300 – 2000 K.

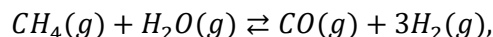
Para la reacción 1.1 y 1.3 se observa que la constante de equilibrio aumenta de valor al ir aumentando la temperatura, por lo que se esperaría que éstas se desarrollen hasta completarse a la temperatura a la cual $\ln K_p > 7$, respectivamente. En relación a la reacción 1.2 se puede dar cuenta, que la constante disminuye al elevarse la temperatura generando una reacción menos completa favoreciéndose la reacción inversa. Respecto al riesgo de formación de carbón depositado, en la reacción 1.8 y 1.9, disminuye la posibilidad de que estas progresen hacia la derecha al ir aumentando la temperatura dado que su constante de equilibrio disminuye. Sin embargo, la descomposición térmica del metano demuestra según los valores obtenidos al aumentar la temperatura, una tendencia a una reacción que progresa hacia la derecha, acercándose al límite que establece la literatura para que las reacciones progresen hasta completarse ($\ln K_p > 7$). Se considera una temperatura tentativa de 1473 K (1200 °C) a la cual se llevarían a cabo las reacciones en base a los parámetros de reducción entregados por la empresa. En referencia a ésta temperatura y la información entregada por la Figura 4.1 se

desestima la ocurrencia de las reacciones 1.2, 1.4, 1.8 y 1.9, aun cuando el valor del logaritmo natural de K_p de la reacción 1.4 se encuentra cercano a la cota para que debiese considerarse, sumado a que al comparar el valor de la constante de equilibrio con el de la reacción 1.1 existe una diferencia de 3 – 4 órdenes de magnitud. Esta consideración permite también simplificar el set de reacciones previas a la reducción que establecen las proporciones requeridas de vapor y metano.

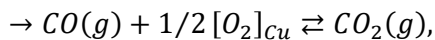
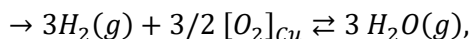
Debido a que la reformación del gas natural con el vapor de agua y el proceso posterior de reducción se producen casi de manera simultánea y en una región difícil de describir en términos microscópicos, es que se establecerán los flujos en términos ideales y se aplicará un factor de eficiencia para el proceso, para así poder entregar información que sea útil y se pueda referenciar cuando en el proceso se establezca experimentalmente cuál es la eficiencia presente en la reducción del oxígeno del cobre.

4.2 Flujo másico

El esquema reactivo previo a la reducción entonces se establece de la siguiente manera idealmente:



lo que producen en términos de las reacciones de reducción:



lo que significa que con 2 moles de mezcla (1 mol de $CH_4(g)$ y 1 mol de $H_2O(g)$) se pueden reducir 2 moles de $[O_2]_{Cu}$ $\left(\frac{3}{2}[O_2]_{Cu} + \frac{1}{2}[O_2]_{Cu}\right)$ disueltos en el cobre blíster, lo que representa una relación 1:1 entre mezcla GN/vapor y oxígeno.

En base a la información proporcionada (Tabla 1.1, Introducción) se tiene que el oxígeno en reducción al inicio se encuentra entre 4500 – 7000 ppm, lo que en 1 tonelada se traduce en 4.5 – 7 kg de oxígeno disuelto, y que en 250 toneladas (la capacidad del horno) representa 1125 –

1750 kg de oxígeno disuelto. El oxígeno al final de la reducción se requiere entre 300 – 1000 ppm, lo que en 1 tonelada se traduce en 0,3 – 1 kg de oxígeno disuelto, por lo que en 250 toneladas representa 75 – 250 kg de oxígeno disuelto. Por lo tanto, el caso más solicitado se encuentra al requerir reducir el oxígeno disuelto de 1750 kg a tan solo 75 kg, lo que significa remover 1675 kg de oxígeno en 90 minutos. Al contrario, el caso más favorable se encuentra al requerir reducir el oxígeno disuelto de 1125 kg a 250 kg, lo que significaría remover 875 kg en 150 min. Tomando el peso molecular del O_2 como 32 kg/kmol se tiene que:

$$N_{O_2,max} = 1675 \text{ kg} / 32 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cong 54,344 \text{ kmol},$$

$$N_{O_2,min} = 875 \text{ kg} / 32 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \cong 27,344 \text{ kmol},$$

y que en base a la relación 1:1 entre mezcla GN/vapor y oxígeno representan la cantidad máxima y mínima requerida de mezcla de gas natural (mayoritariamente $CH_4(g)$) con vapor de agua. Además, al estar en igual proporción entre ellos, es decir que de 2 moles de mezcla un mol es de $CH_4(g)$ y otro de $H_2O(g)$, se tiene:

$$N_{CH_4,max} = N_{H_2O,max} = \frac{54,344}{2} \text{ kmol} = 26,172 \text{ kmol},$$

$$N_{CH_4,min} = N_{H_2O,min} = \frac{27,344}{2} \text{ kmol} = 13,672 \text{ kmol},$$

que representan límites ideales a los cuales se les debe aplicar el factor de eficiencia asociado al proceso, y que según un informe de la empresa se considera desde un 75%, valor cercano a “la cota inferior observada en Kennecott”.

Otro parámetro a considerar es la relación vapor – gas natural molar a considerar, que se define como:

$$\bar{R}_{vgn} = N_{H_2O} / N_{GN}, \quad (4.7)$$

y que será al menos $\bar{R}_{vgn} = 3$ hasta $\bar{R}_{vgn} = 5,0$, lo que proporciona un margen seguro tanto para el posterior dimensionamiento del sobrecalentador de vapor, como así también para aumentar la posibilidad de que el metano tenga disponible suficiente vapor para reformarse. Si

bien para el análisis de flujo de masa posterior no se considera la reacción 1.2, no obstante, al establecer el valor mínimo de $\bar{R}_{vgn}$ se toma como referencia un valor una unidad mayor que la proporción que se observa en la reacción 1.3 ($\bar{R}_{vgn} = 2$), lo que representa una holgura en caso de presentarse la reacción 1.2 (reacción de desplazamiento de gas de agua).

La composición del gas natural a considerar se presenta en la Tabla 4.3, que junto a la relación vapor – gas natural permiten determinar el flujo de mezcla de gases que se estudia dentro de la tobera.

Tabla 4.3 Composición elemental típica del gas natural [11].

Especie	Identificación	pm_i [kg/kmol]	y_i [mol%]
Metano	C ₁	16,043	91,15
Etano	C ₂	30,070	5,56
Propano	C ₃	44,097	0,16
N-Butano	C ₄	58,124	0,01
Iso-Butano	C ₄	58,124	0,01
Nitrógeno	N ₂	28,013	0,72
Dióxido de Carbono	CO ₂	44,010	2,39

Para determinar el flujo másico de la mezcla gas natural – vapor de agua, se utiliza el siguiente procedimiento, en base a la cantidad requerida en kmoles de CH_4 , sin no primero determinar la fracción molar de cada componente i del GN en la mezcla $y_{i,m}$ de la siguiente manera:

$$y_{i,m} = y_i \frac{1}{(\bar{R}_{vgn} + 1)}, \quad (4.8)$$

que para el vapor representa:

$$y_{H_2O,m} = \frac{\bar{R}_{vgn}}{(\bar{R}_{vgn} + 1)}. \quad (4.9)$$

Con las fracciones molares en la mezcla de cada gas ya es posible determinar, en base a los coeficientes de BWR correspondientes de cada especie, los coeficientes para la ecuación de

estado de BWR de la mezcla, utilizando las relaciones 3.20 – 3.28. El procedimiento es realizado por el módulo *BWR_coef.f90* rescatando los coeficientes de cada gas desde el archivo de texto *BWR_coef.txt* para luego disponer de aquellos de la mezcla en un arreglo para su utilización. Los coeficientes utilizados en relación a cada gas se encuentran en la tabla E.3, adjunta en el anexo E.

Dado que se conoce la cantidad máxima y mínima de metano, se puede calcular el flujo total de gases (caso más solicitado y más favorable) utilizando éste parámetro con la fracción molar del metano en la mezcla en función de la relación vapor/GN, que se obtiene con la relación 4.8. Por lo tanto, si:

$$y_{CH_4,mezcla} = \frac{N_{CH_4}}{N_T},$$

entonces:

$$N_T = \frac{N_{CH_4}}{y_{CH_4,mezcla}}. \quad (4.10)$$

Luego, al disponer de la fracción molar en la mezcla de todos los componentes, además del peso molecular de cada uno, es posible determinar el peso molecular de la mezcla pm con la relación 3.28 de tal manera que $i = \text{metano, etano, propano, } n - \text{butano, iso} - \text{butano, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua}$. Con este valor se puede determinar la masa y en efecto el flujo másico $\dot{m}_m$ de la mezcla de gases:

$$\dot{m}_m = \frac{(N_T \cdot pm)}{t_{red}}, \quad (4.11)$$

donde t_{red} es el tiempo de reducción disponible siendo 90 min para el caso más desfavorable y 150 min para el caso más favorable.

Finalmente, para determinar en base a la eficiencia de reducción η_{red} los flujos máximos y mínimos basta dividir los límites ideales de flujo másico por dicha eficiencia.

4.3 Propiedades de transporte

Para determinar la viscosidad de cada una de las especies de la mezcla de gases se utiliza el polinomio NASA [9] para propiedades de transporte en función de la temperatura T en Kelvin, que se define de la siguiente manera:

$$\ln \mu(T) = A \cdot \ln T + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + D, \quad (4.12)$$

siendo A , B , C y D coeficientes que se enlistan para cada especie para un rango de temperaturas de 300 – 1000 K y de 1000 – 5000 K. Los coeficientes utilizados para cada especie se adjuntan en la Tabla E.4 presente en el anexo E. Al despejar la viscosidad de la expresión 4.12, se obtiene:

$$\mu(T) = T^A \exp\left(\frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + D\right), \quad (4.13)$$

obteniéndose la viscosidad en micro-Poise (μP), que ponderado por el factor de conversión 1×10^{-7} se tiene el resultado en kilogramos por metro por segundo ($kg/m \cdot s$).

Teniendo el valor de la viscosidad a una temperatura T especificada de cada uno de los gases se utiliza la siguiente regla para determinar la viscosidad de la mezcla, que requiere calcular la siguiente matriz [12]:

$$\varphi_{i,j} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i(T)}{\mu_j(T)} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{pm_i}{pm_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \left(1 + \frac{pm_i}{pm_j} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.14)$$

con $i = 1, 2, \dots, N$ y $j = 1, 2, \dots, N$, siendo $N = 8$ correspondiente al número de especies de la mezcla de gases. Luego, utilizando éstos valores para computar la siguiente expresión:

$$\mu_m(T) = \left[\frac{\sum_{i=1}^8 y_i \mu_i(T)}{\sum_{j=1}^8 (y_j \varphi_{i,j})} \right] \quad (4.15)$$

se obtiene el resultado en la unidad que tengan los valores ya calculados.

De manera similar, utilizando las expresiones 4.12, 4.13 y 4.15, al reemplazar la viscosidad μ por la conductividad térmica k , se puede obtener la conductividad térmica de la mezcla de gases a la temperatura T considerando los valores obtenidos con la relación 4.14 y utilizando los coeficientes correspondientes para cada gas y en cada rango de temperatura. Los coeficientes mencionados se adjuntan en la Tabla E.5 en el anexo E. El resultado del polinomio NASA al despejar k y calcular se obtiene en micro – Watt por centímetro por Kelvin ($\mu W/cm \cdot K$), que al ponderar por el factor de conversión 1×10^{-4} permite obtener el resultado en Watt por metro por Kelvin ($W/m \cdot K$).

El procedimiento para computar la viscosidad de la mezcla $\mu_m(T)$ y la conductividad térmica $k_m(T)$ se encuentra plasmado en el módulo *cal_proptransp_mezcla.f90* que a su vez rescata los valores de las propiedades de transporte de cada gas desde funciones que se encuentran en el módulo *prop_transp.f90*.

4.4 Discretización del espacio y esquema de resolución

Para lograr resolver el sistema presentando de 4 ecuaciones acopladas, se procede a discretizar el espacio longitudinal en estudio dentro de la tobera, en secciones finitas de ancho Δx , como se muestra en la Figura 4.2. La región a discretizar comprende desde después de la Tee hasta la salida de la tobera, siendo L su longitud igual a 922, 75 [mm] (según el plano en detalle de la tobera, Anexo A.2, 850 mm + 72,75 mm). A la salida de la tobera existe un cambio de diámetro que no viene especificado, por lo que se supone en materia de cálculo que su valor se mantiene constante a lo largo de toda la longitud en estudio.

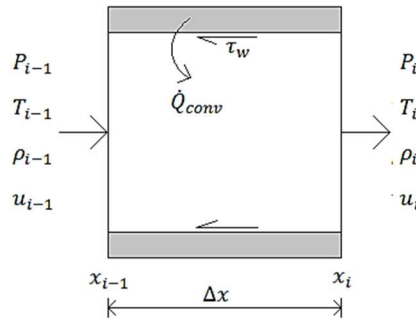


Figura 4.2 Volumen de control finito de sección de tobera, de ancho Δx .

Para poder calcular la derivada de cada una de las variables presentes en las ecuaciones 3.62, 3.70, 3.79 y 3.80, se utilizan diferencias finitas de primer orden explícito. La explicación de esta herramienta numérica se presenta en el anexo G. En términos simples, el método establece que la derivada espacial de una función f puede ser aproximada como:

$$\frac{df}{dx} \cong \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}, \quad (4.16)$$

donde Δx representa el ancho de sección, definido como $\Delta x = L/N$, siendo L el largo total que se desea discretizar y N un entero natural elegible.

Al considerar el problema de que no se debe superar nunca la velocidad de sonido en el flujo, se hace idóneo aplicar para el problema un esquema conocido como *backward* (diferencias regresivas), a diferencia de un esquema centrado (diferencias centradas) o *forward* (diferencias

avanzadas), que implican encontrar y utilizar información sobre la velocidad un paso más adelante del punto en análisis o que se quiere determinar, pudiendo eventualmente encontrarse en ese punto más adelante que la velocidad corresponde a un valor mayor a la del sonido, lo cual generará inmediatamente un error de cálculo, pues el flujo másico que se tenía ya no será el mismo. El esquema *backward* involucra entonces lo siguiente en relación con la derivada espacial de la función f :

$$\frac{df}{dx} \cong \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x}, \quad (4.17)$$

tal que $\Delta x = x_i - x_{i-1}$ y con un error de truncamiento $\mathcal{O}(\Delta x)$.

Al aplicar diferencias regresivas entonces a cada una de las propiedades, se tiene el siguiente desarrollo para la relación 3.62, relación de continuidad⁴:

$$\begin{aligned} & \rightarrow \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{u} \frac{du}{dx} = 0, \\ & \therefore \rightarrow \frac{1}{\rho_\infty} \frac{(\rho_i - \rho_{i-1})}{\Delta x} + \frac{1}{u_\infty} \frac{(u_i - u_{i-1})}{\Delta x} = 0, \\ & u_\infty \rho_i + \rho_\infty u_i = u_\infty \rho_{i-1} + \rho_\infty u_{i-1}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Para la relación 3.70, ecuación de conservación del momento lineal, se tiene:

$$\begin{aligned} & \rightarrow \frac{dP}{dx} + \rho u \frac{du}{dx} + \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} - \rho g \sin \phi = 0, \\ & \therefore \rightarrow \frac{P_i - P_{i-1}}{\Delta x} + \rho_\infty u_\infty \frac{(u_i - u_{i-1})}{\Delta x} + \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} - \rho_\infty g \sin \phi = 0, \\ & P_i + \rho_\infty u_\infty u_i = P_{i-1} + \rho_\infty u_\infty u_{i-1} - \Delta x \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} + \rho_\infty g \Delta x \sin \phi, \end{aligned}$$

y que al restar el ponderado de la relación 4.18 por u_∞ , entrega el siguiente resultado:

$$-(u_\infty^2 \rho_i + \rho_\infty u_\infty u_i = u_\infty^2 \rho_{i-1} + \rho_\infty u_\infty u_{i-1}),$$

⁴ El sub-índice ∞ en cualquier propiedad corresponde al promedio de ella en la sección.

$$P_i - u_{\infty}^2 \rho_i = P_{i-1} - u_{\infty}^2 \rho_{i-1} - \Delta x \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} + \rho_{\infty} g \Delta x \sin \phi. \quad (4.19)$$

Además, se tiene que la fricción de pared τ_w se puede expresar de la siguiente manera, en base a la relación 3.51:

$$\tau_w = \frac{1}{8} f_D \rho_{\infty} u_{\infty}^2 = \frac{1}{2} f_F \rho_{\infty} u_{\infty}^2, \quad (4.20)$$

pudiéndose obtener f_F en base a los parámetros del flujo y geométricos utilizando la relación 3.52 y resolviendo con el método de Newton – Raphson modificado, que usará como primera aproximación el valor obtenido al computar f_F con la relación 3.54. Éste procedimiento se encuentra desarrollado en el módulo *factor_de_friccion.f90* y entrega el factor de fricción f_F en base a los parámetros locales de flujo y dimensiones geométricas. De información disponible se extrae que, para el material de la tobera correspondiente a acero comercial (*Steel pipe*), la rugosidad de la pared es 0,09 mm [13].

Antes de aplicar las diferencias regresivas a la ecuación de energía relación 3.79 es necesario determinar una expresión para el diferencial de la entalpía en función de parámetros (o propiedades) conocidas. Por ello es que se utiliza la relación 3.12 que relaciona la entalpía con el comportamiento P - v - T de la mezcla de gases. Sin embargo, es necesario primero realizar un reemplazo, tal que:

$$v = \frac{1}{\rho}, \quad (4.21)$$

, y que diferencialmente representa:

$$dv = -\frac{1}{\rho^2} d\rho. \quad (4.22)$$

Por lo tanto, al reemplazar en 3.12, se tiene:

$$\begin{aligned} \rightarrow dh &= C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP, \\ \therefore \rightarrow dh &= C_p dT + \left[\frac{1}{\rho} + \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \right] dP, \end{aligned}$$

y que al dividir por dx se obtiene:

$$\frac{dh}{dx} = C_p \frac{dT}{dx} + \left[\frac{1}{\rho} + \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{dx}. \quad (4.23)$$

Ahora, al reemplazar en la relación 3.79, se obtiene:

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{dh}{dx} - \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} &= (\dot{q}_w + \tau_w u) \frac{\mathcal{L}}{\dot{m}} - 2g \sin \phi, \\ \therefore C_p \frac{dT}{dx} + \left[\frac{1}{\rho} + \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{dx} - \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} &= (\dot{q}_w + \tau_w u) \frac{\mathcal{L}}{\dot{m}} - 2g \sin \phi, \\ C_p \frac{dT}{dx} + \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dx} &= (\dot{q}_w + \tau_w u) \frac{\mathcal{L}}{\dot{m}} - 2g \sin \phi. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Aplicando las diferencias finitas regresivas a la relación 4.24⁵:

$$\begin{aligned} C_p(P_\infty, T_\infty, \rho_\infty) \frac{(T_i - T_{i-1})}{\Delta x} + \frac{T_\infty}{\rho_\infty^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \frac{(P_i - P_{i-1})}{\Delta x} &= (\dot{q}_w + \tau_w u_\infty) \frac{\mathcal{L}}{\dot{m}} - 2g \sin \phi, \\ C_p(P_\infty, T_\infty, \rho_\infty) T_i + \frac{T_\infty}{\rho_\infty^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_i &= C_p(P_\infty, T_\infty, \rho_\infty) T_{i-1} + \frac{T_\infty}{\rho_\infty^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_{i-1} + (\dot{q}_w + \tau_w u_\infty) \frac{\Delta x \mathcal{L}}{\dot{m}} \\ &\quad - 2g \Delta x \sin \phi, \end{aligned} \quad (4.25)$$

tal que:

$$\dot{q}_w = h(\bar{T}_p - T_\infty), \quad (4.26)$$

donde h se encuentra en función del número de Nusselt que se obtiene de las relaciones 3.43 y 3.45, y donde la temperatura de pared promedio $\bar{T}_p$ se define como:

$$\bar{T}_p = \frac{(T_p(x_i) + T_p(x_{i-1}))}{2}. \quad (4.27)$$

⁵ La capacidad calorífica C_p corresponde a la del gas real, que depende tanto de la presión, densidad, como así de la temperatura.

Para determinar la temperatura de pared T_p se utiliza la relación 3.40. En ausencia de mayor información del horno, se aplica un criterio ingenieril para suponer la temperatura en la parte exterior del horno, siendo esta $T_e = 473 \text{ K}$ (200°C), y en base a los parámetros de reducción una temperatura interior de $T_i = 1473 \text{ K}$ (1200°C), valores que pueden ser fácilmente reemplazados posteriormente para realizar cálculos más exactos. Por lo tanto, al reemplazar los valores correspondientes a las dimensiones del horno y las temperaturas ya consideradas, se obtiene la siguiente expresión, para la temperatura de pared del horno:

$$T_{p,h}(r) = \frac{\ln(r/1,461)}{\ln(2,019/1,461)} (473 - 1473) + 1473 \text{ (K)}, \quad (4.28)$$

tal que $1,461 \text{ m} \leq r \leq 2,019 \text{ m}$.

En base a la información geométrica y dimensional en el plano general, de la ubicación de la tobera en la pared del horno, y debido a que ésta se encuentra con una inclinación positiva sobre el eje radial desde el centro del horno, es que utilizando nuevamente un criterio ingenieril, se proyecta el trazo radial de pared sobre la longitud de la tobera para asociar una temperatura en x . De la Figura 4.3 (siguiente página) que reúne información geométrica y dimensional de la posición de la tobera, se puede obtener la elevación de la tobera sobre la horizontal correspondiente a:

$$\phi = \beta - \alpha = 21,51^\circ - 11,64^\circ = 9,87^\circ.$$

Luego, la longitud radial desde el origen o hasta donde comienza la tobera sumergida corresponde a:

$$ao = \frac{274}{\sin 11,64^\circ} \cong 1,358 \text{ m},$$

por lo tanto la distancia hasta el interior de la pared:

$$ac = 1,461 - 1,358 = 0,103 \text{ m}$$

quedando entonces un trazo radial de longitud:

$$bc = 0,103 + (2,019 - 1,461) = 0,661 \text{ m}$$

desde la intersección de la tobera hasta la pared exterior.

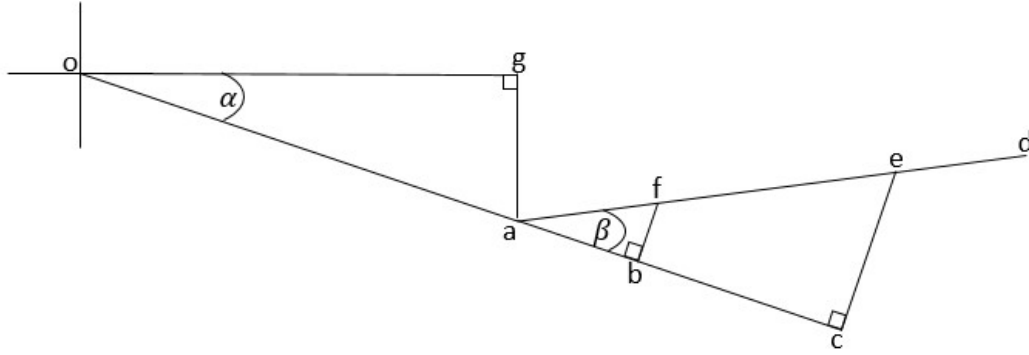


Figura 4.3 Esquema representativo sobre la ubicación de la tobera en el horno. Magnitud valores conocidos: ángulos $\alpha = 11,64^\circ$, $\beta = 21,51^\circ$; segmentos: radio interior $ob = 1,461 \text{ m}$, radio exterior $oc = 2,019 \text{ m}$, profundidad tobera desde centro geométrico del horno $ga = 0,274 \text{ m}$, largo tobera $ad = 0,92275 \text{ m}$.

Al proyectar estos valores sobre la tobera se obtienen los límites para los cuales existe una temperatura de pared del horno radial proyectada sobre la pared de la tobera. Los límites se obtienen como sigue:

$$x_{sup} = 0,92275 - af = 0,92275 - \frac{0,103}{\cos 21,51^\circ} \cong 0,812 \text{ m},$$

$$x_{inf} = 0,92275 - ae = 0,92275 - \frac{0,661}{\cos 21,51^\circ} \cong 0,212 \text{ m}.$$

Se tiene de lo anterior que la conversión de variables corresponde a:

$$r = (0,92275 - x) \cos 21,51^\circ + 1,358 \text{ m}, \quad (4.29)$$

tal que $0,212 \text{ m} \leq x \leq 0,812 \text{ m}$ para estar dentro del rango o valor del radio en la pared del horno. Al reemplazar en la relación 4.28 se obtiene:

$$T_p(x) = \ln \left(\frac{((0,92275 - x) \cos 21,51^\circ + 1,358)}{1,461} \right) \frac{(-1000)}{\ln \left(\frac{2,019}{1,461} \right)} + 1473 \text{ (K)}. \quad (4.30)$$

Sin embargo, dado que parte de la tobera se encuentra en voladizo (fuera de la pared del horno) y otra parte de ella sumergida, se adoptan las siguientes condiciones para calcular finalmente la temperatura de pared en la tobera:

$$T_p(x) = \begin{cases} 0 \text{ m} \leq x \leq 0,212 \text{ m}, & T_p = 473,15 \text{ K}, \\ 0,212 \text{ m} < x < 0,812 \text{ m}, & T_p(x) \text{ K}, \\ 0,812 \text{ m} \leq x \leq 0,92275 \text{ m}, & T_p = 1473,15 \text{ K}. \end{cases} \quad (4.31)$$

Las funciones y condiciones para asignar la temperatura de pared de la tobera se desarrollan en el módulo *funciones.f90*.

Al aplicar a la ecuación de estado diferencial 3.80 las diferencias regresivas se tiene:

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{dP}{dx} &= \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dx} + \frac{dP}{d\rho} \frac{d\rho}{dx}, \\ \therefore \rightarrow \frac{(P_i - P_{i-1})}{\Delta x} &= \frac{dP}{dT} \frac{(T_i - T_{i-1})}{\Delta x} + \frac{dP}{d\rho} \frac{(\rho_i - \rho_{i-1})}{\Delta x}, \\ P_i - \frac{dP}{dT} T_i - \frac{dP}{d\rho} \rho_i &= P_{i-1} - \frac{dP}{dT} T_{i-1} - \frac{dP}{d\rho} \rho_{i-1}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Para el valor promedio de las variables en la sección Δx , éste se calcula de forma simple como:

$$var_{\infty} = \frac{var_i - var_{i-1}}{2}, \quad (4.33)$$

siendo *var* como se evidencia en las relaciones ya presentadas la presión P , la temperatura T , la densidad ρ o la velocidad del flujo u .

Para la resolución de las variables desconocidas se procede a despejar en vez de ocupar un método numérico. El siguiente desarrollo permite determinar la densidad en i en base a propiedades y variables conocidas. Al restar 4.19 a la relación 4.32 se obtiene:

$$\begin{aligned} -\frac{dP}{dT} T_i + \left(u_{\infty}^2 - \frac{dP}{d\rho}\right) \rho_i \\ = -\frac{dP}{dT} T_{i-1} + \left(u_{\infty}^2 - \frac{dP}{d\rho}\right) \rho_{i-1} + \Delta x \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} - \rho_{\infty} g \Delta x \sin \phi. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Luego, al multiplicar 4.25 por $C_p^{-1} \cdot dP/dT$ (por simplicidad de escritura los términos P_∞, T_∞ y ρ_∞ asociados a la capacidad calorífica se evitan) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} T_i + \frac{T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_i \\ = \frac{dP}{dT} T_{i-1} + \frac{T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_{i-1} + (\dot{q}_w + \tau_w u_\infty) \frac{\Delta x \mathcal{L}}{C_p \dot{m}} \frac{dP}{dT} \\ - \frac{2g\Delta x \sin \phi}{C_p} \frac{dP}{dT}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Al sumar 4.34 y 4.35 se tiene:

$$\begin{aligned} \left(u_\infty^2 - \frac{dP}{d\rho} \right) \rho_i + \frac{T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_i \\ = \left(u_\infty^2 - \frac{dP}{d\rho} \right) \rho_{i-1} + \frac{T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_{i-1} \\ + (\dot{q}_w + \tau_w u_\infty) \frac{\Delta x \mathcal{L}}{C_p \dot{m}} \frac{dP}{dT} - \frac{2g\Delta x \sin \phi}{C_p} \frac{dP}{dT} + \Delta x \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} \\ - \rho_\infty g \Delta x \sin \phi. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Al multiplicar 4.19 por $T_\infty C_p^{-1} \rho_\infty^{-2} \cdot dP/dT \cdot (\partial \rho / \partial T)_P$ se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_i - \frac{u_\infty^2 T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \rho_i \\ = \frac{T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P P_{i-1} - \frac{u_\infty^2 T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \rho_{i-1} \\ - \frac{T_\infty}{C_p \rho_\infty^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \Delta x \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} + \frac{T_\infty g \Delta x \sin \phi}{C_p \rho_\infty} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Finalmente, restando 4.37 a 4.36 se puede obtener una expresión para la densidad en i en base a parámetros conocidos. Dicha expresión se escribe como:

$$\begin{aligned}
& \left(u_{\infty}^2 - \frac{dP}{d\rho} \right) \rho_i + \frac{u_{\infty}^2 T_{\infty}}{C_p \rho_{\infty}^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \rho_i \\
& = \left(u_{\infty}^2 - \frac{dP}{d\rho} \right) \rho_{i-1} + \frac{u_{\infty}^2 T_{\infty}}{C_p \rho_{\infty}^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \rho_{i-1} \\
& + (\dot{q}_w + \tau_w u_{\infty}) \frac{\Delta x \mathcal{L}}{C_p \dot{m}} \frac{dP}{dT} - \frac{2g \Delta x \sin \phi}{C_p} \frac{dP}{dT} + \Delta x \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} \\
& + \frac{T_{\infty}}{C_p \rho_{\infty}^2} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \Delta x \tau_w \frac{\mathcal{L}}{A} - \frac{T_{\infty} g \Delta x \sin \phi}{C_p \rho_{\infty}} \frac{dP}{dT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \\
& - \rho_{\infty} g \Delta x \sin \phi.
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Basta despejar la densidad ρ_i para obtener su valor y computar con el resto de parámetros conocidos. Para obtener la presión P_i se utiliza la relación 4.19 en base a la densidad ρ_i ya obtenida. Para la temperatura T_i se despeja ésta de la relación 4.25 utilizando ésta vez la presión P_i calculada. Finalmente, la velocidad u_i puede ser obtenida utilizando la densidad ρ_i en la relación 4.18.

Cabe advertir, que para cada valor $i = 1, 2, \dots, N$ en x_i se comienza suponiendo que las propiedades promedio P_{∞} , T_{∞} , ρ_{∞} y u_{∞} en la sección corresponden a aquellos valores en x_{i-1} , por lo que al obtenida la solución en x_i , se deben volver a calcular todas las propiedades promedio y posteriormente volver a calcular la solución en x_i . Este procedimiento iterativo se repite para cada valor de i hasta que la solución en x_i converja a un valor, es decir, que la presión, la temperatura, la densidad y la velocidad dejen de cambiar. La ejecución de los procedimientos mencionados se encuentra implementada en el programa general denominado *tobera_subsonica_pout.f90*, que permite calcular la presión de inyección para sostener un determinado flujo másico, a una temperatura inicial especificada, con una relación vapor – gas natural determinada, existiendo la solución dentro de un rango establecido y estudiado. Dicho rango se desarrolla en el siguiente apartado *Condiciones de contorno*.

Para determinar los coeficientes diferenciales presentes en éstas expresiones, que guardan directa relación con el comportamiento $P - v - T$ descrito por la ecuación de BWR, se utiliza el software computacional Matlab debido a la complejidad que presenta la expresión en la dependencia con la temperatura T y la densidad ρ de manera implícita. El desarrollo de las

expresiones se presenta una a una en el anexo H, en beneficio de la continuidad del presente análisis debido a su extensión y complejidad. En términos de programación, éstas se trabajan en el módulo *funciones.f90* para sí poder calcular valores con cada una de ellas. Cabe advertir que para la capacidad calorífica a presión cero se utiliza el polinomio NASA de la relación 4.1 correspondiente a cada gas, cuya información se encuentra desarrollada en el módulo *prop_termo.f90*.

Dependiendo de la temperatura de la mezcla T_m y presión parcial del vapor de agua P_{H_2O} , es que se debe considerar una forma de determinar la temperatura de saturación para poder comparar y establecer que los valores obtenidos son correctos, pues la formulación no establece que existan cambios de fase de los gases, siendo el vapor de agua el que corre el mayor peligro de condensarse. Para calcular la presión parcial se utiliza simplemente la ecuación de estado de BWR para el vapor de agua (relación 3.2) y la información dentro de la tobera para computar dicho valor, siendo la temperatura del vapor de agua la misma que la del resto de los gases, y pudiéndose calcular su densidad como:

$$\rho_{H_2O} = pm_{H_2O} \left(y_{H_2O} \frac{\rho_\infty}{pm} \right). \quad (4.39)$$

Para poder saber si el vapor de agua se encuentra condensando es necesario determinar la temperatura de saturación a la presión parcial del vapor para así poder comparar con la temperatura de la mezcla. La teoría plantea que para que no condense el vapor se debe encontrar a una temperatura superior o igual a la temperatura de saturación, que se encuentra en función de la presión. La siguiente correlación para el vapor de agua, vincula la presión de saturación P_{sat} en función de la temperatura de saturación T_{sat} [14]:

$$\ln \left(\frac{P_{sat}}{P_c} \right) = \frac{T_c}{T_{sat}} [c_1 \gamma + c_2 \gamma^{1,5} + c_3 \gamma^3 + c_4 \gamma^{3,5} + c_5 \gamma^4 + c_6 \gamma^{7,5}], \quad (4.40)$$

tal que $\gamma = 1 - (T_{sat}/T_c)$, $T_c = 647,096 \text{ K}$ y $P_c = 22,064 \text{ MPa}$, con:

$$\begin{aligned} c_1 &= -7,85951783, & c_4 &= 22,6807411, \\ c_2 &= 1,84408259, & c_5 &= -15,9618719, \\ c_3 &= -11,7866497, & c_6 &= 1,80122502. \end{aligned}$$

Sin embargo, la temperatura de saturación aparece de manera implícita, pero se dispone de la presión de saturación (en efecto, la presión parcial del vapor), por lo que para determinarla se utilizará el método de Newton – Raphson modificado para calcular el valor. Como primera aproximación se utilizará la temperatura de la mezcla, y en caso de no converger otro valor tentativo. Éste procedimiento se encuentra desarrollado en el módulo *temperatura_saturacion.f90*.

4.5 Condiciones de contorno e iniciales

La presión a la salida de la tobera se encuentra determinada por la presión hidrostática que ejerce el baño de cobre líquido sobre este punto (tobera sumergida 0,424 m, anexo A.1). Considerando que el cobre líquido se encuentra a una temperatura promedio de 1473 K (1200 °C) en base a la información operacional, se debe tomar la densidad a dicha temperatura. Sin embargo, ante la no disponibilidad de ese dato en la literatura, es que se utiliza la densidad a 1450 K a 1 atm de presión [15]. Por lo tanto, la presión de salida de la tobera será:

$$P_{out} = P_{atm} + \rho_{Cu(l)}gh,$$

$$P_{out} = 100237 + 7,921 \frac{kg}{m^3} 9,81 \frac{m}{s^2} 0,424 m,$$

$$P_{out} = 133184 Pa,$$

donde se ha utilizado el valor de la presión atmosférica en Antofagasta para el cálculo, y h la altura hidrostática de cobre sobre la tobera.

Para establecer las condiciones iniciales de presión, se fija un rango donde tentativamente se sabe que debiese encontrarse la solución que permite sostener un determinado flujo de mezcla de gases $\dot{m}$ dentro de la tobera, de tal manera que la presión en la salida sea 133184 Pa. El rango a disponer entonces se encuentra entre 133,184 – 15000 kPa, siendo el límite superior un valor razonable para condiciones extremas de operación. Las condiciones de temperatura se dan como dato, siendo el rango de estudio entre 400 – 600 K (127 – 327 °C). El procedimiento iterativo para encontrar la presión de inyección P_o solución para un flujo másico especificado $\dot{m}$ considerando una relación vapor – gas natural y bajo condiciones de temperatura T_o , puede ser expresado de la siguiente manera:

$$P_o = P_a + \frac{P_b - P_a}{2}, \quad (4.41)$$

siendo $P_a = 133,184 kPa$ y $P_b = 15000 kPa$, de manera que si

- i) $Ma_{i \leq N} > 1$ entonces $P_a = P_o$ y se vuelve a iterar,
- ii) $Ma_{i=N} \leq 1$ y $P_{i=N} > P_{out}$ entonces $P_b = P_o$ y se vuelve a iterar,

- iii) $Ma_{i=N} \leq 1$ y $P_{i=N} < P_{out}$ entonces $P_a = P_o$ y se vuelve a itererar,
iv) $Ma_{i=N} \leq 1$ y $P_{i=N} = P_{out}$ entonces P_o corresponde a la solución.

El procedimiento puede no encontrar la solución puesto que no existe en el rango de presión ni bajo las condiciones impuestas.

Con la presión y la temperatura se puede determinar la densidad ocupando la ecuación de BWR de la mezcla, sin no antes advertir que ésta variable se encuentra de manera implícita en la expresión para $P(T, \rho)$, por lo que se utilizará nuevamente el método de Newton – Raphson modificado para encontrar su solución, procedimiento que se encuentra desarrollado en el módulo *densidad_o.f90*. Como aproximación inicial, valor necesario para inicial la iteración del método, se utiliza la densidad obtenida con la ecuación de estado de gas ideal, que se expresa como:

$$PV = NR_u T = mRT, \quad (4.42)$$

lo que al despejar la densidad entrega:

$$\rho = P/RT. \quad (4.43)$$

Obtenida la densidad es posible calcular la velocidad promedio del flujo en base a los parámetros geométricos y el flujo másico establecido. No obstante, la presión utilizada debe ser corregida debido a la pérdida de presión por la tee y luego por la contracción repentina al entrar al canal de la tobera desde la tee. Para la tee se selecciona de la literatura presente en la bibliografía un valor de 1,4 para el coeficiente de pérdida asociado, pudiéndose luego calcular la pérdida de presión utilizando la relación 3.56 y utilizando la velocidad promedio en la entrada de la tee (según su diámetro de entrada). Luego de corregida la presión, se deben volver a calcular todas las propiedades derivadas como la densidad y la velocidad, a excepción de la temperatura que se considera no cambia al pasar por la tee. Con éstas nuevas condiciones se debe volver a corregir la presión por la contracción repentina, pudiéndose calcular el coeficiente de pérdida como:

$$K = 0,42 \left(1 - \frac{d^2}{D^2} \right), \quad (4.44)$$

siendo d el diámetro menor y D el diámetro mayor. Obtenido éste valor, es posible calcular la pérdida con la relación 3.56 utilizando la velocidad en la entrada del canal de la tobera según la literatura consultada, como si en efecto éste pasara a la presión y densidad ya conocidas. Finalmente, con el valor corregido de la presión, se calcula nuevamente la densidad a la misma temperatura, y con la densidad finalmente la velocidad en función de los parámetros geométricos de la tobera, con lo que se obtienen las condiciones iniciales a la entrada de la longitud de tobera discretizada.

En base a lo expuesto en éste capítulo, se desarrolla un programa general denominado *tobera_subsonica_pout.f90* que incluye todas las acciones que no se encuentran especificadas en los diferentes módulos ya nombrados (*prop_termo.f90*, *densidad_o.f90*, *cal_proptransp_mezcla.f90*, *factor_de_friccion.f90*, *BWR_coef.f90*, *funciones.f90* y *temperatura_saturacion.f90*) y que se vale a la vez de cada uno de ellos para encontrar la solución. El programa entonces, para computar una posible solución, requiere de un flujo másico preestablecido, la temperatura de inyección de la mezcla y la relación vapor – gas natural en base molar para comenzar.

5 Resultados y discusión

En base a las reacciones consideradas tanto para el reformado de gas natural como para la reducción del cobre, se establecieron los límites de flujo másico necesarios para llevar a cabo el proceso bajo requerimientos operativos. Además, se tiene en cuenta una eficiencia que permite evaluar en términos simples condiciones de variabilidad macro sobre el flujo de gases mezcla necesario. Si bien la instalación se encuentra limitada a dos toberas, se considera la posibilidad de tener 3 y 4 toberas hipotéticamente. En base a estas consideraciones se genera una tabla de flujos mínimos y máximos requeridos a eficiencias de 75%, 85%, 95% y 100%, para cada esquema de toberas y considerando valores para la relación vapor – gas natural de 3,0 a 5,0 en incrementos de 0,5. Dicha información se presenta en la Tabla E.6 adjunta en el anexo E, además de la composición molar de la mezcla de gases para los valores establecidos de la relación vapor – gas natural, en la Tabla E.7.

Realizando una simulación con un paso espacial de $9,2275E - 04$ m ($N=1000$ divisiones) que establece condiciones iniciales un flujo másico de 954 kg/hr, una temperatura inicial de 500 K y $\bar{R}_{vgn} = 5,0$, se obtiene como resultado una presión de inyección de 269531 Pa, alcanzándose a la salida de la tobera prácticamente la condición sónica ($Ma = 0,99856$). En la Figura 5.1 (siguiente página) se presenta el comportamiento para la presión, la temperatura, la densidad y la velocidad del flujo a lo largo de toda la dimensión espacial en estudio dentro de la tobera.

La presión solución corresponde al valor antes de ser corregido por las pérdidas menores que se generan por accesorios. Por lo tanto, la presión en el punto inmediatamente después de la tee donde comienza el espacio en análisis, es el que corresponde a la posición cero mostrada en la Figura 5.1 para la presión.

Al observar el diagrama se puede contrastar el comportamiento esperado para flujo compresible con fricción de pared y para flujo compresible con transferencia de calor en términos globales, pues no se pueden aislar los efectos. De los efectos friccionales sobre las propiedades de interés del flujo presentes en la Tabla 3.1 se tiene que la temperatura debiese disminuir, sin embargo los resultados muestran que en general aumenta, lo que es evidente

debido al calentamiento de los gases producto de la transferencia de calor con la pared. El comportamiento del resto de las propiedades coincide.

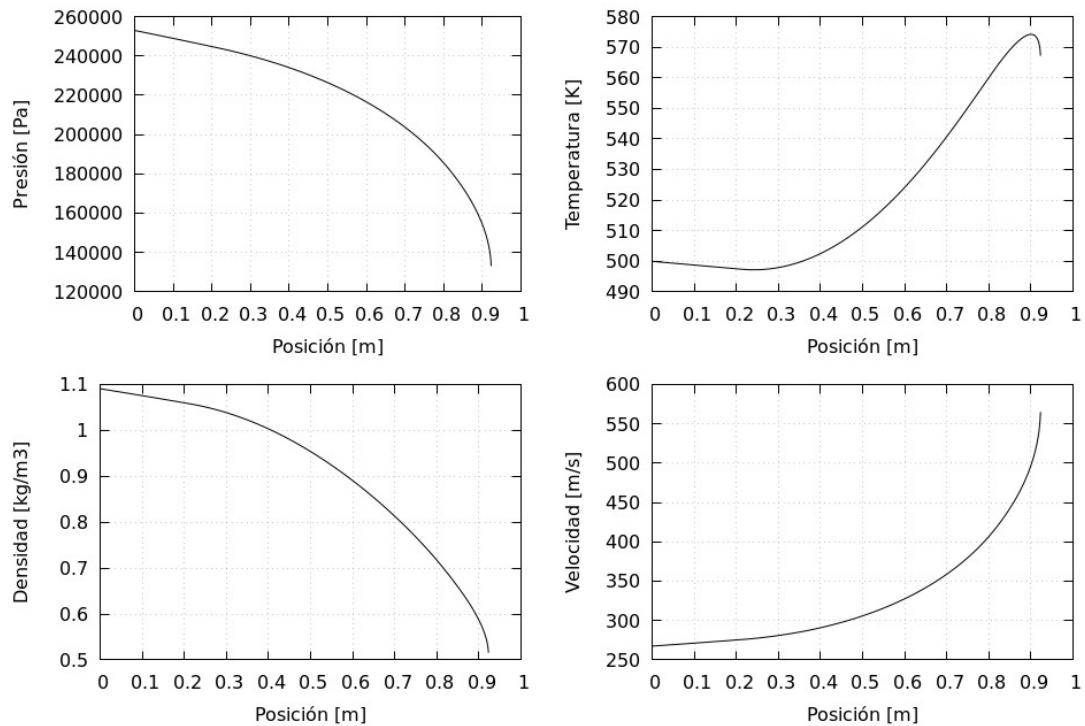


Figura 5.1 Variación de la presión, temperatura, densidad y velocidad en función de la posición dentro de la tobera.

La evidencia más clara sobre el comportamiento compresible de los gases es la transformación de las condiciones de alta presión a la entrada en gran velocidad a la salida, existiendo un detrimento de la primera debido a esta conversión de energía (si se quiere ver la presión como energía por unidad de volumen) en velocidad y además debido a la fricción de pared. De lo anterior, se tiene en coherencia con éste comportamiento, una expansión de los gases lo que se observa en la disminución de la densidad.

Sobre los efectos del calentamiento se observa que el comportamiento de las propiedades coincide con lo esperado presente en la Tabla 3.2. En efecto, debido a la transferencia de calor por convección en la pared de la tobera en los distintos puntos se puede observar, dada la condición inicial, un leve enfriamiento hasta los 0,25 m para luego calentarse hasta llegar a un valor cercano a los 575 K a los 0,90 m y luego disminuir hasta los 567 K a la salida de la tobera.

La disminución de la temperatura casi a la salida de la tobera es característico del flujo compresible con transferencia de calor cuando la velocidad del flujo se acerca a la barrera sónica, donde en la simulación presentada se logra llevar el Mach a casi la unidad (según el valor final 0,99856 Ma) a la salida de la tobera. En base a la teoría se espera que a un valor del Mach cercano a $Ma \cong 1/\kappa^{1/2}$ se produzca este detrimento. En la Figura 5.2 se puede observar la variación de la razón de calor específico κ , donde su promedio con tres cifras significativas corresponde a 1,221.

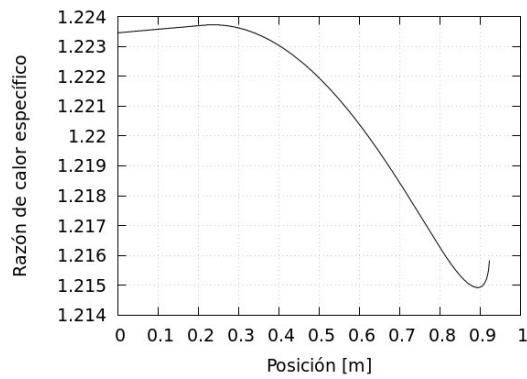


Figura 5.2 Variación de la razón de calor específico en función de la posición.

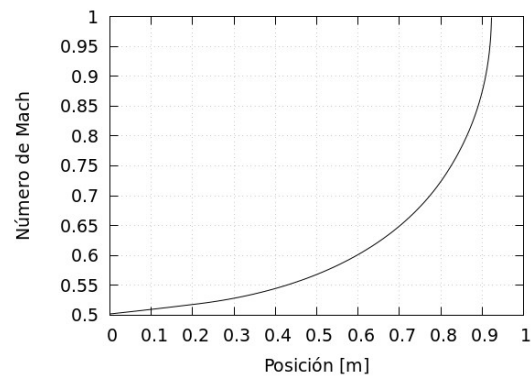


Figura 5.3 Variación del número de Mach en función de la posición.

Su variación se debe a que el C_p y C_v dependen de la ecuación de estado utilizada, en base a la temperatura, la densidad y/o la presión, variables que sufren gran variación a lo largo de la tobera. Por lo tanto, al calcular el valor del Mach en base al valor promedio de la razón de capacidad calorífica, se tiene:

$$Ma = 1/1,221^{1/2} \cong 0,90,$$

con lo que al cruzar la información de éste valor con la información de la Figura 5.3 que muestra el valor del Mach en función de la posición, se puede observar que la posición para dicho valor de Mach corresponde a 0,91 m aproximadamente. Contrastando ésta posición con el comportamiento de la temperatura en la Figura 5.1, se verifica que desde ese punto comienza a disminuir la temperatura.

Para verificar la independencia del método utilizado sobre el ancho de malla, es decir que la solución sea independiente de la grilla de puntos utilizada, se utilizó la herramienta numérica de la extrapolación de Richardson (anexo G) para calcular el orden de convergencia observado. En la Tabla 5.1 se presenta un resumen con la información necesaria para calcular el orden de convergencia observado.

Tabla 5.1 Resumen de valores para computar el orden de convergencia observado.

Simulación	N	h [m]	P _o [Pa]
f_1	10000	9,2275E-05	248147
f_2	2000	4,6138E-04	248090
f_3	400	2,3069E-03	247814

Se utiliza una razón de refinamiento de la grilla $r = 5$. Por lo tanto, el orden de convergencia observado [18] resulta:

$$p = \frac{\log\left(\frac{(f_3 - f_2)}{(f_2 - f_1)}\right)}{\log r} = \frac{\log\left(\frac{(247814 - 248090)}{(248090 - 248147)}\right)}{\log 5} \cong 0,98,$$

lo que corresponde a un valor muy cercano a la unidad, lo cual concuerda con el orden de convergencia del método de diferencias finitas regresivas que posee un error de truncamiento de orden 1. En base a ésta información, se utiliza para las simulaciones posteriores un refinamiento de malla igual a $9,2275E - 04$ [m], lo que representa 1000 divisiones del espacio en estudio. Su elección reside en que requiere poco esfuerzo computacional y permite conservar en base a los datos punto a punto, una variación no mayor a la unidad sobre la velocidad entre grillas de la malla, requisito para poder calcular la fricción de pared en base a la teoría de flujo incompresible.

En base a la información proporcionada se establece que el caso más desfavorable para el proceso tiene una eficiencia de reducción de 75%. En la Tabla 5.2 (siguiente página) se presenta la presión de entrada para los flujos máximos de reducción (entre paréntesis) para una temperatura inicial de 400 K, 500 K y 600 K. Las casillas sin información (-) representan condiciones en las que no existe solución para las condiciones de contorno establecidas.

Tabla 5.2 Presiones de inyección para flujo máximo con eficiencia de reducción de 75%.

Presión de inyección [Pa] (temperatura inyección 400 K)			
$\bar{R}_{vgn} \backslash \#$ de toberas	2	3	4
3	248020 (915 kg/hr)	182998 (610 kg/hr)	160977 (458 kg/hr)
3,5	- (1030 kg/hr)	196505 (686 kg/hr)	168354 (515 kg/hr)
4	- (1145 kg/hr)	211935 (763 kg/hr)	176679 (572 kg/hr)
4,5	- (1260 kg/hr)	229058 (840 kg/hr)	186143 (630 kg/hr)
5	- (1375 kg/hr)	247513 (916 kg/hr)	196422 (687 kg/hr)

Tabla 5.2 Presiones de inyección para flujo máximo con eficiencia de reducción de 75%. (continuación)

Presión de inyección [Pa] (temperatura inyección 500 K)			
$\bar{R}_{vgn} \backslash \#$ de toberas	2	3	4
3	259037 (915 kg/hr)	186589 (610 kg/hr)	162772 (458 kg/hr)
3,5	- (1030 kg/hr)	201418 (686 kg/hr)	170705 (515 kg/hr)
4	- (1145 kg/hr)	218529 (763 kg/hr)	179715 (572 kg/hr)
4,5	- (1260 kg/hr)	237684 (840 kg/hr)	190034 (630 kg/hr)
5	- (1375 kg/hr)	258462 (916 kg/hr)	201331 (687 kg/hr)

Tabla 5.2 Presiones de inyección para flujo máximo con eficiencia de reducción de 75%. (conclusión)

Presión de inyección [Pa] (temperatura inyección 600 K)			
$\bar{R}_{vgn} \backslash \#$ de toberas	2	3	4
3	- (915 kg/hr)	189309 (610 kg/hr)	164116 (458 kg/hr)
3,5	- (1030 kg/hr)	205268 (686 kg/hr)	172439 (515 kg/hr)
4	- (1145 kg/hr)	223932 (763 kg/hr)	181960 (572 kg/hr)
4,5	- (1260 kg/hr)	245079 (840 kg/hr)	192963 (630 kg/hr)
5	- (1375 kg/hr)	- (916 kg/hr)	205132 (687 kg/hr)

Al examinar los resultados se advierte que las condiciones estructurales actuales no permiten inyectar la mezcla necesaria por tan solo 2 toberas para el proceso de reducción del cobre. Sin embargo, al agregar una tercera es posible suministrar la mezcla requerida a excepción de condiciones de temperatura y relación vapor – gas natural altos (temperatura inyección 600 K, $\bar{R}_{vgn} = 5$), que no representa gran problema si se quiere abaratar costos en términos de temperatura de inyección. Con una cuarta tobera disponible se logra suministrar la mezcla de

gases dentro de todo el rango de estudio de temperatura y relación vapor - gas natural. Al ir aumentando el flujo másico de gases se observa que la presión aumenta, lo que es conducente puesto que al aumentar la presión la densidad aumenta, lo que en efecto significa que la masa de gases por metro cúbico aumenta. Sin embargo, existe un punto (condición de gasto másico) en el cual la tobera en sus condiciones estructurales y debido a la presión de salida como condición de contorno, no es capaz de sostener un flujo subsónico produciéndose que se alcance la velocidad del sonido dentro de la tobera. Se podría determinar la presión de inyección de ese flujo másico, tal que se llevase la condición sónica a la salida de la tobera, teniéndose que aumentar la presión a la entrada, pero a expensas de que la presión en la salida fuese mayor a la presión requerida en ese punto. Esta diferencia de presión no es posible puesto que se ajustaría por sí mismo río arriba, viéndose disminuida.

Para verificar que la suposición de flujo turbulento es correcta, se tienen dos casos de flujo másico que corresponden a las condiciones extremas a las que podría funcionar la tobera dentro del rango estudiado. Estos corresponden al menor flujo requerido con una temperatura de inyección de 400 K y luego a 600 K, y por otra parte al flujo máximo admisible a 400 K y a 600 K. Dichos flujos corresponden a 108 kg/hr para ambas temperaturas mencionadas, que viene dado por el requerimiento de flujo másico para una eficiencia de reducción de 100% con 4 toberas (Tabla E.6, anexo E), y los otros dos se obtienen al realizar simulaciones en base a la temperatura de inyección de 400 y 600 K hasta estrangular el flujo (llevar la barrera sónica a la salida de la tobera) obteniéndose un flujo de 1012 kg/hr y 914 kg/hr, correspondientemente. El registro del número de Reynolds a lo largo de la tobera se presenta en la Figura 5.4 (siguiente página), donde se observa que el Reynolds para los casos señalados se encuentra por sobre los 4000, límite que se establece para considerar un flujo en tuberías como turbulento.

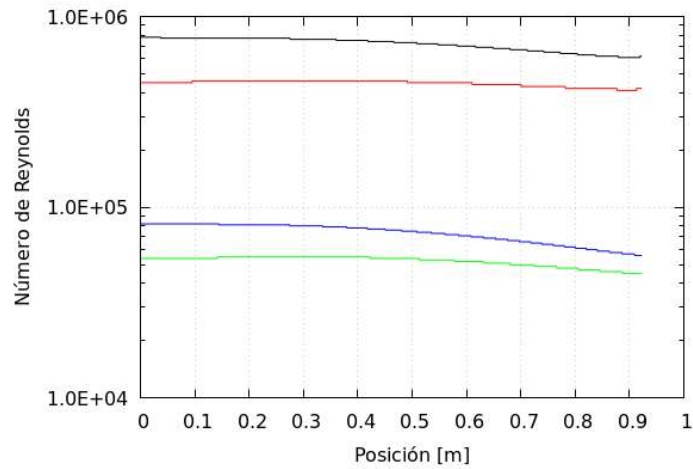


Figura 5.4 Variación del número de Reynolds a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).

Bajo estas mismas condiciones de flujo se presenta también en la Figura 5.5 la variación del número de Prandtl, donde se puede observar que su valor se encuentra entre 1 y 1,11 lo que es característico para gases.

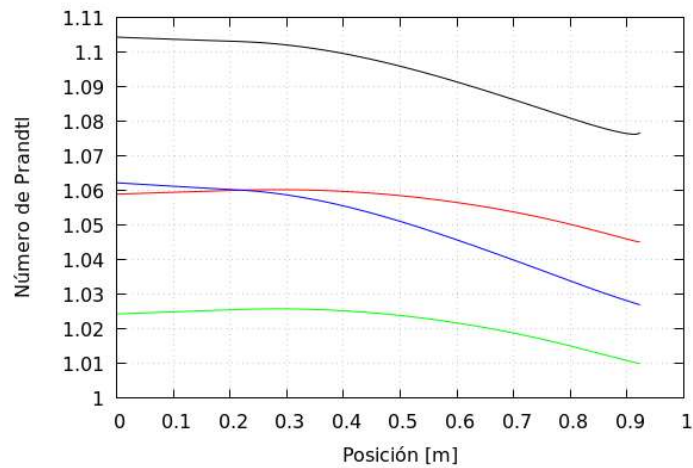


Figura 5.5 Variación del número de Prandtl a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).

Al contrastar la información del número de Reynolds, el número de Prandtl y la rugosidad relativa de la tobera ($\varepsilon/D_h = 0,09 \text{ mm}/34 \text{ mm} = 0,002647$), se establece que la utilización de la correlación del número de Nusselt (relación 3.45) empleada es idónea dado que los valores se encuentran dentro del rango de aplicación de la correlación ($0,5 < Pr < 10$, $0,002 < \varepsilon/D_h < 0,05$ y $Re > 10^4$).

Para estos mismos casos se registra también el comportamiento del valor del factor de fricción de Darcy (Figura 5.6) y el valor del número de Nusselt (Figura 5.7, siguiente página). Al intersectar un valor aleatorio del número de Reynolds (Figura 5.4) y la rugosidad relativa de la tobera se pueden verificar los valores obtenidos del factor de fricción en el diagrama de Moody.

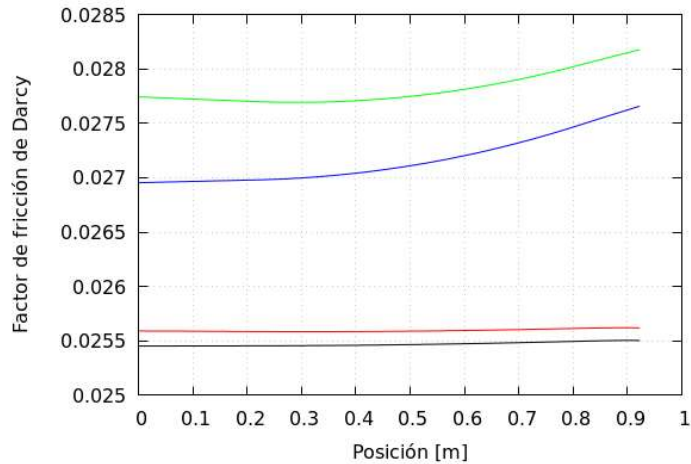


Figura 5.6 Variación factor de fricción de Darcy a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).

En relación al número de Nusselt para los casos extremos de operación (Figura 5.7, siguiente página) se logra establecer que de acuerdo a los valores obtenidos la convección prima sobre la conducción localmente en la superficie a lo largo del flujo al obtenerse valores que van desde un valor cercano a 200 hasta los 2250.

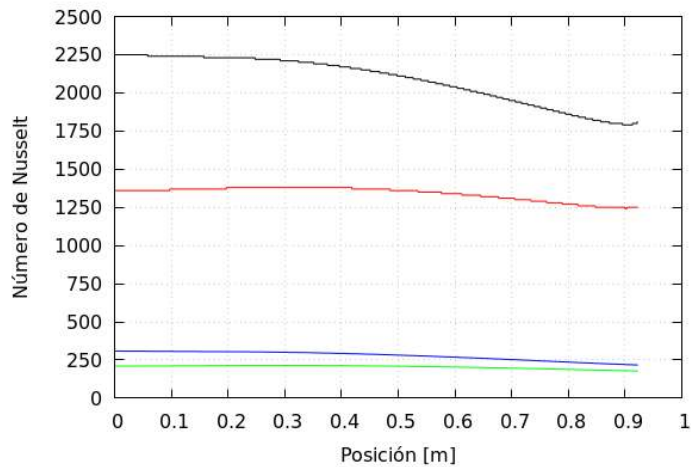


Figura 5.7 Variación factor del número de Nusselt a lo largo de la tobera para los siguientes casos: flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva negra), flujo másico de 914 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva roja), flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 400 K (curva azul), y flujo másico de 108 kg/hr y temperatura de inyección 600 K (curva verde).

Otro factor importante de analizar es que la temperatura de inyección de la mezcla de gases no puede ser menor a 400 K, debido a que la alta presión de inyección establece en efecto una alta presión parcial del vapor de agua, pudiéndose lograr que la temperatura de saturación del vapor de agua se encuentre por sobre la temperatura de la mezcla, lo que en efecto generaría que el vapor condense. La estructura teórica y matemática utilizada para las simulaciones no contempla un cambio de fase, siendo el vapor de agua el que corre el mayor riesgo de condensarse.

En la Figura 5.8 (página siguiente) se puede observar el comportamiento de la temperatura de la mezcla de gases y la temperatura de saturación del vapor de agua a lo largo de la tobera para una presión de inyección de 272939 Pa, flujo másico de 1012 kg/hr y temperatura de inyección de 400 K. Al comienzo se hace evidente que la temperatura de la mezcla (curva negra) se encuentra por sobre y en aumento, pero muy cercana a la temperatura de saturación del vapor de agua (curva roja). Sin embargo, la temperatura de saturación decrece con la posición debido a que en sí la presión total de los gases disminuye (en efecto la presión parcial del vapor) en tanto se produce la aceleración de los gases hasta el final de la tobera.

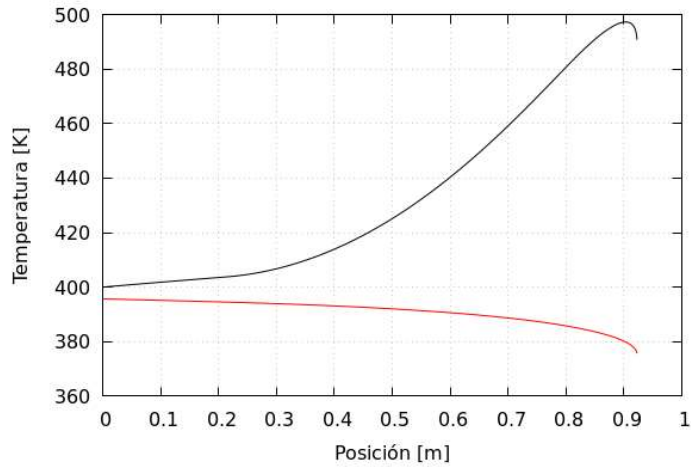


Figura 5.8 Variación de la temperatura en función de la posición para condiciones de alta presión de inyección en la entrada de la tobera. La curva negra corresponde a la temperatura de la mezcla de gases; la curva roja es la temperatura de saturación del vapor de agua según su presión parcial.

Al aumentar el número de toberas se consigue fraccionar el flujo másico requerido y a la vez disminuir la presión de inyección de la mezcla. Un menor flujo másico requerido y repartido, lo que significa aumentar de 2 a 3 o 4 toberas, genera beneficios térmicos dado que permite calentar a mayor temperatura las porciones de fluido dentro de la tobera, manteniéndose la temperatura de pared.

En la Figura 5.9 se puede observar el comportamiento de la temperatura de la mezcla para dos flujos másicos diferentes que se inyectan a la misma temperatura. Se observa que el flujo mayor

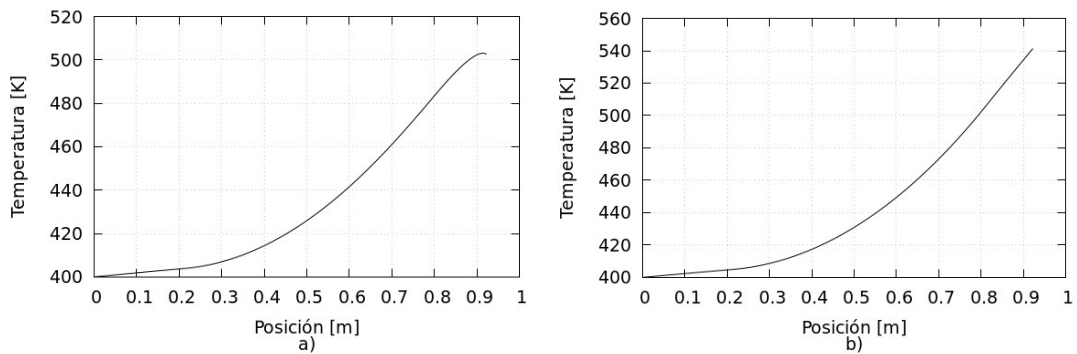


Figura 5.9 Variación de la temperatura en función de la posición, para $\bar{R}_{vgn} = 3$, $T_o = 400 \text{ K}$, tal que:
a) Flujo másico 915 kg/hr para 2 toberas, b) Flujo másico 458 kg/hr para 4 toberas.

(Figura 5.9a) logra alcanzar una temperatura cercana a 500 K a la salida de la tobera, en cambio para un flujo menor (Figura 5.9b) en similares condiciones iniciales de temperatura y relación vapor – gas natural, alcanza una temperatura de 540 K. Lo anterior representa una diferencia aprox. de 40 K, lo que significa un 7,69% de aumento sobre la temperatura de salida para 2 toberas.

La mezcla de gases se supone no reactiva dentro de la tobera. Si se toma el caso más *favorable* en donde la eficiencia de reducción es un 100%, una relación vapor gas – natural $\bar{R}_{vgn} = 3$ y 4 toberas para suministrar, se requiere entonces un gasto másico mínimo de tan solo 108 kg/hr (Tabla E.6, anexo E). Al requerir inyectar este flujo másico a una temperatura de 600 K, se obtiene como solución una presión de inyección de 135029 Pa y una temperatura de salida de 718 K. La variación de las propiedades del flujo puede ser observada en la Figura 5.10.

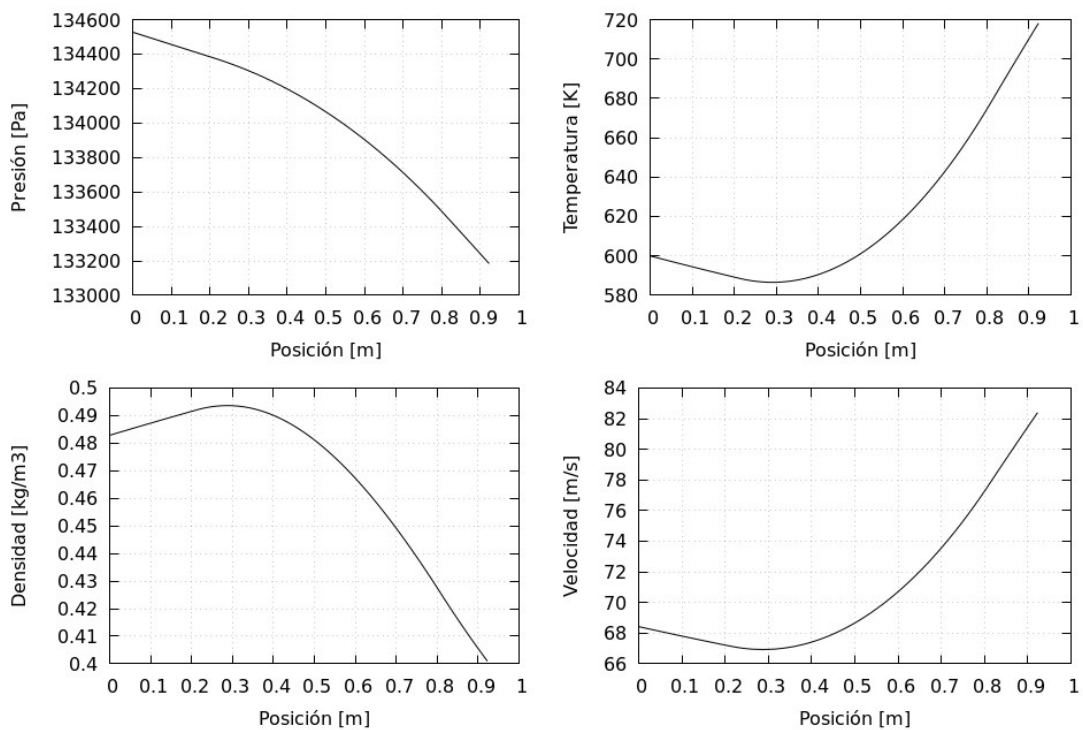


Figura 5.10 Variación de la presión, temperatura, densidad y velocidad en función de la posición para un flujo de 108 kg/hr, presión de inyección de 135029 Pa y temperatura de inyección de 600 K.

Se establece en la literatura que el reformado de gas natural comienza a desarrollarse a temperaturas por encima de los 753 K [16] sobre superficies catalizadoras (ayudan a agilizar las reacciones en términos temporales, disminuyendo el tiempo de residencia para alcanzar el equilibrio químico), por lo que considerar la mezcla no reactiva es idóneo dado que la temperatura a la salida para el caso más favorable y menor flujo requerido se encuentra bajo el valor especificado.

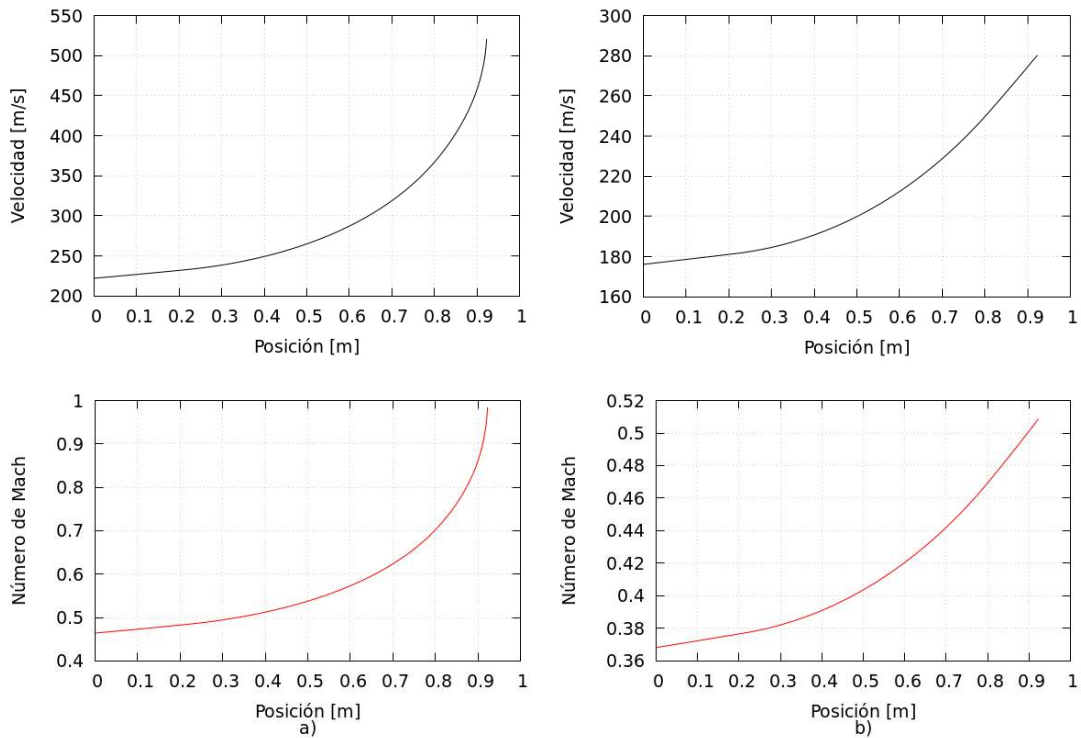


Figura 5.11 Variación de la velocidad y el número de Mach en función de la posición, para $\bar{R}_{vgn} = 4,5$ y $T_o = 400\text{ K}$, tal que: a) Flujo másico 994 kg/hr para 2 toberas, b) Flujo másico 497 kg/hr para 4 toberas.

La velocidad de impacto o la velocidad a la salida de la tobera, es un parámetro importante dado que de ella depende cuán lejos puedan llegar los gases para lograr difundirlos a través del cobre en reducción. Para un alto flujo requerido, se observa que debido a la alta presión de inyección (existiendo las condiciones físicas y estructurales bajo las condiciones de contorno) necesitada para sostener dicho flujo, se logran alcanzar altas velocidades e incluso acercarse a la velocidad del sonido. La Figura 5.11 a representa la variación de la velocidad y el número de

Mach con una presión de inyección de 268201 Pa , en contraste a la Figura 5.11b que representa la variación de la velocidad y el número de Mach con una presión de inyección de 165808 Pa . La velocidad alcanzada a la salida por el requerimiento de mayor flujo y presión (Figura 5.11a) es de 520 m/s , a diferencia de los 280 m/s alcanzados por el requerimiento menor de flujo (Figura 5.11b). Se observa también que la pendiente del número de Mach va en aumento en tanto la velocidad del flujo se acerca a la barrera sónica, que corresponde a la condición de máxima entropía. Los resultados permiten constatar que las condiciones de alta presión y flujo permiten desarrollar mayores velocidades de impacto para la difusión de los gases al interior de horno.

Los aspectos que limitan un adecuado suministro de mezcla de gases para la reducción del cobre en el horno, se asocian entonces a las condiciones estructurales de las toberas, su disponibilidad en término de cantidad de ellas, la condición de contorno de presión a la salida de la tobera y el límite sónico de velocidad que no debe ser alcanzado para evitar la disminución del flujo o ahogamiento.

Finalmente, se puede establecer en base al estudio computacional realizado que existe para cada par de condiciones de temperatura de inyección y relación vapor – gas natural dentro del rango estudiado, un flujo másico de mezcla de gases máximo que cumple las exigencias para el flujo compresible unidimensional, con fricción de pared y transferencia de calor con condiciones de contorno establecidas para el cuál se considera que se encuentra estrangulado por fricción adición de calor. En la Tabla 5.3 (siguiente página) se presentan valores del flujo máximo en base a la temperatura de inyección y la relación vapor – gas natural. Se adjunta además, en la Tabla 5.4 (siguiente página), las presiones de inyección para cada valor de flujo máximo admisible encontrado de cada par de condiciones de temperatura y relación vapor – gas natural.

Tabla 5.3 Flujo máximo admisible en función de la temperatura de inyección y la relación vapor – gas natural.

Tabla de Flujos máximos [kg/hr]					
T_o [K] \ $\bar{R}_{vgn}$	3	3,5	4	4,5	5
400	1006	1008	1010	1011	1012
420	993	995	997	998	999
440	981	983	984	986	987
460	970	971	973	974	975
480	958	961	961	963	963
500	948	951	950	954	954
520	940	942	943	944	945
540	931	933	934	936	936
560	923	925	926	928	929
580	915	917	919	919	921
600	908	910	912	913	914

Tabla 5.4 Presión de inyección para flujos máximos admisibles en función de la temperatura de inyección y la relación vapor – gas natural.

Tabla de presiones de inyección para flujos máximos [Pa]					
T_o [K] \ $\bar{R}_{vgn}$	3	3,5	4	4,5	5
400	272214	272461	272764	272835	272939
420	271467	271726	272039	272116	272225
440	270813	271080	271121	271486	271599
460	270267	270256	270588	270674	270792
480	269264	269839	269596	269976	269806
500	268682	269266	268725	269703	269531
520	268547	268840	268891	268984	269109
540	267976	268272	268322	268720	268542
560	267573	267871	267919	268321	268447
580	267040	267338	267697	267475	267913
600	266693	266990	267350	267438	267562

La disminución en el flujo máximo admisible al aumentar la temperatura guarda relación con que existe una cantidad determinada de calor que al ser agregado llevará las condiciones del

flujo a la barrera sónica, por lo que al aumentar la temperatura y desear sostener el mismo flujo másico, la condición sónica se producirá antes de alcanzar la salida de la tobera. Como consecuencia para mantener un flujo a dicha temperatura y se logre llevar la condición sónica a la salida es necesario estrangular el flujo.

6 Conclusiones

Las curvas obtenidas en función de la posición para la presión, temperatura, densidad y velocidad de la mezcla de gases (Figura 5.1) se asemejan al comportamiento de flujo compresible con fricción de pared y al flujo compresible con transferencia de calor. No existe una teoría unificada que permita determinar las propiedades del flujo de manera analítica que incluya ambos casos para poder validar los resultados, por lo que sería deseable para futuras investigaciones realizar una verificación en términos experimentales que permitan contrastar los resultados. Sin embargo, cabe agregar que la literatura disponible utiliza ampliamente las 4 ecuaciones acopladas utilizadas (ecuación 3.62 de continuidad, ecuación 3.70 de conservación del momento, ecuación 3.79 de conservación de energía y ecuación 3.80 de estado) para describir el comportamiento de flujo compresible, flujo con transferencia de calor, flujo con fricción de pared y la ecuación de estado BWR para gases a alta presión.

Al realizar simulaciones con diferentes anchos de malla se logra establecer la independencia del método de diferencias finitas regresivas sobre la grilla de puntos a utilizar al encontrarse un valor observado de convergencia de 0,98, lo cual se acerca bastante a la unidad que corresponde al orden de truncamiento del método. Lo anterior permite utilizar una grilla menor de puntos que ahorra tiempo computacional de cálculo para encontrar las soluciones.

En tanto al proceso de reducción, se puede decir que las condiciones estructurales actuales, los parámetros de control y contorno del proceso no permiten la inyección del flujo requerido de gases mezcla para realizar la reducción del cobre suministrando tan solo por 2 toberas, en las condiciones más desfavorables en términos de solicitud. Por lo anterior, es que la operación bajo éstas condiciones estaría restringida siendo necesario agregar una 3^{ra} tobera al horno para abarcar el rango de consumo de mezcla de gases requerido en función de la eficiencia de reducción. Al colocar una 4^{ta} tobera se disminuye el rango de consumo al parcializar aún más el flujo requerido para c/u, lográndose abarcar también todo el rango de flujos requeridos.

El flujo fraccionado por las toberas permite aprovechar las condiciones de alta temperatura de la pared del horno para así aumentar la temperatura de él a la salida del ducto. Sin embargo, esto disminuye la velocidad de impacto en la boca de la tobera, pudiendo generar una

disminución en la capacidad que se tiene de difundir la mezcla de gases a lo largo de la sección transversal del horno.

Se encuentra que para el caso de menor flujo (108 kg/hr) y para la temperatura máxima establecida de inyección (600 K) que la suposición de flujo no reactivo dentro de la tobera es adecuado debido a que la mayor temperatura de salida de los gases corresponde a 718 K, valor menor al establecido por la literatura para que comience a desarrollarse el reformado de gas natural con vapor de agua (sobre los 753 K [16]).

Los factores que restringen la inyección de la mezcla gas natural – vapor de agua requerida para reducir el oxígeno disuelto en el cobre, se encuentran asociadas a las dimensiones estructurales de la tobera, su disponibilidad en cantidad para suministrar la mezcla, la altura hidráulica establecida a la salida de la tobera que determina la presión en la salida y la inherente estrangulación por fricción y adición de calor que sufren el flujo másico al alcanzar éste la velocidad del sonido.

En base a todos los puntos analizados anteriormente se logra establecer que existe para cada par de condiciones de temperatura de inyección y relación vapor – gas natural dentro del rango estudiado, un flujo máximo admisible que puede ser inyectado al cual deben ajustarse los flujos másicos que se requieran para la reducción para las diferentes configuraciones (2, 3 o 4 toberas).

Futuras modificaciones del sistema de suministro entonces requerirían agregar una tercera tobera al horno o realizar estudios sobre un diámetro óptimo de tobera para operar con solo 2 toberas en función de los requerimientos operaciones y las limitaciones que presenta el flujo compresible con fricción y transferencia de calor. Complementario a este estudio computacional sobre la inyección de esta mezcla gas natural – vapor al horno de refinación, es vital realizar un análisis económico sobre las implicancias que tienen las acciones a tomar sobre los costos, en base a las modificaciones posibles.

7 Referencias

- [1] RIVEROS, Gabriel. Fundamentos de metalurgia extractiva: Refinación a fuego y Moldeo de ánodos de cobre. [en línea] <https://www.ucursos.cl/ingenieria/2011/1/MI4100/1/material_docente/bajar?id_material=340615> [consulta: 21 de octubre 2016]
- [2] DEVIA P., Manuel. Aspectos teórico – prácticos de la refinación a fuego del cobre. REMETALLICA. (7):16 – 25. Marzo, 1987.
- [3] VOISIN, Leandro, WARCZOK, Andrzej, RIVEROS, Gabriel. Cinética de reducción del cobre mediante gas natural. En: Conamet/Sam – Simposio Materia 2002 (2º, 2002, Chile) Santiago de Chile, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2002.
- [4] ÇENGEL, Yunus A. y BOLES, Michael A. Propiedades de sustancias puras: otras ecuaciones de estado. En su: Termodinámica, 6ª ed. México, McGraw-Hill, 2009. pp.144-145
- [5] Johnson, Robert C. A set of Fortran IV routines used to calculate the mass flow rate of natural gas through nozzles. NASA Technical Memorandum. (X-2240): 36 p. Abril, 1971.
- [6] ATKINS, Peter y DE PAULA, Julio. The First Law: Thermochemistry. En su: Physical Chemistry, 9ª ed., New York, W.H. Freeman and Company, 2010, pp.65-75.
- [7] ROHSENOW, Warren M., HARTNETT, James P., CHO, Young I. Forced Convection, Internal Flow Ducts. En su: Handbook of heat transfer, 3ª ed, USA, McGraw-Hill, 1998. 137 p.
- [8] KEENAN J. H. y NEUMANN E. P. Measurements of Friction in a Pipe for Subsonic and Supersonic Flow of Air. Journal of Applied Mechanics, Vol. 13, Núm. 2, 1946, p. A-91.
- [9] MCBRIDE, Bonnie J., GORDON, Sanford, RENO, Martin A. Coefficients of calculating thermodynamic and transport properties of individual species. NASA Technical Memorandum. (4513): 96 p. Octubre, 1993.
- [10] NIST-JANAF Thermochemical Tables [en línea] < <http://kinetics.nist.gov/janaf/> > [consulta: 14 diciembre 2015]

- [11] SAEZ, Alejandro. Industrial applications of Natural Gas [en línea], Primoz Potocnik, <<http://www.intechopen.com/books/natural-gas/industrial-applications-of-natural-gas>> [consulta: marzo 2016]
- [12] FRANCIS, W. R. Viscosity equations for gas mixtures. Transactions on the Faraday Society. Vol. (54): 1492-1487. Enero, 1958.
- [13] Enggcyclopedia, Absolute Pipe Roughness [en línea] <<http://www.enggcyclopedia.com/2011/09/absolute-roughness/>> [consulta: octubre 2016]
- [14] WAGNER, W. y PRUSS, A. International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revise according to the International Temperature Scale of 1990. J. Phys. Chem Ref. Data. Vol. (22):783-787. Enero, 1993.
- [15] Knowledgedoor, Density Navigator [en línea] <http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/density.html#copper> [consulta: marzo 2016]
- [16] PENG, X. D. Analysis of the thermal efficiency limit of the Steam Methane Reforming Process. Ind. Eng. Chem. Res. Vol (51):16385-16392. Noviembre, 2012.
- [17] GROZDANIĆ, D. K., DJORDJEVIĆ, B. D., TASIĆ, A. Ž. Calculation of some thermodynamic properties of gaseous water by means of BWR equation of state. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol (66):697-700. Agosto, 1988.
- [18] COOPER, Christopher D., BARDHAN, Jaydeep, BARBA, L.A. A biomolecular electrostatics solver using Python, GPUs and boundary elements that can handle solvent – filled cavities and Stern layers. Computer Physics Communications. Vol (185):720-729. November, 2013.

8 Bibliografía

BURDEN, Richard L. y FAIRES, J. Douglas. Numerical Analysis, 9ª ed. Canada, Brooks/Cole, Cengage Learning. 2010. 872 p.

ÇENGEL, Yunus A. y BOLES, Michael A. Termodinámica, 6ª ed. México, McGraw-Hill, 2009. 1008 p.

ÇENGEL, Yunus A y GHAJAR Afshin J. Transferencia de calor y masa, fundamentos y aplicaciones, 4ª ed. México, McGraw-Hill, 2011. 920 p.

SHAMES, Irving H. Mecánica de fluidos. 3ª ed. Colombia, McGraw-Hill, 1995. 825 p.

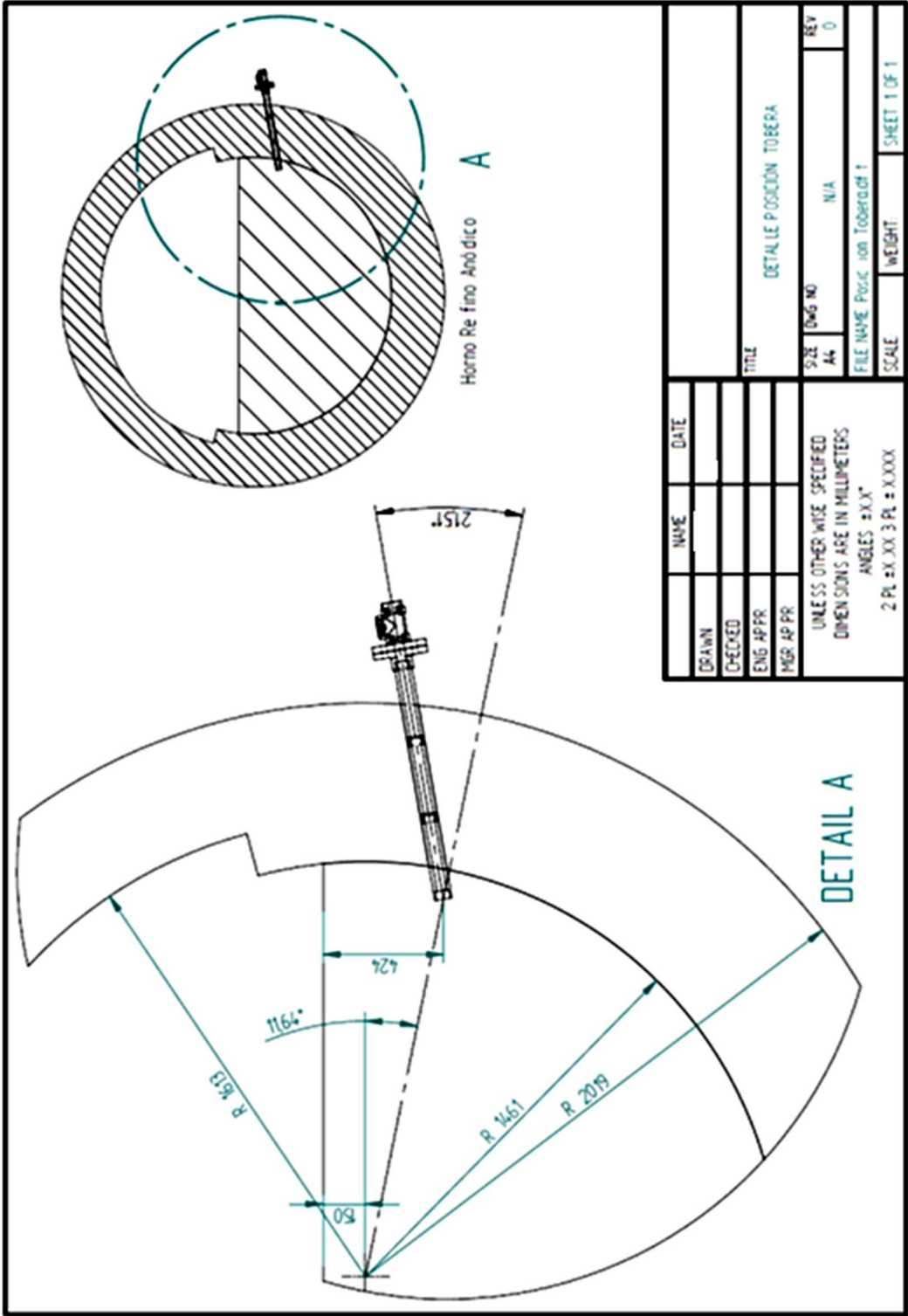
THOMAS, George B. Jr. Cálculo una variable, 12ª ed. México, Pearson Education, 2010, Vol 1.

THOMAS, George B. Jr. Cálculo multivariable, 12ª ed. México, Pearson Education, 2010, Vol. 2.

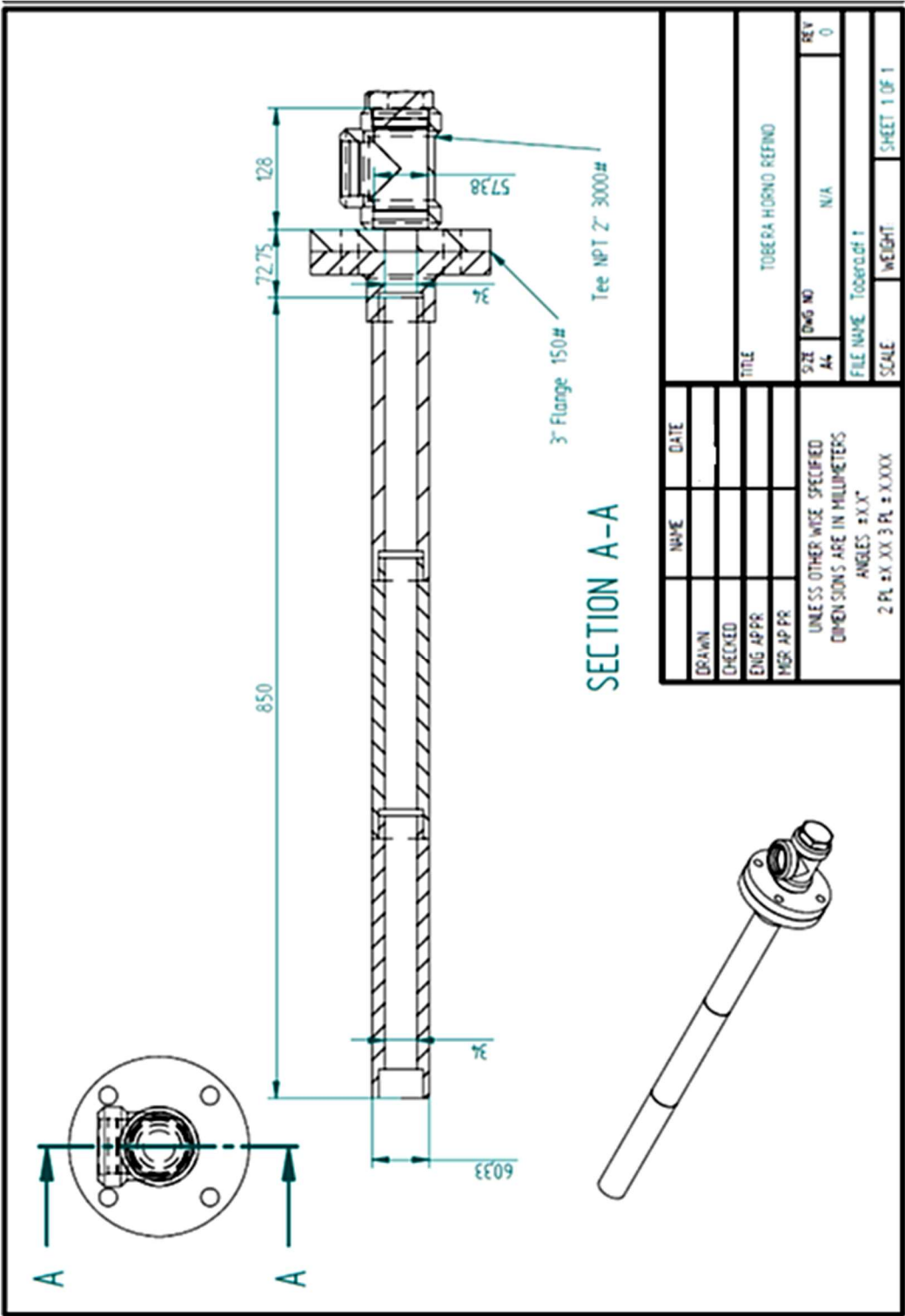
WHITE, Frank M. Fluid Mechanics. 7ª ed. USA, McGraw-Hill, 2010. 862 p.

A. Planos

A.1 Plano general del horno



A.2 Plano en detalle tobera



B. Termodinámica

B.1 Algunos conceptos termodinámicos

Las propiedades termodinámicas caracterizan el estado de un sistema. Dentro de este universo unas se caracterizan por ser intensivas, que corresponden a aquellas que son independientes de la masa del sistema, como la temperatura, la presión y la densidad, y otras por ser extensivas, que son aquellas que dependen del tamaño o extensión del sistema, como por ejemplo el volumen total o la cantidad de movimiento. Una forma usual en la literatura de diferenciar una de la otra (es decir, intensiva o extensiva) es utilizar letras mayúsculas para denotar propiedades extensivas (a excepción de la masa m) y las minúsculas para las intensivas (a excepción de la presión P y la temperatura T).

Dentro de las propiedades a utilizar para el análisis del flujo compresible en la tobera se encuentra la entalpía H , que se expresa de la siguiente manera:

$$H = \hat{U} + PV \quad (kJ) \tag{B.1}$$

o en su forma específica:

$$h = \hat{u} + Pv \quad (kJ/kg), \tag{B.2}$$

y que se define como una propiedad de combinación entre la energía interna $\hat{U}$ y la ponderación de la presión P con el volumen V . La energía interna se relaciona con todas las formas microscópicas de energía presente en el sistema (estructura molecular, grado de actividad molecular, etc.).

Otra propiedad importante que se desprende de la energía interna y la entalpía, corresponde al calor específico a volumen constante y al calor específico a presión constante, respectivamente. El calor específico en términos simples se define como la energía requerida para elevar un grado la temperatura de una unidad de masa de una sustancia.

El calor específico a volumen constante C_v se define como el cambio en la energía interna de una sustancia por cambio unitario de temperatura a volumen constante. En términos diferenciales esto equivale a:

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{B.3})$$

Asimismo, el calor específico a presión constante C_p se define como el cambio en la entalpía de una sustancia por cambio unitario en la temperatura a presión constante, lo que diferencialmente se traduce en:

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{B.4})$$

La unidad común para los calores específicos es $\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ o $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$. Suelen ocuparse también unidades en base molar donde los calores específicos se denotan mediante $\bar{C}_v$ y $\bar{C}_p$, y tienen unidad de $\text{kJ/kmol} \cdot ^\circ\text{C}$ o $\text{kJ/kmol} \cdot \text{K}$.

Para el caso de gases reales el calor específico puede depender de la temperatura, como así de también de la presión y/o el volumen específico. Los calores específicos presentados en éste apartado se denominan calores específicos a presión cero o de gas ideal.

B.2 Relaciones $T ds$

Para un sistema cerrado (una masa fija), la ecuación de conservación de la energía sin cambios de energía cinética y potencial, y que contiene una sustancia simple compresible, puede expresarse para un proceso internamente reversible como:

$$\delta Q_{int rev} - W_{int rev, salida} = dE. \quad (\text{B.5})$$

Pero

$$\delta Q_{int rev} = T dS,$$

$$\delta W_{int\ rev,\ salida} = P\ dV.$$

Por lo tanto:

$$T\ dS = d\hat{U} + P\ dV \quad (kJ), \quad (B.6)$$

o

$$T\ ds = d\hat{u} + P\ dv \quad (kJ/kg). \quad (B.7)$$

Esta ecuación es conocida como la primera ecuación Tds , o de Gibbs. Al observar ésta expresión se verifica que el único tipo de interacción de trabajo que un sistema simple compresible puede involucrar es cuando es sometido a un proceso internamente reversible, lo que representa trabajo de frontera.

La segunda ecuación Tds se obtiene al eliminar $d\hat{u}$ de la ecuación B.7 usando la definición de entalpía ($h = \hat{u} + Pv$):

$$\begin{aligned} \rightarrow dh &= d\hat{u} + Pdv + vdP \\ \rightarrow Tds &= d\hat{u} + Pdv \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \rightarrow dh &= d\hat{u} + Pdv + vdP \\ \rightarrow Tds &= d\hat{u} + Pdv \end{aligned}} \right\} T\ ds = dh - vdP. \quad (B.8)$$

Las ecuaciones B.7 y B.8 permiten relacionar cambios de entropía de un sistema con cambios en otras propiedades, y a diferencia de la expresión de entropía definida por Clausius ($dS = (\delta Q/T)_{int,\ rev}$), éstas son relaciones de propiedades y por consiguiente son independientes respecto al tipo de proceso.

El desarrollo de estas relaciones se obtiene a través de un proceso internamente reversible debido a que el cambio de entropía entre dos estados debe evaluarse a lo largo de una trayectoria reversible. Sin embargo, los resultados obtenidos son válidos tanto para procesos reversibles como irreversibles porque la entropía es una propiedad de estado que es independiente del tipo de proceso que el sistema experimenta. Las ecuaciones B.6 y B.7 corresponden a propiedades que se encuentran por unidad de masa de un sistema simple

compresible cuando experimenta cambios de estado, y son aplicables si el cambio ocurre en un sistema cerrado o abierto.

B.3 Relaciones de Maxwell

Permiten relacionar las derivadas parciales de las propiedades P, v, T y s , de un sistema simple compresible entre sí y se conocen como las relaciones de Maxwell. Ellas se obtienen a partir de las cuatro relaciones de Gibbs. Dos de ellas se desprenden del análisis de la entropía y corresponden a:

$$d\hat{u} = T ds - P dv,$$

$$dh = T ds + v dP.$$

Las otras dos tienen su base en la función de Helmholtz a y la función de Gibbs g , definidas como:

$$a = \hat{u} - Ts, \quad (\text{B.9})$$

$$g = h - Ts. \quad (\text{B.10})$$

Al derivar se obtiene:

$$da = d\hat{u} - T ds - s dT, \quad (\text{B.11})$$

$$dg = dh - T ds - s dT. \quad (\text{B.12})$$

Luego, al reemplazar las dos primeras relaciones de Gibbs correspondientemente se obtiene:

$$da = -s dT - P dv, \quad (\text{B.13})$$

$$dg = -s dT + v dP. \quad (\text{B.14})$$

Al observar éste resultado, se puede concluir que tienen la forma:

$$dz = M dx + N dy \quad (\text{B.15})$$

con:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (\text{B.16})$$

puesto que $\hat{u}$, h , a y g son propiedades y por lo tanto tienen diferenciales exactas. Aplicando la ecuación B.16 a cada una de ellas se obtiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v, \quad (\text{B.17})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P, \quad (\text{B.18})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \quad (\text{B.19})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \quad (\text{B.20})$$

Éstas se denominan relaciones de Maxwell, y su utilización es exclusiva de sistemas simples compresivos, aunque pueden ser extendidas para integrar efectos eléctricos, magnéticos y de otro tipo.

B.4 Relación general para dh y calores específicos C_p y C_v .

En base al postulado de estado, se puede especificar un sistema termodinámico simple compresible con tan solo dos propiedades intensivas independientes. En teoría teniendo éstas dos propiedades mencionadas es posible determinar el resto de propiedades termodinámicas de un sistema, como por ejemplo aquellas que son difíciles de determinar directamente, como la energía interna, la entalpía o la entropía. En el siguiente desarrollo se encuentran las expresiones para el cambio de entalpía, no así para el resto de propiedades mencionadas. Ellas pueden ser estudiadas en el material dispuesto en la bibliografía que hace referencia a la termodinámica.

Cambios en la entalpía

Suponiendo la entalpía en función de T y P , esto es $h = h(T, P)$. Al expresar su diferencial total se obtiene:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP, \quad (\text{B.21})$$

con lo que al considerar la definición de C_p se tiene:

$$dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP. \quad (\text{B.22})$$

Luego, considerando que la entropía depende de T y P , es decir $s = s(T, P)$, y al tomar el diferencial total se tiene:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP. \quad (\text{B.23})$$

Si se sustituye en la relación $T ds$, $dh = T ds + v dP$ produce:

$$dh = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left[v + T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\right] dP. \quad (\text{B.24})$$

Al igualar los coeficientes de dT y dP en las ecuaciones B.22 y B.24, resulta:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P &= \frac{C_p}{T}, \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T &= v + T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T. \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

Al utilizar la cuarta relación de Maxwell (ecuación B.20), se obtiene:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \quad (\text{B.26})$$

Al sustituir esto en la ecuación B.22, se obtiene la relación deseada para dh :

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP. \quad (\text{B.27})$$

El cambio en la entalpía de un sistema compresible simple asociado a un cambio de estado de (T_1, P_1) a (T_2, P_2) se determina mediante la integración:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP. \quad (\text{B.28})$$

Calores específicos C_v y C_p

Si se considera a un gas como ideal, su capacidad calorífica solo depende de la temperatura. Sin embargo, ésta simplificación solo puede ser considerada para gases a baja presión. Para sustancias puras los calores específicos dependen del volumen específico o de la presión, como así de la temperatura.

Los calores específicos a baja presión se denominan calores específicos de presión cero o de gas ideal, usualmente denotados por C_{v0} y C_{p0} , y son relativamente fáciles de determinar. Por ello, existen relaciones generales que permiten conocer los calores específicos a presiones más altas (o volúmenes específicos más bajos) a partir del conocimiento de C_{v0} y C_{p0} , además del comportamiento $P - v - T$. Las relaciones se obtienen aplicando la prueba de exactitud a las ecuaciones:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (\text{B.29})$$

y

$$ds = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP, \quad (\text{B.30})$$

que se obtienen al relacionar los diferenciales de entropía en las formas $s = s(v, T)$ y $s = s(T, P)$ con las relaciones de Maxwell. Mayores alcances pueden ser investigados en la bibliografía presentada en éste documento. De la prueba de exactitud se obtiene:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \quad (\text{B.31})$$

y

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P. \quad (\text{B.32})$$

La desviación de C_p respecto de C_{p0} con la presión creciente, se determina integrando la relación anterior para C_p desde una presión igual a 0 hasta una presión P a lo largo de una trayectoria isotérmica:

$$(C_p - C_{p0})_T = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP, \quad (\text{B.33})$$

lo que requiere conocer el comportamiento $P - v - T$ de la sustancia.

Otra relación útil es aquella que permita vincular los calores específicos C_v y C_p , lo que se obtiene al igualar las dos relaciones existentes para ds (ecuaciones B.29 y B.30) y despejando dT :

$$dT = \frac{T (\partial P / \partial T)_v}{C_p - C_v} dv + \frac{T (\partial v / \partial T)_P}{C_p - C_v} dP. \quad (\text{B.34})$$

Al elegir $T = T(v, P)$ y derivando, se obtiene:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP. \quad (\text{B.35})$$

La igualación ya sea del coeficiente de dP o dv , de las dos ecuaciones anteriores produce el siguiente resultado:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{B.36})$$

Una forma alternativa de esta relación se obtiene con la relación cíclica:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T.$$

Las herramientas matemáticas como la prueba de exactitud y la relación cíclica se presentan en el anexo G que corresponden a relaciones para derivadas parciales.

Al sustituir el resultado en la ecuación B.36, se obtiene:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T. \quad (\text{B.37})$$

B.5 Velocidad del sonido

La velocidad del sonido representa la tasa de propagación de un pulso de presión infinitamente pequeño que viaja a través de un medio y se caracteriza por ser una propiedad termodinámica del fluido. Si se considera primeramente el pulso de presión finito que se muestra en la Figura B.1a (siguiente página), se tiene una onda de presión que viaja a una velocidad c hacia el fluido todavía en reposo a la izquierda ($p, \rho, T, u = 0$), dejando atrás a la derecha el fluido con cambios en sus propiedades ($p + \Delta p, \rho + \Delta \rho, T + \Delta T$) y una velocidad Δu hacia la izquierda siguiendo la onda de presión, pero a una velocidad mucho menor. Los efectos de esta onda son determinados al considerar un volumen de control a través del pulso, y donde para evitar los términos no estacionarios, se establece dicho volumen de control como se muestra en la Figura B.1b (siguiente página), el cual se mueve a una velocidad c hacia la izquierda. Desde éste punto de referencia, la onda parece fija y el fluido pareciera tener una velocidad c hacia la izquierda y $c - \Delta u$ a la derecha, además de que las propiedades termodinámicas *presión* p , *densidad* ρ y *temperatura* T no se ven afectadas.

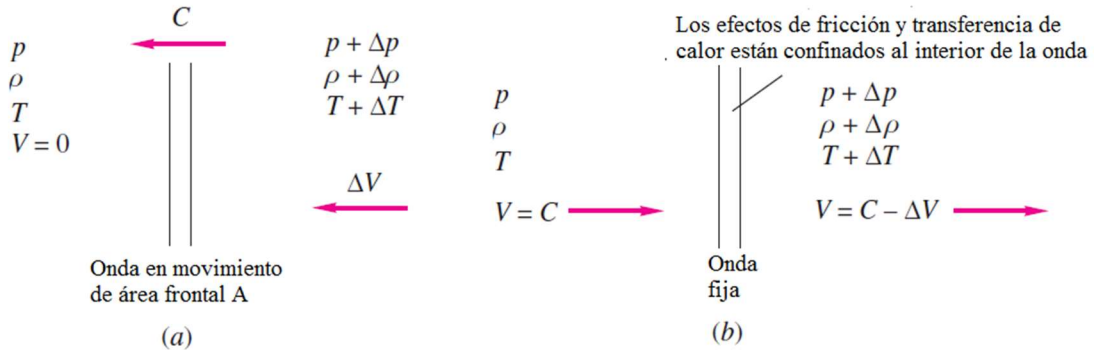


Figura B.1 Volumen de control para el análisis de una onda de presión de fuerza finita: (a) volumen de control centrado el fluido a la izquierda; (b) volumen de control en movimiento centrado en la onda a la velocidad del sonido.

El flujo en la Figura B.1b es estacionario y unidimensional a lo largo de la onda. Al aplicar el principio de continuidad, es decir la conservación de la masa se tiene:

$$\rho A C = (\rho + \Delta \rho)(A)(C - \Delta u)$$

o

$$\Delta u = c \frac{\Delta \rho}{\rho + \Delta \rho}. \quad (\text{B.38})$$

Este resultado verifica el supuesto de que la velocidad inducida del fluido detrás del pulso de presión es mucho menor que la velocidad c de la onda. La literatura establece que ésta velocidad en el límite infinitesimal de la fuerza del pulso (onda de sonido) es en sí misma infinitesimal.

Se advierte que no hay gradientes de velocidad en ninguno de ambos lados de la onda. Por lo tanto, aun cuando la viscosidad sea elevada, los efectos friccionales están confinados al interior de la onda.

Ningún trabajo o calor atraviesa las fronteras del volumen de control durante este proceso de flujo estacionario, pudiéndose despreciar cualquier cambio de energía potencial. Al realizar un balance de energía del flujo estacionario $Energía_{entrada} = Energía_{salida}$ se tiene:

$$h + \frac{c^2}{2} = h + dh + \frac{(c - du)^2}{2}$$

que entrega como resultado:

$$dh - cdu = 0, \quad (\text{B.39})$$

descartando el término superior du^2 . La amplitud de la onda sónica es muy pequeña y no provoca ningún cambio significativo en la presión o en la temperatura de fluido. Por ello, la propagación de una onda sónica no solamente es adiabática, sino que también es aproximadamente isentrópica. Entonces la segunda relación $T ds$ ($T ds = dh - v dP$) se reduce a:

$$(T ds)^0 = dh - v dP$$

o

$$dh = \frac{dP}{\rho}. \quad (\text{B.40})$$

Al combinar las ecuaciones du , $dh - cdu$ y Tds , se obtiene la expresión para la velocidad del sonido:

$$c^2 = \left(\frac{dP}{d\rho} \right)_s. \quad (\text{B.41})$$

Luego, utilizando la primera relación de Gibbs $T ds = d\hat{u} + Pdv$ y reemplazando en:

$$d\hat{u} = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (\text{B.42})$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} Tds &= \left[C_v dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right) dv \right] + Pdv, \\ Tds &= C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv, \\ Tds &= C_v dT - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho d\rho. \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

Considerando que la ecuación de estado se define como $P = P(T, v)$ o $P = P(T, \rho)$, se tiene por lo tanto diferenciando P :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho dT + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T d\rho, \quad (\text{B.44})$$

y despejando dT :

$$dT = \frac{dP - \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T d\rho}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho}.$$

Luego, reemplazando dT en Tds :

$$Tds = C_v \frac{dP - \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T d\rho}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho d\rho,$$

que agrupando términos $d\rho$ y dP se obtiene:

$$Tds = \frac{C_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho} dP - \left(C_v \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \right) d\rho.$$

Finalmente, bajo el supuesto de que la propagación es isentrópica, es decir $ds = 0$, se tiene:

$$0 = \frac{C_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho} \left[dP - \left(\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T - \frac{T}{C_v \rho^2} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \right)^2 \right) d\rho \right],$$

$$\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_s = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T + \frac{T}{C_v \rho^2} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \right)^2.$$

Lo que al reemplazar en B.41 entrega:

$$c(T, \rho) = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T + \frac{T}{C_v \rho^2} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \right)^2}. \quad (\text{B.45})$$

B.6 Composición de una mezcla de gases

Para caracterizar las propiedades de una mezcla de gases es necesario conocer su composición. Ésta puede estar en base al número de moles de cada componente lo cual se denomina análisis molar, o en base másica lo que se conoce como análisis gravimétrico.

Sea una mezcla de gases entonces con k componentes, donde la masa m_m de la mezcla corresponderá a la suma de las masas m_i individuales, y el número de moles de la mezcla N_m será la suma individual de moles N_i de los componentes individuales, lo que significa:

$$m_m = \sum_{i=1}^k m_i \quad \text{y} \quad N_m = \sum_{i=1}^k N_i. \quad (\text{B.46})$$

La cantidad de cada componente también es expresada en términos proporcionales en base molar o másica, lo que se conoce como fracción molar y fracción másica del componente i que se expresa como:

$$f m_i = \frac{m_i}{m_m} \text{ y } y_i = \frac{N_i}{N_m}. \quad (\text{B.47})$$

Por lo tanto, es simple verificar que la suma de las fracciones másicas o molares es igual a 1. La masa de una sustancia puede expresarse en términos del número de moles N y el peso molecular pm de la sustancia como $m = Npm$. Entonces la masa molar aparente (o promedio) y la constante del gas de una mezcla se expresan como:

$$pm = \frac{m_m}{N_m} = \frac{\sum m_i}{N_m} = \frac{\sum N_i pm_i}{N_m} = \sum_{i=1}^k y_i pm_i, \quad (\text{B.48})$$

$$R = R_m = \frac{R_u}{pm}. \quad (\text{B.49})$$

Por lo anterior, se puede establecer la siguiente relación entre la fracción másica y la molar de una mezcla:

$$f m_i = \frac{m_i}{m_m} = \frac{N_i pm_i}{N_m pm} = y_i \frac{pm_i}{pm}. \quad (\text{B.50})$$

B.7 Equilibrio químico

Minimización energía libre de Gibbs

Considerando un sistema simple compresible reactivo (o no reactivo), con una masa constante con modos de trabajo en cuasi equilibrio, solamente a temperatura y presión especificada, se tiene integrando la primera y la segunda ley de la termodinámica para el sistema que:

$$\begin{aligned} \delta Q - PdV &= d\hat{U}, \\ dS &\geq \frac{\delta Q}{T}, \\ \therefore d\hat{U} + PdV - TdS &\leq 0. \end{aligned} \quad (\text{B.51})$$

El diferencial de la función de Gibbs ($G = H - TS$) a presión y temperatura constantes es:

$$\begin{aligned} (dG)_{T,P} &= dH - TdS - SdT, \\ &= (d\hat{U} + PdV + VdP) - TdS - SdT, \\ &= d\hat{U} + PdV - TdS. \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

De las ecuaciones B.51 y B.52 se tiene que $(dG)_{T,P} \leq 0$, es decir una reacción química a temperatura y presión especificadas se lleva a cabo en la dirección de la función de Gibbs decreciente. Por lo tanto, la reacción se detiene y se establece el equilibrio químico cuando la función de Gibbs alcanza un valor mínimo, estableciéndose el siguiente criterio para el equilibrio:

$$(dG)_{T,P} = 0. \quad (\text{B.53})$$

Una reacción química a una temperatura y presión establecida no puede llevarse a cabo en la dirección de la función de Gibbs creciente dado que violaría la segunda ley de la termodinámica. Si el sistema sufre modificaciones en términos de temperatura o presión, este tendrá un nuevo estado de equilibrio para el mínimo de la función de Gibbs.

Considerar una reacción con cuatro componentes individuales A, B, C y D, que se encuentra en equilibrio químico a una temperatura y presión especificada.



Sean N_A, N_B, N_C y N_D el número de moles respectivos a los componentes. Para una reacción infinitesimal donde los reactantes (A y B) se convierten en productos (C y D), a una temperatura y presión constante se tiene:

$$dN_A A + dN_B B \rightarrow dN_C C + dN_D D. \quad (\text{B.55})$$

El criterio del equilibrio químico establece según la relación B.53 que el cambio en la función de Gibbs de la mezcla sea durante este proceso igual a cero, es decir:

$$(dG)_{T,P} = \sum (dG_i)_{T,P} = \sum (\bar{g} dN_i)_{T,P} = 0, \quad (\text{B.56})$$

lo que componente a componente significa:

$$\bar{g}_C dN_C + \bar{g}_D dN_D + \bar{g}_A dN_A + \bar{g}_B dN_B = 0. \quad (\text{B.57})$$

La relación correspondiente para los cambios diferenciales del número de moles de cada uno de los componentes se establece al especificar la reacción con los coeficientes

estequiométricos. Suponiendo que v_A, v_B, v_C y v_D corresponden a los coeficientes estequiométricos, se establece que los cambios en el número de moles de los componentes de la composición de equilibrio son proporcionales (ε) a los coeficientes. Esto es:

$$\begin{aligned} dN_i &= -\varepsilon v_i, & \text{para } i = A, B, \\ dN_i &= \varepsilon v_i, & \text{para } i = C, D. \end{aligned} \quad (\text{B.58})$$

Sustituyendo las relaciones en la ecuación B.57, se obtiene:

$$v_C \bar{g}_C + v_D \bar{g}_D - v_A \bar{g}_A - v_B \bar{g}_B = 0. \quad (\text{B.59})$$

Esta relación es conocida como el criterio para el equilibrio químico e involucra los coeficientes estequiométricos y las funciones de Gibbs molares de los reactivos y productos. La relación puede modificarse para reacciones que tengan cualquier número de reactivos y productos.

Constante de equilibrio para mezcla de gases ideales

La función de Gibbs de un gas ideal depende de la presión y la temperatura. Los valores molares de la función suelen tabularse dependiendo de la temperatura bajo una presión constante de referencia P_0 , la cual se establece en 1 atm. La variación de la función de Gibbs molar de un gas ideal con presión a una temperatura fija se determina utilizando la definición de la función de Gibbs molar ($\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$) y la relación de cambio de entropía molar para procesos isotérmicos ($\Delta \bar{s} = -R_u \ln(P_2/P_1)$). Esto resulta en:

$$(\Delta \bar{g})_T = \Delta \bar{h}^{\circ} - T(\Delta \bar{s})_T = -T(\Delta \bar{s})_T = R_u T \ln(P_2/P_1).$$

Por lo tanto, la función de Gibbs del componente i para una mezcla de gases ideales a su presión parcial P_i y a una temperatura T pueden expresarse como:

$$\bar{g}_i(T, P_i) = \bar{g}_{f,i}^*(T) + R_u T \ln(P_i), \quad (\text{B.60})$$

donde $\bar{g}_{f,i}^*$ representa la función de Gibbs del componente i a 1 atm de presión y temperatura T , y P_i representa la presión parcial del componente i en atmósferas. Luego, sustituyendo en la

ecuación B.59 para el criterio del equilibrio químico, agrupando a un lado de la igualdad los valores de la función de Gibbs a 1 atm presión y al otro los demás términos, se tiene:

$$\Delta G^*(T) = -R_u T (v_C \ln P_C + v_D \ln P_D - v_A \ln P_A - v_B \ln P_B) = -R_u T \ln \frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}}, \quad (\text{B.61})$$

donde $\Delta G^*(T)$ corresponde al cambio de la energía libre de Gibbs de formación estándar, en la forma:

$$\Delta G^*(T) = v_C \bar{g}_{f,C}^*(T) + v_D \bar{g}_{f,D}^*(T) - v_A \bar{g}_{f,A}^*(T) - v_B \bar{g}_{f,b}^*(T). \quad (\text{B.62})$$

Se define entonces la siguiente expresión para la constante de equilibrio de presión K_p para el equilibrio químico de las mezclas de gases ideales como:

$$K_p = \frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}}. \quad (\text{B.63})$$

Sustituyendo en la ecuación B.61 y reacomodando términos se obtiene:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^*(T)}{R_u T}}. \quad (\text{B.64})$$

Conocida la constante de equilibrio K_p se puede determinar la composición de equilibrio de las mezclas reactivas de gases ideales. Esto se logra al expresar las presiones parciales de los componentes en términos de sus fracciones molares:

$$P_i = y_i P = \frac{N_i}{N_T} P,$$

donde P es la presión total y N_T el número total de moles en la cámara de reacción, incluyendo gases inertes.

Reemplazando la presión parcial componente a componente en la ecuación B.63 se obtiene:

$$K_p = \frac{N_C^{v_C} N_D^{v_D}}{N_A^{v_A} N_B^{v_B}} \left(\frac{P}{N_T} \right)^{\Delta v}, \quad (\text{B.65})$$

donde $\Delta v = v_C + v_D - v_A - v_B$.

C. Transferencia de calor

C.1 Ecuación general de transferencia de calor por conducción

En base a la literatura se establece que la razón de transferencia de calor a través de un medio en una dirección en específico (ej. en la dirección x) es proporcional a la diferencia de temperatura entre uno y otros lados del medio y el área A perpendicular a la dirección de la transferencia de calor, pero inversamente proporcional a la distancia en esa dirección. Esto se expresa convenientemente en forma diferencial por la ley de Fourier de la conducción de calor en forma unidimensional, como:

$$\dot{Q}_{cond} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (W), \quad (C.1)$$

donde k es la *conductividad térmica* del material que corresponde a una medida de la capacidad de material para conducir calor, y dT/dx es el *gradiente de temperatura*.

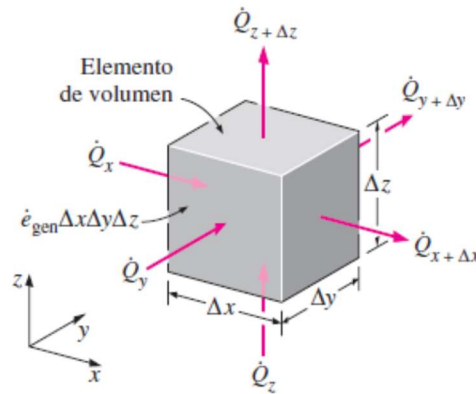


Figura C.1 Conducción de calor en un elemento rectangular tridimensional de volumen.

Ahora, considerando un pequeño elemento rectangular de longitud Δx , tal como el que se muestra en la Figura C.1, suponiendo que la densidad de cuerpo es ρ y el calor específico c , y realizando un balance de energía sobre el elemento, durante un pequeño intervalo de tiempo se tiene:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Razón} \\ \text{de conducción del} \\ \text{calor en } x, y \text{ y } z \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Razón de} \\ \text{conducción del} \\ \text{calor en } x + \Delta x \\ y + \Delta y \text{ y } z + \Delta z \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Razón de} \\ \text{generación} \\ \text{de calor en} \\ \text{el interior} \\ \text{del elemento} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Razón} \\ \text{de cambio del} \\ \text{contenido de} \\ \text{energía del} \\ \text{elemento} \end{array} \right),$$

o bien:

$$\dot{Q}_x + \dot{Q}_y + \dot{Q}_z - \dot{Q}_{x+\Delta x} - \dot{Q}_{y+\Delta y} - \dot{Q}_{z+\Delta z} + \dot{E}_{gen, \text{ elemento}} = \frac{\Delta E_{\text{elemento}}}{\Delta t}. \quad (C.2)$$

Dado que el volumen del elemento es $V_{\text{elemento}} = \Delta x \Delta y \Delta z$, el cambio en el contenido de energía en dicho elemento y la razón de generación de calor dentro de mismo se expresa como:

$$\Delta E_{\text{elemento}} = E_{t+\Delta t} - E_t = mc(T_{t+\Delta t} - T_t) = \rho c \Delta x \Delta y \Delta z (T_{t+\Delta t} - T_t),$$

$$\dot{E}_{gen, \text{ elemento}} = \dot{e}_{gen} V_{\text{elemento}} = \dot{e}_{gen} \Delta x \Delta y \Delta z.$$

Al sustituir en la ecuación C.2 se tiene:

$$\dot{Q}_x + \dot{Q}_y + \dot{Q}_z - \dot{Q}_{x+\Delta x} - \dot{Q}_{y+\Delta y} - \dot{Q}_{z+\Delta z} + \dot{e}_{gen} \Delta x \Delta y \Delta z = \rho c \Delta x \Delta y \Delta z \frac{(T_{t+\Delta t} - T_t)}{\Delta t},$$

que al dividir entre $\Delta x \Delta y \Delta z$ entrega:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\Delta y \Delta z} \frac{\dot{Q}_{x+\Delta x} - \dot{Q}_x}{\Delta x} - \frac{1}{\Delta x \Delta z} \frac{\dot{Q}_{y+\Delta y} - \dot{Q}_y}{\Delta y} - \frac{1}{\Delta x \Delta y} \frac{\dot{Q}_{z+\Delta z} - \dot{Q}_z}{\Delta z} + \dot{e}_{gen} \\ & = \frac{\rho c (T_{t+\Delta t} - T_t)}{\Delta t}, \end{aligned} \quad (C.3)$$

donde las áreas respectivas para la transferencia de calor son $A_x = \Delta y \Delta z$, $A_y = \Delta x \Delta z$ y $A_z = \Delta x \Delta y$. Luego tomando el límite cuando $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ y $\Delta t \rightarrow 0$ se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{dT}{dy} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{dT}{dz} \right) + \dot{e}_{gen} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (C.4)$$

Esta expresión puede ser manipulada para obtener la misma expresión en coordenadas cilíndricas, al utilizar las siguientes relaciones para coordenadas rectangulares y cilíndricas:

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi \quad y \quad z = z.$$

Después de largas manipulaciones, se obtiene:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr \frac{dT}{dr} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(kr \frac{dT}{d\phi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{dT}{dz} \right) + \dot{e}_{gen} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (C.5)$$

C.2 Capa límite de velocidad y capa límite térmica

Un fenómeno particular se presentará en la parte de fluido inmediatamente contigua a la superficie de contacto cuando un fluido se encuentra en movimiento respecto a ésta y experimenta además transferencia de calor por convección y conducción. En base a observaciones experimentales se ha determinado que un fluido en un tubo en condiciones estacionarias se llega a detener por completo en la superficie de la tubería y toma una velocidad cero con respecto a ésta. Dicha condición se conoce como condición de no deslizamiento e involucra que un fluido en contacto directo con un sólido se adhiere a la superficie debido a efectos viscosos y no se desliza. La capa que se adhiere a la superficie desacelera a la siguiente debido a las fuerzas viscosas existentes entre capas de fluido, de manera que una capa desacelera a la otra, y así sucesivamente, formando lo que se conoce como un perfil de velocidad dentro del tubo. La región adyacente a la superficie donde priman los efectos viscosos se denomina *capa límite de velocidad*, y su formación se debe a la condición de no deslizamiento, la que es responsable debido a la propiedad conocida como viscosidad μ .

La presencia de la superficie de contacto con el fluido se siente hasta una distancia normal δ_v , más allá de la cual la velocidad de la corriente libre permanece esencialmente inalterada. Como resultado, la componente x de la velocidad, u , varía desde 0 en $y=0$ hasta casi V , en $y = \delta_v$. El espesor de la capa límite de velocidad δ_v , por lo común se define como la distancia y tomada desde la superficie a partir de la cual la velocidad en x tiene un valor de $u = 0,99 V$.

Para la transferencia de calor por convección, éste fenómeno descrito tiene grandes implicaciones debido a que la capa adyacente a la superficie se encuentra en reposo con respecto a ésta, por lo que la transferencia de calor desde la superficie hacia el fluido se da por conducción, lo que se puede expresar como:

$$\dot{q}_{conv} = \dot{q}_{cond} = k_{fluido} \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (W/m^2), \quad (C.6)$$

donde T representa la distribución de temperatura en el fluido y $\partial T/\partial y|_{y=0}$ es el valor del gradiente de temperatura en la superficie. En las capas de fluido posteriores el calor se aleja producto de la convección como resultado del movimiento del fluido.

Al expandir en la relación C.6, es decir reemplazar el término convectivo de la expresión de la ley de enfriamiento de Newton, es posible despejar la constante de transferencia de calor por convección. Sin embargo, no siempre se tiene disponible el perfil de temperatura del flujo normal a la superficie de contacto, por lo que éste método es poco práctico. Por lo anterior es que se suelen utilizar números adimensionales para determinarla como así también las condiciones del flujo y geometría de la sección superficial en cuestión. Para estos efectos un número importante corresponde al número de Nusselt. Su significado reside en que permite identificar si la transferencia de calor se da más fuertemente por convección que por conducción. Considerando una capa de fluido de espesor L y diferencia de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$, como se muestra en la Figura C.2, se tiene que la transferencia de calor será por conducción cuando la capa de fluido este inmóvil y por convección cuando tenga algún movimiento.

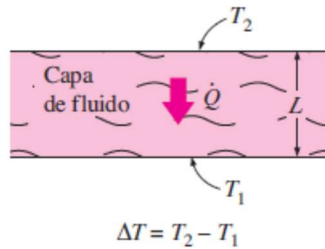


Figura C.2 Transferencia de calor en una capa de fluido de espesor L y diferencia de temperatura ΔT .

En cualquiera de los casos, el flujo de calor en términos matemático será:

$$\dot{q}_{conv} = h\Delta T \quad (C.7)$$

y

$$\dot{q}_{cond} = k \frac{\Delta T}{L}, \quad (C.8)$$

lo que al dividir ambas ecuaciones genera:

$$\frac{\dot{q}_{conv}}{\dot{q}_{cond}} = \frac{h\Delta T}{k\Delta T/L} = \frac{hL}{k} = Nu. \quad (C.9)$$

Por lo tanto, el Nusselt representa el mejoramiento de la transferencia de calor a través de una capa de fluido como resultado de la convección en relación con la conducción a través de la misma capa. Un valor del número de Nusselt igual a 1, representa transferencia de calor a través de ésta por conducción pura, y a mayores valores en efecto una convección más eficaz.

Otro fenómeno similar a la capa límite de velocidad, se presenta cuando existe una diferencia de temperatura entre la superficie y el flujo, donde existirá una región donde el gradiente de temperatura se encuentra presente, generándose lo que se denomina como capa límite de temperatura. Al considerar nuevamente un flujo de fluido a temperatura uniforme T_{∞} dentro de un tubo o sobre una placa plana isotérmica a temperatura T_s se tendrá que las partículas adyacentes a la superficie alcanzarán el equilibrio térmico con la superficie y tomarán su temperatura. Éstas mismas partículas de fluido intercambian energía con las partículas que están en la capa de fluido adjunta, y así sucesivamente, desarrollándose un perfil de temperatura en el campo de flujo que va desde T_s en la superficie hasta T_{∞} suficientemente lejos de ésta. La región del flujo entonces sobre la superficie en la cual la variación de temperatura en la dirección normal a la misma es significativa se denomina capa límite térmica y su espesor δ_t en cualquier lugar a lo largo de la superficie se define como la distancia desde la superficie a la cual la diferencia de temperatura $T - T_{\infty}$ es igual a $0,99(T - T_{\infty})$. En el flujo sobre la superficie calentada (o enfriada) se desarrollan simultáneamente la capa límite de velocidad y la capa límite térmica, ejerciendo ambos efectos sobre la transferencia de calor.

D. Mecánica de fluidos

D.1 Pérdida de altura h_f y coeficiente de Fricción f_D

Considerando el volumen de control de la Figura D.1, se tiene un flujo incompresible estacionario confinado entre las secciones 1 y 2, dentro de una tubería inclinada de sección de área constante.

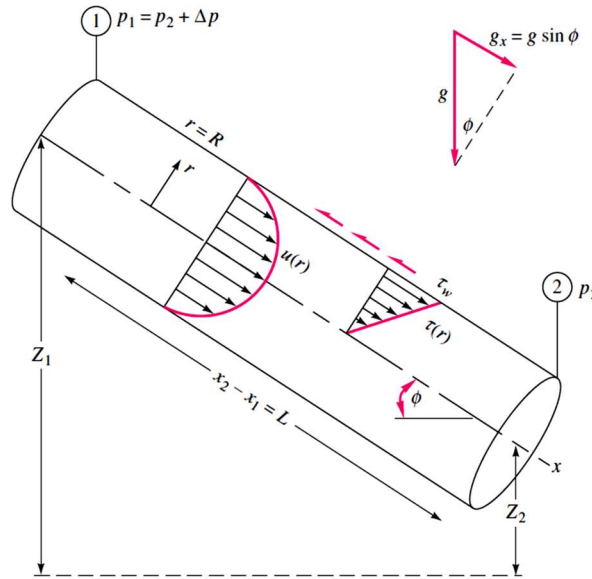


Figura D.1 Volumen de control de un flujo estacionario completamente desarrollado entre dos secciones dentro de un tubo inclinado.

Al expresar para el esquema presentando la conservación de la masa se tiene que el caudal Q :

$$Q_1 = Q_2 = \text{constante} \text{ o } U_1 = U_2 = U$$

dado que la tubería es de área constante. La ecuación de energía para este flujo estacionario se convierte en:

$$\left(\frac{p}{\rho g} + \alpha \frac{U^2}{2g} + z \right)_1 = \left(\frac{p}{\rho g} + \alpha \frac{U^2}{2g} + z \right)_2 + h_f \quad (\text{D.1})$$

considerando que no existe turbina o bomba alguna entre las dos secciones. Para este flujo completamente desarrollado, el perfil de velocidad se mantiene semejante en las secciones 1 y 2, por lo tanto se tiene $\alpha_1 = \alpha_2$. Debido a que la velocidad en ambas secciones es igual, la ecuación D.1 se reduce a que la pérdida de altura se encuentra en función de la caída de presión y el cambio de elevación:

$$h_f = (z_1 - z_2) + \left(\frac{p_1}{\rho g} - \frac{p_2}{\rho g} \right) = \Delta z + \frac{\Delta p}{\rho g}. \quad (D.2)$$

Luego, al aplicar la relación para la conservación del momento al volumen de control en la Figura D.1 considerando solo las fuerzas aplicadas en la dirección x debido a la presión, gravedad y esfuerzo de pared se tiene:

$$\sum F_x = \Delta p(\pi R^2) + \rho g(\pi R^2)L \sin \phi - \tau_w(2\pi R)L = \dot{m}(U_2 - U_1) = 0. \quad (D.3)$$

Reordenando se encuentra la relación entre la pérdida de altura y el esfuerzo de fricción con la pared:

$$\Delta z + \frac{\Delta p}{\rho g} = h_f = \frac{2\tau_w L}{\rho g R} = \frac{4\tau_w L}{\rho g d'}, \quad (D.4)$$

donde se ha substituido $\Delta z = L \sin \phi$ de la geometría de la Figura D.1.

Esta expresión presenta un problema, dado que es necesario determinar el esfuerzo de fricción de pared sobre el fluido para poder computar la pérdida de altura, término que es difícil de determinar. Dicho problema se evita al utilizar la correlación propuesta por Julius Weisbach que relaciona las dimensiones del tubo, las condiciones del flujo Re_d y la rugosidad de pared ε , ecuación que se expresa de la siguiente manera:

$$h_f = f_D \frac{L U^2}{d 2g}, \text{ donde } f_D = f_D \left(Re_d, \frac{\varepsilon}{d}, \text{ forma del Ducto} \right). \quad (D.5)$$

El parámetro adimensional f_D se denomina coeficiente de fricción de Darcy, luego que Henry Darcy ingeniero francés, estableciera gracias a sus experimentos los efectos de la rugosidad de pared en términos de resistencia, el cual es un factor determinante para el flujo turbulento en tuberías.

Al mezclar las ecuaciones D.4 y D.5 obtiene una forma alternativa para el factor de fricción:

$$f = \frac{8\tau_w}{\rho U^2}, \quad (\text{D.6})$$

que es útil puesto que permite determinar en base al factor de fricción, el valor de la fricción de pared bajo condiciones locales de velocidad, geometría y rugosidad.

E. Tablas

Tabla E.1 Coeficientes polinomio NASA [9].

	Coeficientes, Rango 200-1000 K			
Especie	C _(graf)	CH ₄	CO	CO ₂
<i>a</i>	2,55423955E+00	5,14987613E+00	3,57953347E+00	2,35677352E+00
<i>b</i>	-3,21537724E-04	-1,36709788E-02	-6,10353680E-04	8,98459677E-03
<i>c</i>	7,33792245E-07	4,91800599E-05	1,01681433E-06	-7,12356269E-06
<i>d</i>	-7,32234889E-10	-4,84743026E-08	9,07005884E-10	2,45919022E-09
<i>e</i>	2,66521446E-13	1,66693956E-11	-9,04424499E-13	-1,43699548E-13

Tabla E.1 Coeficientes polinomio NASA [9]. (*continuación*)

	Coeficientes, Rango 200-1000 K			
Especie	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₄ H ₁₀
<i>a</i>	4,29142492E+00	4,21102620E+00	6,14746806E+00	4,45479276E+00
<i>b</i>	-5,50164270E-03	1,71599803E-03	1,55947389E-04	8,26057985E-03
<i>c</i>	5,99438288E-05	7,06183472E-05	9,67913517E-05	8,29886664E-05
<i>d</i>	-7,08466285E-08	-9,19694116E-08	-1,25483910E-07	-1,14647642E-07
<i>e</i>	2,68686771E-11	3,64421372E-11	4,97816555E-11	4,64570101E-11

Tabla E.1 Coeficientes polinomio NASA [9]. (*continuación*)

	Coeficientes, Rango 200-1000 K		
Especie	H ₂	H ₂ O	N ₂
<i>a</i>	2,34433112E+00	4,19864056E+00	3,53100528E+00
<i>b</i>	7,98052075E-03	-2,03643410E-03	-1,23660987E-04
<i>c</i>	-1,94781510E-05	6,52040211E-06	-5,02999437E-07
<i>d</i>	2,01572094E-08	-5,48797062E-09	2,43530612E-09
<i>e</i>	-7,37611761E-12	1,77197817E-12	-1,40881235E-12

Tabla E.1 Coeficientes polinomio NASA [9]. (*continuación*)

Especie	Coeficientes, Rango 1000-6000 K			
	C _(graf)	CH ₄	CO	CO ₂
<i>a</i>	2,60558298E+00	1,63552643E+00	3,04848583E+00	4,63659493E+00
<i>b</i>	-1,95934335E-04	1,00842795E-02	1,35172818E-03	2,74131991E-03
<i>c</i>	1,06737219E-07	-3,36916254E-06	-4,85794075E-07	-9,95828531E-07
<i>d</i>	-1,64239390E-11	5,34958667E-10	7,88536486E-11	1,60373011E-10
<i>e</i>	8,18705752E-16	-3,15518833E-14	-4,69807489E-15	-9,16103468E-15

Tabla E.1 Coeficientes polinomio NASA [9]. (*continuación*)

Especie	Coeficientes, Rango 1000-6000 K			
	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₄ H ₁₀
<i>a</i>	4,04666674E+00	6,66789363E+00	9,44535834E+00	9,76991245E+00
<i>b</i>	1,53638766E-02	2,06120214E-02	2,57858073E-02	2,54997210E-02
<i>c</i>	-5,47039321E-06	-7,36553027E-06	-9,23619122E-06	-9,14142932E-06
<i>d</i>	8,77826228E-10	1,18440761E-09	1,48632755E-09	1,47328271E-09
<i>e</i>	-5,23167305E-14	-7,06963210E-14	-8,87897158E-14	-8,80800188E-14

Tabla E.1 Coeficientes polinomio NASA [9]. (*conclusión*)

Especie	Coeficientes, Rango 1000-6000 K		
	H ₂	H ₂ O	N ₂
<i>a</i>	2,93286579E+00	2,67703787E+00	2,95257626E+00
<i>b</i>	8,26607967E-04	2,97318329E-03	1,39690057E-03
<i>c</i>	-1,46402335E-07	-7,73769690E-07	-4,92631691E-07
<i>d</i>	1,54100359E-11	9,44336689E-11	7,86010367E-11
<i>e</i>	-6,88804432E-16	-4,26900959E-15	-4,60755321E-16

Tabla E.2 Coeficientes polinomio NASA para cada reacción.

	Coeficientes, Rango 200-1000 K		
Reacción	1.1	1.2	1.3
Δa	1,26401014E+00	-3,07706939E+00	-1,81305925E+00
Δb	3,90386215E-02	1,96119053E-02	5,86505268E-02
Δc	-1,13118101E-04	-3,41389301E-05	-1,47257031E-04
Δd	1,15340907E-07	2,71973644E-08	1,42538272E-07
Δe	-4,14741511E-11	-8,38737083E-12	-4,98615219E-11

Tabla E.2 Coeficientes polinomio NASA para cada reacción. (continuación)

	Coeficientes, Rango 200-1000 K		
Reacción	1.4	1.8	1.9
Δa	2,09302566E+00	-2,24805387E+00	8,29015520E-01
Δb	2,93104826E-02	9,88376641E-03	-9,72813889E-03
Δc	-8,74025697E-05	-8,42339911E-06	2,57155310E-05
Δd	8,80564865E-08	-8,70564370E-11	-2,72844208E-08
Δe	-3,11551094E-11	1,93167090E-12	1,03190417E-11

Tabla E.2 Coeficientes polinomio NASA para cada reacción. (continuación)

	Coeficientes, Rango 1000-6000 K		
Reacción	1.1	1.2	1.3
Δa	7,53451890E+00	1,84393702E+00	9,37845592E+00
Δb	-9,22591071E-03	-7,56983593E-04	-9,98289430E-03
Δc	3,21793115E-06	1,17332899E-07	3,33526405E-06
Δd	-5,04308580E-10	2,49572940E-12	-5,01812850E-10
Δe	2,90564047E-14	-8,82754632E-16	2,81736501E-14

Tabla E.2 Coeficientes polinomio NASA para cada reacción. (conclusión)

Reacción	Coeficientes, Rango 1000-6000 K		
	1.4	1.8	1.9
Δa	6,83578813E+00	1,14520625E+00	-6,98730770E-01
Δb	-8,62699790E-03	-1,58070785E-04	5,98912808E-04
Δc	3,18309509E-06	8,24968380E-08	-3,48360610E-08
Δd	-5,20562534E-10	-1,37582252E-11	-1,62539546E-11
Δe	3,09929802E-14	1,05382085E-15	1,93657548E-15

Tabla E.3 Coeficientes de la función de BWR para los componentes del gas natural [5] y el vapor de agua [17].

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n - C ₄ H ₁₀
	Peso Molecular kg/ kmol			
	16,04300	30,07000	44,09700	58,12400
$(a_1 m^2)^{1/2}$	7,746180E-02	1,086310E-01	1,483280E-01	1,843960E-01
$(a_2 m)^{1/3}$	3,492534E-01	3,974298E-01	4,599680E-01	4,991506E-01
$(a_3 m)^{1/2}$	4,754745E+00	7,116558E+00	9,140405E+00	1,108630E+01
$(a_4 m)^{1/2}$	5,244702E+02	1,479446E+03	2,488837E+03	3,478505E+03
$(a_5 m^2)^{1/3}$	1,500773E-01	2,232212E-01	2,823162E-01	3,419966E-01
$(a_6 m^2)^{1/3}$	8,444029E-01	1,614287E+00	2,260465E+00	2,841437E+00
$(a_7 m^2)^{1/3}$	3,141978E+01	7,364101E+01	1,162798E+02	1,568145E+02
$(a_8 m^3)^{1/3}$	4,991572E-02	6,243750E-02	8,454082E-02	1,032721E-01

Tabla E.3 Coeficientes de la función de BWR para los componentes del gas natural [5] y el vapor de agua [17]. (conclusión)

	iso - C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ O
	Peso Molecular kg/ kmol			
	58,12400	28,01300	44,01000	18,01528
(a ₁ m ²) ^{1/2}	1,843960E-01	8,660497E-02	1,264947E-01	2,869557E-01
(a ₂ m) ^{1/3}	5,162001E-01	3,577881E-01	3,667953E-01	3,614605E-01
(a ₃ m) ^{1/2}	1,116732E+01	3,812270E+00	5,794860E+00	2,166655E+00
(a ₄ m) ^{1/2}	3,218478E+03	2,679035E+02	1,273766E+03	1,448628E+03
(a ₅ m ²) ^{1/3}	3,488057E-01	1,256056E-01	1,324808E-01	-1,420445E-01
(a ₆ m ²) ^{1/3}	2,869004E+00	5,662865E-01	9,267490E-01	-3,160565E+00
(a ₇ m ²) ^{1/3}	1,516240E+02	1,883293E+01	5,351660E+01	2,597062E+01
(a ₈ m ³) ^{1/3}	1,024136E-01	6,631022E-02	9,234484E-02	1,133517E-02

Tabla E.4 Coeficientes polinomio NASA para la viscosidad [9].

	Coef. Polinomio NASA, Viscosidad rango 300 - 1000 K			
Especie	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n - C ₄ H ₁₀
A	5,7388074E-01	5,5619461E-01	5,4679651E-01	6,8141614E-01
B	-9,8544160E+01	-1,5265690E+02	-1,7696657E+02	-2,5412492E+02
C	2,0012204E+03	5,6050805E+03	7,7856045E+03	2,2317723E+04
D	1,7536015E+00	1,8241467E+00	1,8001056E+00	1,0228466E+00

Tabla E.4 Coeficientes polinomio NASA para la viscosidad [9]. (continuación)

	Coef. Polinomio NASA, Viscosidad rango 300 - 1000 K			
Especie	iso - C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ O
A	5,2832039E-01	6,0443938E-01	5,4330318E-01	7,8387780E-01
B	-2,6563679E+02	-4,3632704E+01	-1,8823898E+02	-3,8260408E+02
C	1,7285072E+04	-8,8441949E+02	8,8726567E+03	4,9040158E+04
D	2,0055687E+00	1,8972150E+00	2,4499362E+00	8,5222785E-01

Tabla E.4 Coeficientes polinomio NASA para la viscosidad [9]. (*continuación*)

Especie	Coef. Polinomio NASA, Viscosidad rango 1000 - 5000 K			
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n - C ₄ H ₁₀
A	6,5074534E-01	6,5422199E-01	6,5294463E-01	6,0074817E-01
B	2,3936771E+01	5,1041684E+01	4,9357706E+01	-2,3466020E+02
C	-2,2020183E+04	-5,1534435E+04	-5,8312245E+04	-1,9061014E+04
D	1,1244058E+00	1,0006480E+00	9,0667797E-01	1,5996809E+00

Tabla E.4 Coeficientes polinomio NASA para la viscosidad [9]. (*conclusión*)

Especie	Coef. Polinomio NASA, Viscosidad rango 1000 - 5000 K			
	iso - C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ O
A	6,3489923E-01	6,5060585E-01	6,5318879E-01	5,0714993E-01
B	-2,6370421E+01	2,8517449E+01	5,1738759E+01	-6,8966913E+02
C	-5,5754234E+04	-1,6690236E+04	-6,2834882E+04	8,7454750E+04
D	1,1025916E+00	1,5223271E+00	1,5227045E+00	3,0285155E+00

Tabla E.5 Coeficientes polinomio NASA para la conductividad térmica [9].

Especie	Coef. Polinomio NASA, Conductividad térmica rango 300 - 1000 K			
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n - C ₄ H ₁₀
A	1,1770360E+00	8,7089937E-01	7,4388890E-01	8,3404393E-01
B	-1,7422121E+02	-4,5633731E+02	-5,5911365E+02	-6,4023382E+02
C	2,2865563E+04	3,1766620E+04	3,6290570E+04	4,9149211E+04
D	-5,5146852E-01	1,6351124E+00	2,4613167E+00	1,9789190E+00

Tabla E.5 Coeficientes polinomio NASA para la conductividad térmica [9]. (*continuación*)

Especie	Coef. Polinomio NASA, Conductividad térmica rango 300 - 1000 K			
	iso - C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ O
A	6,7475778E-01	9,4306384E-01	5,3726173E-01	1,5541443E+00
B	-6,6361596E+02	1,2279898E+02	-4,9928331E+02	6,6106305E+01
C	4,4196906E+04	-1,1839435E+04	3,7397504E+04	5,5969886E+03
D	3,0206687E+00	-1,0668773E-01	3,2903619E+00	-3,9259598E+00

Tabla E.5 Coeficientes polinomio NASA para la conductividad térmica [9]. (*continuación*)

Especie	Coef. Polinomio NASA, Conductividad térmica rango 1000 - 5000 K			
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n - C ₄ H ₁₀
A	4,9214767E-01	4,7062424E-01	4,7421324E-01	4,5229275E-01
B	-9,1598343E+02	-9,6911156E+02	-9,4559650E+02	-1,1085240E+03
C	8,7265127E+04	1,0907459E+05	1,0647490E+05	1,1643121E+05
D	4,8489412E+00	4,8272647E+00	4,6336342E+00	5,0090208E+00

Tabla E.5 Coeficientes polinomio NASA para la conductividad térmica [9]. (*conclusión*)

Especie	Coef. Polinomio NASA, Conductividad térmica rango 1000 - 5000 K			
	iso - C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ O
A	4,6635940E-01	6,5147781E-01	6,6068182E-01	7,9349503E-01
B	-9,8961826E+02	-1,5059801E+02	-1,2741845E+02	-1,3340063E+03
C	1,1790333E+05	-1,3746760E+04	-8,1580328E+04	3,7884327E+05
D	4,7061309E+00	2,1801632E+00	2,1817907E+00	2,3591474E+00

Tabla E.6 Condiciones de flujo mínimo y máximo requerido para reducir en función de la eficiencia del proceso, la relación vapor – gas natural y el número de toberas para inyectar la mezcla de gases.

η	$\bar{R}_{vgn}$	Requerido		Flujo para 2 Toberas	
		$\dot{m}_{min}$ [kg/hr]	$\dot{m}_{max}$ [kg/hr]	$\dot{m}_{min}$ [kg/hr]	$\dot{m}_{max}$ [kg/hr]
100	3	430	1372	215	686
95	3	478	1524	239	762
85	3	506	1614	253	807
75	3	574	1830	287	915
100	3,5	484	1544	242	772
95	3,5	510	1626	255	813
85	3,5	570	1817	285	909
75	3,5	645	2059	323	1030
100	4	538	1717	269	858
95	4	566	1807	283	904
85	4	633	2020	317	1010
75	4	718	2289	359	1145
100	4,5	592	1889	296	945
95	4,5	623	1989	312	994
85	4,5	697	2223	348	1111
75	4,5	790	2519	395	1260
100	5	646	2062	323	1031
95	5	680	2170	340	1085
85	5	760	2426	380	1213
75	5	862	2749	431	1375

Tabla E.6 Condiciones de flujo mínimo y máximo requerido para reducir en función de la eficiencia del proceso, la relación vapor – gas natural y el número de toberas Para inyectar la mezcla de gases.
(conclusión)

η	$\bar{R}_{vgn}$	Flujo para 3 Toberas		Flujo para 4 Toberas	
		$\dot{m}_{min}$ [kg/hr]	$\dot{m}_{max}$ [kg/hr]	$\dot{m}_{min}$ [kg/hr]	$\dot{m}_{max}$ [kg/hr]
100	3	143	457	108	343
95	3	159	508	119	381
85	3	169	538	126	404
75	3	191	610	144	458
100	3,5	161	515	121	386
95	3,5	170	542	127	406
85	3,5	190	606	142	454
75	3,5	215	686	161	515
100	4	179	572	135	429
95	4	189	602	142	452
85	4	211	673	158	505
75	4	239	763	179	572
100	4,5	197	630	148	472
95	4,5	208	663	156	497
85	4,5	232	741	174	556
75	4,5	263	840	198	630
100	5	215	687	162	515
95	5	227	723	170	543
85	5	253	809	190	606
75	5	287	916	216	687

Tabla E.7 Composición molar de la mezcla de gases para diferentes valores la relación vapor – gas natural.

Especie\ $\bar{R}_{vgn}$	Composición elemental %mol mezcla de gases				
	3	3,5	4	4,5	5
H ₂ O	75,0000%	77,7778%	80,0000%	81,8182%	83,3333%
CH ₄	22,7875%	20,2556%	18,2300%	16,5727%	15,1917%
C ₂ H ₆	1,3900%	1,2356%	1,1120%	1,0109%	0,9267%
C ₃ H ₈	0,0400%	0,0356%	0,0320%	0,0291%	0,0267%
n - C ₄ H ₁₀	0,0025%	0,0022%	0,0020%	0,0018%	0,0017%
iso - C ₄ H ₁₀	0,0025%	0,0022%	0,0020%	0,0018%	0,0017%
N ₂	0,1800%	0,1600%	0,1440%	0,1309%	0,1200%
CO ₂	0,5975%	0,5311%	0,4780%	0,4345%	0,3983%

F. Código Matlab

```
function keq = ksrn( T )
% Dependiendo de la temperatura en K, calcula la constante de equilibrio
% para la reacción de reformado de gas natural 1.1, utilizando la
% relación de Van't Hoff, con k1=ksr(298)°.
% Adicionalmente se debe calcular el factor hrnxnsr asociado a la
% reacción a la temperatura solicitada en base a la entalpía de
% reacción.
ksr298=1.19451875E-25;
keq=ksr298*exp(hrnxnsr(T));
function hrxn = hrnxnsr ( T )
% Dependiendo de la temperatura, calcula el factor hrnxnsr
% Para cada especie de la reacción se utiliza su Cp molar
% correspondiente para calcular la variación de la entalpía de
% reacción molar. Se toma como referencia T1= 298 K.
Ru= 8.3144598; % [kJ/kmol*K]
T1=298.0;
if T > 1000.0 && T<6000
    da1=7.5345189;
    da2=-9.22591071E-3;
    da3=3.21893115E-6;
    da4=-5.04308580E-10;
    da5=2.90564047E-14;
elseif T>200 && T <= 1000.0
    da1=1.26401014;
    da2=3.90386215E-2;
    da3=-1.13118101E-4;
    da4=1.15340907E-7;
    da5=-4.14741511E-11;
else
end
hrxn298=206172; % Entalpía de reacción estándar [kJ/kmol CH4]
hrxn=(hrxn298/Ru-(da1*T1+da2/2*T1^2+da3/3*T1^3+da4/4*T1^4 ...
+da5/5*T1^5)) * (1/T1-1/T)+da1*log(T/T1)+da2/2*(T-T1) ...
+da3/6*(T^2-T1^2)+da4/12*(T^3-T1^3)+da5/20*(T^4-T1^4);
end
end
```

```
function keq = kwsn( T )
% Dependiendo de la temperatura en K, calcula la constante de equilibrio
% la reacción de desplazamiento de gas de agua 1.2, utilizando la
% relación de Van't Hoff, con k1=kws(298)°.
% Adicionalmente se debe calcular el factor hrnxnsr asociado a la
% reacción a la temperatura solicitada en base a la entalpía de
% reacción.
kws298=1.04891268E+05;
keq=kws298*exp(hrnxns(T));
function hrxn = hrnxns ( T )
% Dependiendo de la temperatura, calcula el factor hrnxnsr
% Para cada especie de la reacción se utiliza su Cp molar
% correspondiente para calcular la variación de la entalpía de
% reacción molar. Se toma como referencia T1= 298 K.
```

```

Ru= 8.3144598; % [kJ/kmol*K]
T1=298.0;
if T>200 && T <= 1000.0
    da1=-3.07706939;
    da2=1.96119053E-2;
    da3=-3.41389301E-5;
    da4=2.71973644E-8;
    da5=-8.38737083E-12;
elseif T > 1000.0 && T<6000
    da1=1.84393702;
    da2=-7.56983593E-4;
    da3=1.17332899E-7;
    da4=2.49572940E-12;
    da5=-8.82754632E-16;
else
end
hrxnws298=-41169; % Entalpia de reacción estandar [kJ/kmol CO]
hrxn=(hrxnws298/Ru-(da1*T1+da2/2*T1^2+da3/3*T1^3+da4/4*T1^4 ...
+da5/5*T1^5)) * (1/T1-1/T)+da1*log(T/T1)+da2/2*(T-T1) ...
+da3/6*(T^2-T1^2)+da4/12*(T^3-T1^3)+da5/20*(T^4-T1^4);
end
end

function keq = km( T )
% Dependiendo de la temperatura en K, calcula la constante de equilibrio
% de la reacción para la reacción global 1.3, utilizando la relación de
% Van't Hoff d(ln Kp)/dT= hrxn(T)/Ru*T^2. El valor referencia
% corresponde a k1=kdm(298)°. Para finalizades de cálculo se conoce la
% expresión analítica que describe la entalpia de reacción hrxn(T).
km298=1.25294586E-20;
keq=km298*exp(hrxnm(T));

function hrxn = hrxn( T )
% Función que describe la integral sobre la parte derecha de la
% relación de Van't Hoff, utilizando para determinarla la entalpia
% de reacción los polinomios NASA de cada una de las especies
% La temperatura de referencia se establece en 298 K, dado que cono-
% ce la entalpia de reacción a esa temperatura.
Ru= 8.3144598; % [kJ/kmol*K]

T1=298.0;
if T>200 && T <= 1000.0
    da1=-1.81305925;
    da2=5.86505268E-02;
    da3=-1.47257031E-04;
    da4=1.42538272E-07;
    da5=-4.98615219E-11;
elseif T > 1000.0 && T<6000
    da1=9.37845592;
    da2=-9.98289430E-03;
    da3=3.33526405E-06;
    da4=-5.01812850E-10;
    da5=2.81736501E-14;
else
end
hrxn298=165003; % Entalpia de reacción estandar [kJ/kmol CO]
hrxn=(hrxn298/Ru-(da1*T1+da2/2*T1^2+da3/3*T1^3+da4/4*T1^4 ...
+da5/5*T1^5)) * (1/T1-1/T)+da1*log(T/T1)+da2/2*(T-T1) ...

```

```

+da3/6*(T^2-T1^2)+da4/12*(T^3-T1^3)+da5/20*(T^4-T1^4);
end
end

function keq = kdmn( T )
% Dependiendo de la temperatura en K, calcula la constante de equilibrio
% de la reacción para el cracking térmico de metano 1.4, utilizando la
% relación de Van't Hoff  $d(\ln K_p)/dT = \text{hrxn}(T)/R_u \cdot T^2$ . El valor referen-
% cial corresponde a  $k_l = k_{dm}(298)^\circ$ . Para finalizadades de cálculo se
% conoce la expresión analítica que describe la entalpía de reacción
%  $\text{hrxn}(T)$ .
kdm298=1.26233893E-09;
keq=kdm298*exp(hrxndm(T));

    function hrxn = hrxnndm ( T )
        % Función que describe la integral sobre la parte derecha de la
        % relación de Van't Hoff, utilizando para determinar la entalpía de
        % reacción los polinomios NASA de cada una de las especies
        % involucradas. La temperatura de referencia se establece en 298 K,
        % dado que se conoce la entalpía de reacción a esa temperatura.
        Ru= 8.3144598; % [kJ/kmol*K]
        T1=298.0;
        if T>200 && T <= 1000.0
            da1=2.09302566;
            da2=2.93104826E-2;
            da3=-8.74025697E-5;
            da4=8.80564865E-8;
            da5=-3.11551094E-11;
        elseif T > 1000.0 && T<6000
            da1=6.83578813;
            da2=-8.62699790E-03;
            da3=3.183095089E-6;
            da4=-5.205625342E-10;
            da5=3.09929802E-14;
        else
            end
        hrxnndm298=74873; % Entalpía de reacción estandar [kJ/kmol CO]
        hrxn=(hrxnndm298/Ru-(da1*T1+da2/2*T1^2+da3/3*T1^3+da4/4*T1^4 ...
        +da5/5*T1^5)) * (1/T1-1/T)+da1*log(T/T1)+da2/2*(T-T1) ...
        +da3/6*(T^2-T1^2)+da4/12*(T^3-T1^3)+da5/20*(T^4-T1^4);
        end
    end

function keq = kbr( T )
% Dependiendo de la temperatura en K, calcula la constante de equilibrio
% de la reacción de Boudouard 1.8,utilizando la relación de Van't Hoff
%  $d(\ln K_p)/dT = \text{hrxn}(T)/R_u \cdot T^2$ . El valor referencia corresponde a
%  $k_l = k_{br}(298)^\circ$ . Para finalizadades de cálculo se conoce la expresión
% analítica que describe la entalpía de reacción  $\text{hrxn}(T)$ .
kcbr298=1.10846591E+21;
keq=kcbr298*exp(hrxnbr(T));

    function hrxn = hrxnbr ( T )
        % Función que describe la integral sobre la parte derecha de la
        % relación de Van't Hoff, utilizando para determinar la entalpía de
        % reacción los polinomios NASA de cada una de las especies
        % involucradas. La temperatura de referencia se establece en 298 K,

```

```

% dado que se conoce la entalpía de reacción a esa temperatura.
Ru= 8.3144598; % [kJ/kmol*K]
T1=298.0;
if T>200 && T <= 1000.0
    da1=-2.24805387;
    da2=9.88376641E-3;
    da3=-8.42339911E-6;
    da4=-8.70564370E-11;
    da5=1.93167090E-12;
elseif T > 1000.0 && T<6000
    da1=1.14520625;
    da2=-1.58070785E-4;
    da3=8.24968380E-8;
    da4=-1.37582252E-11;
    da5=1.05382085E-15;
else
end
hrxncor298=-172468; % Entalpía de reacción estandar [kJ/kmol CO]
hrxn=(hrxncor298/Ru-(da1*T1+da2/2*T1^2+da3/3*T1^3+da4/4*T1^4 ...
+da5/5*T1^5)) * (1/T1-1/T)+da1*log (T/T1)+da2/2*(T-T1) ...
+da3/6*(T^2-T1^2)+da4/12*(T^3-T1^3)+da5/20*(T^4-T1^4);
end
end

function keq = kcor( T )
% Dependiendo de la temperatura en K, calcula la constante de equilibrio
% de la reacción para la reducción 1.9 de Monóxido de carbono con
% hidrógeno,utilizando la relación de Van't Hoff d(ln Kp)/dT=
% hrxn(T)/Ru*T^2.El valor referencia corresponde a k1=kdm(298)°. Para
% finalizadades decálculo se conoce la expresión analítica que describe
% la entalpía de reacción hrxn(T).
kcor298=1.05677616E+16;
keq=kcor298*exp(hrxncor(T));
function hrxn = hrxncor ( T )
% Función que describe la integral sobre la parte derecha de la
% relación de Van't Hoff, utilizando para determinar la entalpía de
% reacción los polinomios NASA de cada una de las especies
% involucradas. La temperatura de referencia se establece en 298 K,
% dado que se conoce la entalpía de reacción a esa temperatura.
Ru= 8.3144598; % [kJ/kmol*K]
T1=298.0;
if T>200 && T <= 1000.0
    da1=8.29015520E-1;
    da2=-9.728138894E-3;
    da3=2.57155310E-5;
    da4=-2.72844208E-8;
    da5=1.03190417E-11;
elseif T > 1000.0 && T<6000
    da1=-6.98730770E-1;
    da2=5.98912808E-04;
    da3=-3.48360610E-8;
    da4=-1.62539546E-11;
    da5=1.93657548E-15;
else
end
hrxncor298=-131299; % Entalpía de reacción estandar [kJ/kmol CO]

```

```

hrxn=(hrxncor298/Ru-(da1*T1+da2/2*T1^2+da3/3*T1^3+da4/4*T1^4 ...
+da5/5*T1^5)) * (1/T1-1/T)+da1*log(T/T1)+da2/2*(T-T1) ...
+da3/6*(T^2-T1^2)+da4/12*(T^3-T1^3)+da5/20*(T^4-T1^4);
end
end

```

G. Herramientas matemáticas y numéricas.

G.1 Diferencias finitas

Método numérico utilizado para aproximar la solución de ecuaciones diferenciales ordinarias y en derivadas parciales, acompañadas por condiciones iniciales o de frontera. Poseen mayor estabilidad que los métodos paso a paso. Se valen de un método de discretización para representar el conjunto infinito de punto que representan la función. Existe variados esquemas de discretización del espacio, sin embargo los más conocidos corresponden a las diferencias progresivas, diferencias regresivas y las diferencias centrales.

En base al método utilizado en el presente trabajo, solo se presenta a continuación el método de *diferencias regresivas*, que requiere de un desarrollo en series de Taylor como sigue:

$$f(x - h) = f(x) - hf'(x) + \frac{h^2}{2} f''(\delta), \quad (\text{G.1})$$

lo que reordenando permite conocer la primera derivada de f :

$$f'(x) = \frac{f(x + h) - f(x)}{h} + \frac{h}{2} f''(\delta), \quad (\text{G.2})$$

siendo h el paso o discretización entre puntos y $\delta \in (x - h, x)$, algún punto dentro del intervalo. El error de truncamiento es de primer orden $\mathcal{O}(h)$.

G.2 Método de Newton – Raphson modificado

El método Newton – Raphson es utilizando para calcular las raíces de una función $f(x)$ numéricamente en base a la tangente de la curva, para iterativamente aproximar la raíz de la función. Sin embargo, debido a la multiplicidad de raíces que pueda tener, existe una versión modificada que soslaya este problema, al utilizar el hecho de que $f(x)$ y $u(x) = f(x)/f'(x)$ tienen las mismas raíces.

El método general utiliza un valor inicial cercano, necesario para inicial la iteración y generar la secuencia $\{x_n\}_{n=0}^{\infty}$, descrita por:

$$x_n = x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})}, \quad (\text{G.3})$$

para $n \geq 1$ y tal que $f \in C^2(a, b)$.

Al reemplazar:

$$u(x) = \frac{f(x)}{f'(x)},$$

en la relación G.3 se obtiene:

$$x_n = x_{n-1} - \frac{u(x_{n-1})}{u'(x_{n-1})}, \quad (\text{G.4})$$

y que al actualizar permite obtener la expresión deseada:

$$x_n = x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1}) \cdot f'(x_{n-1})}{[f'(x_{n-1})]^2 - f(x_{n-1}) \cdot f''(x_{n-1})}. \quad (\text{G.5})$$

La convergencia se encuentra asegurada al iniciar la iteración con un valor cercano a la solución.

G.3 Extrapolación de Richardson.

La extrapolación de Richardson es una herramienta numérica utilizada para determinar una solución exacta aproximada de series de cálculos computacionales consecutivos que van desde mallas gruesas hasta más finas. Para ser correctamente aplicada, es necesario que las soluciones converjan a un valor exacto a una tasa constante, significando entonces que ellas están dentro de un rango asintótico. Bajo éstas condiciones, la solución aproximada puede ser escrita como [18]:

$$f_{\text{exacto}} \approx f_1 + \frac{f_1 - f_2}{r^p - 1}, \quad (\text{G.6})$$

donde f_1 y f_2 corresponden a la solución de la malla fina y la malla más gruesa respectivamente; r es la proporción de refinamiento (h_2/h_1 , donde h es el espaciamiento de longitud, superficie o volumen) y p es el orden de convergencia.

No se puede asegurar de los cálculos por si solos, que la malla elegida se encuentre dentro de rango asintótico. Por lo tanto, antes de ocupar la relación G.6, se debe verificar que tanto f_1 como f_2 estén en aquel rango. Se puede extraer el orden observado de convergencia utilizando tres soluciones con mallas diferentes donde el espaciamiento se encuentre en base un valor constante de r , lo que significa $r = h_2/h_1 = h_3/h_2$. En base a lo anterior, se establece que el orden de convergencia observado se calcula como [18]:

$$p = \frac{\log\left(\frac{f_3 - f_2}{f_2 - f_1}\right)}{\log(r)}, \quad (\text{G.7})$$

por lo que, si su resultado coincide con el orden de convergencia esperado del método utilizado, indicaría que los cálculos numéricos para f_1 , f_2 y f_3 se encuentran dentro del rango asintótico a la solución exacta.

G.4 Derivación implícita.

Sea F una función con derivadas parciales continuas en una región $U \subseteq \mathbb{R}^2$ y sea (x_0, y_0, z_0) un punto interior a U tal que $F(x_0, y_0, z_0) = 0$ y $F_z(x_0, y_0, z_0) \neq 0$. Entonces existe un disco $D \subseteq \mathbb{R}^2$, centrado en (x_0, y_0) , y una única función $z: (x, y) \in D \subseteq \mathbb{R}^2 \rightarrow (x, y) \in \mathbb{R}$ con derivadas parciales continuas en D tal que $z_0 = z(x_0, y_0)$ y $z = z(x, y)$ que es solución de la ecuación $F(x, y, z) = 0$, es decir, se verifica que $F(x, y, z(x, y)) = 0$ para todo $(x, y) \in D$. Luego las derivadas parciales de la función z vienen dadas por:

$$z_x(x, y) = -\frac{F_x(x, y, z(x, y))}{F_z(x, y, z(x, y))} \text{ y } z_y(x, y) = -\frac{F_y(x, y, z(x, y))}{F_z(x, y, z(x, y))}, \quad (\text{G.8})$$

para cada $(x, y) \in D$. Lo mismo aplicaca para una función $x(y, z)$ o $y(x, z)$.

G.5 Relaciones de derivadas parciales

Sea z una función que depende de dos (o más) variables en la forma $z = z(x, y)$. Al tomar su diferencial total en función de x e y se tiene:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy, \quad (\text{G.9})$$

que puede ser reescrita como:

$$dz = M dx + N dy, \quad (\text{G.10})$$

donde:

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \text{ y } N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

Tomando la derivada parcial de M con respecto a y , y de N con respecto a x , se tiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \text{ y } \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}.$$

Dado que el orden de derivación no tiene importancia si éstas son propiedades (son funciones de punto continuas y sus derivadas son exactas), se puede establecer que las dos relaciones anteriores son idénticas:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (\text{G.11})$$

Su utilidad reside en que permite conocer si el diferencial dz es exacta o inexacta. Otras relaciones importantes se obtienen al expresar la función $z = z(x, y)$ en la forma $x = x(y, z)$ tomándose como variables independientes y y z . En ese caso, al tomar el diferencial total de x se obtiene:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \quad (\text{G.12})$$

Al eliminar dx al combinar las relaciones G.1 y G.12, se tiene:

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dz,$$

que al reordenar:

$$\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy = \left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right] dz. \quad (\text{G.13})$$

Las variables y y z son independientes entre si, lo que en consecuencia lleva a determinar que pueden variar de manera independiente. Por lo tanto, si por ejemplo se dejase constante y ($dy = 0$), y z pudiese variar sobre el intervalo de valores ($dz \neq 0$), se tendría que para que la igualdad en G.13 sea válida los términos entre corchetes debiesen ser iguales a cero, sin que importen los valores de y y z . Al igual a cero cada grupo entre corchetes se obtiene:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}, \quad (\text{G.14})$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (\text{G.15})$$

La primera recibe el nombre de relación de reciprocidad y muestra que la inversa de una derivada parcial es igual a su recíproco y la segunda se denomina relación cíclica, ampliamente utilizada en termodinámica.

H. Desarrollo de términos diferenciales e integrales

Dado que la densidad ρ se encuentra implícita en la relación para la presión $P(T, \rho)$ y no es posible despejarla a un solo lado de la expresión, es que se debe recurrir a la derivación implícita para obtener su derivada en ∂T tal que existe una función $f(P, \rho, T)$, que se expresa como, al igualar toda la expresión $P(T, \rho)$ a 0:

$$f(P, \rho, T) = \rho RT + \left(a_2 - \frac{a_3}{T} - \frac{a_4}{T^3}\right) RT \rho^2 + \left(a_5 - \frac{a_6}{T}\right) RT \rho^3 + a_6 a_8 R \rho^6 + \frac{a_7 R \rho^3 (1 + a_1 \rho^2) \cdot \exp(-a_1 \rho^2)}{T^2} - P. \quad (\text{H.1})$$

Por lo tanto, su desarrollo preliminar puede ser descrito de la siguiente manera, en base al cálculo diferencial:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{f_T}{f_\rho} = -\frac{\partial f / \partial T}{\partial f / \partial \rho}. \quad (\text{H.2})$$

Luego de programar la función f en el software *Matlab*, y computar los cálculos necesarios se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = & -(R\rho - R\rho^2(a_3/T - a_2 + a_4/T^3) + R\rho^3(a_5 - a_6/T) \\ & + R\rho^2T(a_3/T^2 + (3a_4)/T^4) + (a_6R\rho^3)/T - (2a_7R\rho^3 \\ & \cdot \exp(-a_1\rho^2) \cdot (a_1\rho^2 + 1))/T^3)/(RT + 6a_6a_8R\rho^5 \\ & + 3R\rho^2T(a_5 - a_6/T) - 2R\rho T(a_3/T - a_2 + a_4/T^3) \\ & + (2a_1a_7R\rho^4 \cdot \exp(-a_1\rho^2))/T^2 + (3a_7R\rho^2 \cdot \exp(-a_1\rho^2) \\ & \cdot (a_1\rho^2 + 1))/T^2 - (2a_1a_7R\rho^4 \cdot \exp(-a_1\rho^2) \cdot (a_1\rho^2 \\ & + 1))/T^2). \end{aligned} \quad (\text{H.3})$$

Para calcular la desviación de la capacidad calorífica del gas real sobre la del gas ideal o de presión cero, es necesario primero reemplazar en la relación el siguiente cambio:

$$v = 1/\rho,$$

$$dv = -1/\rho^2 d\rho.$$

Luego reemplazando en la expresión, se tiene:

$$(C_p - C_{p0})_T = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP,$$

$$(C_p - C_{p0})_T = T \int_0^P \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P dP.$$

Utilizando el software *Matlab* y con la información en H.3 se procede a derivar y a realizar la consecuente integración con la ayuda del programa, obteniéndose:

$$\begin{aligned} (C_p - C_{p0})_T = & (P \left(T^6 \cdot \exp(2a_1\rho^2) - 6a_7^2\rho^4 - 12a_1a_7^2\rho^6 - 2a_1^2a_7^2\rho^8 \right. \\ & + 4a_1^3a_7^2\rho^{10} - 4a_4^2\rho^2 \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 4a_5\rho^2T^6 \cdot \exp(2a_1\rho^2) \\ & + 2a_2^2\rho^2T^6 \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 3a_5^2\rho^4T^6 \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 12a_4\rho T^3 \\ & \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 3a_2\rho T^6 \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 20a_2a_4\rho^2T^3 \\ & \cdot \exp(2a_1\rho^2) - 12a_3a_4\rho^2T^2 \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 28a_4a_5\rho^3T^3 \\ & \cdot \exp(2a_1\rho^2) - 18a_4a_6\rho^3T^2 \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 5a_2a_5\rho^3T^6 \\ & \cdot \exp(2a_1\rho^2) + 36a_4a_6a_8\rho^6T^2 \cdot \exp(2a_1\rho^2) \Big) - P \cdot \exp(a_1\rho^2) \\ & \cdot (-4a_5a_7a_1^2\rho^8T^3 - 4a_2a_7a_1^2\rho^7T^3 + 4a_4a_7a_1^2\rho^7 \\ & - 4a_7a_1^2\rho^6T^3 + 36a_6a_7a_8a_1\rho^9T^2 + 30a_5a_7a_1\rho^6T^3 \\ & - 18a_6a_7a_1\rho^6T^2 + 22a_2a_7a_1\rho^5T^3 - 12a_3a_7a_1\rho^5T^2 \\ & - 10a_4a_7a_1\rho^5 + 14a_7a_1\rho^4T^3 + 36a_6a_7a_8\rho^7T^2 \\ & + 30a_5a_7\rho^4T^3 - 18a_6a_7\rho^4T^2 + 22a_2a_7\rho^3T^3 - 12a_3a_7\rho^3T^2 \\ & - 10a_4a_7\rho^3 \\ & + 14a_7\rho^2T^3)) \\ & /(\rho T \left(T^3 \cdot \exp(a_1\rho^2) + 3a_7\rho^2 - 2a_4\rho \cdot \exp(a_1\rho^2) - 2a_1^2a_7\rho^6 \right. \\ & + 3a_1a_7\rho^4 + 3a_5\rho^2T^3 \cdot \exp(a_1\rho^2) - 3a_6\rho^2T^2 \cdot \exp(a_1\rho^2) \\ & + 2a_2\rho T^3 \cdot \exp(a_1\rho^2) - 2a_3\rho T^2 \cdot \exp(a_1\rho^2) + 6a_6a_8\rho^5T^2 \\ & \cdot \exp(a_1\rho^2) \Big)^2). \end{aligned} \tag{H.4}$$

Para calcular la capacidad calorífica a presión cero C_{p0} se utiliza la siguiente expresión:

$$C_{p0}(T) = \frac{1}{pm} \left(\sum_{i=1}^8 pm_i y_i C_{p0,i}(T) \right) = \frac{1}{pm} \left(\sum_{i=1}^8 y_i \bar{C}_{p0,i}(T) \right), \quad (\text{H.5})$$

tal que $\bar{C}_{p0,i}(T)$ corresponde a la capacidad calorífica molar que se encuentra descrita por el polinomio NASA (relación 4.1) y es específico para cada especie de gas.

Las siguientes expresiones permiten calcular los factores a determinar para computar la velocidad del sonido en base a los parámetros termodinámicos del flujo y su comportamiento $P - v - T$. Una propiedad necesaria de conocer corresponde al calor específico a volumen constante del gas real que puede ser obtenida en función del calor específico a presión constante con la relación:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v.$$

Realizando el cambio de variable diferencial en la relación anterior se tiene:

$$C_p - C_v = - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho. \quad (\text{H.6})$$

Utilizando el software *Matlab* y desarrollando la expresión con la ayuda del programa, se obtiene:

$$\begin{aligned} C_p - C_v = & (T (R\rho - R\rho^2(a_3/T - a_2 + a_4/T^3) + R\rho^3(a_5 - a_6/T) \\ & + R\rho^2T(a_3/T^2 + 3a_4/T^4) + a_6R\rho^3/T \\ & - 2a_7R\rho^3 \cdot \exp(-a_1\rho^2)(a_1\rho^2 + 1)/T^3)^2)/(\rho^2(RT \\ & + 6a_6a_8R\rho^5 + 3R\rho^2T(a_5 - a_6/T) - 2R\rho T(a_3/T \\ & - a_2 + a_4/T^3) + (2a_1a_7R\rho^4 \cdot \exp(-a_1\rho^2))/T^2 \\ & + (3a_7R\rho^2 \cdot \exp(-a_1\rho^2)(a_1\rho^2 + 1))/T^2 \\ & - (2a_1a_7R\rho^4 \cdot \exp(-a_1\rho^2) \cdot (a_1\rho^2 + 1))/T^2)). \end{aligned} \quad (\text{H.7})$$

De similar forma, al programar la función $P(T, \rho)$ en el software *Matlab* y calcular las derivadas en $d\rho$ y dT , se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = & \left(1 + \left(a_2 - \frac{a_3}{T} - \frac{a_4}{T^3}\right) 2 * \rho + \left(a_5 - \frac{a_6}{T}\right) 3\rho^2 + a_6 a_8 6\rho^5 \right. \\
& + \frac{a_7(3\rho^2 + a_1 5\rho^4) \cdot \exp(-a_1 \rho^2)}{T^3} \\
& \left. + \frac{a_7(-2\rho a_1) \cdot (\rho^3 + a_1 \rho^5) \cdot \exp(-a_1 \rho^2)}{T^3}\right) \cdot RT,
\end{aligned} \tag{H.8}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = \left(1 + \left(a_2 + \frac{2a_4}{T^3}\right) \rho + a_5 \rho^2 - \frac{2a_7 \rho^2 (1 + a_1 \rho^2) \cdot \exp(-a_1 \rho^2)}{T^3}\right) \cdot R\rho, \tag{H.9}$$

que sirven para calcular la velocidad del sonido en el medio.

I. Código Fortran

Programa principal

```
program tobera_subsonica_pout

use prop_termo, only: Ru
use densidad_o
use cal_proptransp_mezcla
use factor_de_friccion
use BWR_coef
use funciones_1
use temperatura_saturacion

implicit none

integer, parameter:: np=8, n=3, N_divisiones=1000
integer:: k, z

!CARACTERÍSTICAS DEL PROBLEMA
! rugosidad [m], radio [m], largo tubo [m],
! diametro nominal Te 2" en [m], Perimetro sección transversal [m], Area sec transv. [m2]
! Area entrada Te NPT 2" en [m2], paso espacial [m]
REAL(kind=8), parameter:: e=9.0d-5, ra=1.7d-2, l=9.2275d-1, &
& dTee=5.738d-2, pe=pi*2.0*ra, Ar= pi*ra**2, &
& Ar1=pi*(dTee/2)**2, dx=l/N_divisiones

!Factor de perdida por TEE, factor de pérdida por contraccion repentina
REAL(kind=8), parameter:: K1=1.4, K2=4.2d-1*(1.0d0-(ra*2)**2/dTee**2)
!CONSTANTES MEC. FLUIDOS y TRANSF. DE CALOR
! Reynolds, Reynolds_e, Nusselt, Prantl, Mach, factor de friccion, tasa de calor especifico
REAL(kind=8):: re, re_e, nu, pr, Ma, f, tk
! Const Transf por conveccion [W/ m2 K], Viscosidad de la mezcla [kg/ m s],
!Conductividad de la mezcla [W/ m K]
REAL(kind=8):: h, nu_m, k_m
!Velocidad [m/s], Masa molecular de cada gas [kg/kmol],
! Fraccion molar componentes mezcla (GN+H2O),
! Coef BWR de la mezcla, R del gas, masa molecular de la mezcla [kg/kmol]
REAL(kind=8):: vel, pmi(np), xi(np), am(np), Rg, wm

!VARIABLES DE INGRESO POR PANTALLA
! Flujo másico en [kg/hr], Temperatura de inyeccion [K], Relación vapor- GN molar
REAL(kind=8):: fm, t0, rvgn
!VARIABLES DE DETENCION
REAL(kind=8):: tol, errorr, dif(4), difMa, tolMa, difpout

!MATRICES y VECTORES de almacenamiento
! Vector solución, condición inicial en i-1 , velocidad i, velocidad en i-1
REAL(kind=8):: ys(n), ys0(n), y0(n), vels, vels0
!Orden de ys=(P, T, Rho)

!VARIABLES PROMEDIO sobre el segmento diferencial
! Temperatura [K], Presión [Pa], Densidad [kg/m3] ,
! Velocidad [m/s], Temperatura de pared promedio en dx [K]
```

```

REAL(kind=8):: Pme, Tm, Rhom, Velm, Tpm

!VARIABLES AUXILIARES DE PERSECUCION DE LA PRESION DE AHOGAMIENTO
! Limite Sup [Pa], limite inferior [Pa], mas variables auxiliares
REAL(kind=8):: pa, pb, paux, half, pdif, y0aux, pprint
! Variable logica para salir del loop Do While de mayor jerarquia
logical :: salir=.true., salir1=.true.
! Perdida de presion por accesorios [Pa], Densidad del vapor de agua [kg/m3],
! Temperatura de saturacion [K]
REAL(kind=8):: dltp, rhoh2o, p_h2o, tesat

!Composición elemental Gas Natural (mole %)
! CH4 91.15 , C2H6 5.56 , C3H8 0.16 , C4H10n 0.01 , C4H10i 0.01, N2 0.72, CO2 2.39
WRITE(*,'(A)') "***** Programa Tobera Subsonica *****"
WRITE(*,'(A)') "Ingresar flujo masico de la mezcla en kg/hr"
READ(*,'(F7.1)') fm
WRITE(*,'(A)') "Ingresar temperatura de inyección &
                & en Kelvin en la forma F7.1 ej: 459.9"
READ(*,'(F5.1)') t0
WRITE(*,'(A)') "Ingresar Rvgn molar en la forma F3.1 ej: 3.4"
READ(*,'(F3.1)') rvgn

!Corregimos la unidad del flujo másico a kg/s
fm=fm/3600.0d0

!Especificamos la fracción molar de cada gas en la mezcla en el siguiente orden
! CH4, C2H6, C3H8, C4H10n, C4H10i, N2, CO2, H2O (Vapor)

xi(8) = rvgn/(rvgn+1.0)
xi(1) = (1.0-xi(8))*9.115d-1
xi(2) = (1.0-xi(8))*5.56d-2
xi(3) = (1.0-xi(8))*1.6d-3
xi(4) = (1.0-xi(8))*1.0d-4
xi(5) = (1.0-xi(8))*1.0d-4
xi(6) = (1.0-xi(8))*7.2d-3
xi(7) = (1.0-xi(8))*2.39d-2

!Obtenemos los coeficientes de la ecuacion de estado de Benedict-Webb-Rubin
! para la mezcla, ademas de la masa molecular de los gases
! (es utilizado para determinar la viscosidad y la conductividad de la mezcla)
! y el R de la mezcla de gases.
call coef(np, xi, am, pmi, Rg)
wm = Ru*1000.0d0/Rg

!Especificamos el valor inicial de pa y pb
pa = 133184.0d0 ![Pa]
pb = 15.0d6 ![Pa]

!Establecemos la tolerancia de detencion para los valores del elemento diferencial
tol=1.0d-6
!Establecemos la tolerancia para aceptar un valor de Mach cercano a la barrera sonica
! a la salida de la tobera
tolMa = 1.0d-4

y0aux=1.0d0
Do while(salir .EQV. .true.)

```

salir1= .true.

```
!Especificamos Condiciones Iniciales
! Po, To , Rho_o y Vel_o
half = (pb-pa)/2.0d0
y0(1) = pa + half ! [Pa]
pdif = y0aux-y0(1)
paux = y0(1)
!TEMPERATURA INICIAL
y0(2) = t0 ! [K]
OPEN(unit=82,file="presion.txt", Status='REPLACE')
WRITE(82,'(1X,g11.6)', advance="NO") y0(1)
! Calculamos un valor de la densidad a corregir,
! utilizando la ecuación de estado de gas ideal
y0(3) = y0(1)/(y0(2)*Rg)
! Lo corregimos, utilizando el valor como primera aproximación, pero
! ahora utilizando la ecuación de estado de BWR
call densidad_inicial(np, y0(1), y0(2), y0(3), Rg, am)
!Determinamos la velocidad a la entrada de la TEE
vel = fm/(Ar1*y0(3))
!Determinamos la caída de presión
dltp = 0.5d0*y0(3)*vel**2*K1
y0(1) = y0(1) - dltp
write(82,'(1X,g11.6)', advance="NO") y0(1)
!Determinamos la densidad a esta nueva presión
y0(3) = y0(1)/(y0(2)*Rg)
! Lo corregimos, utilizando el valor como primera aproximación, pero
! ahora utilizando la ecuación de estado de BWR
call densidad_inicial(np, y0(1), y0(2), y0(3), Rg, am)

!Determinamos la velocidad promedio inmediatamente en la entrada del diametro menor,
! utilizando la densidad a la presión que considera la pérdidas por la conexión en TEE
vel = fm/(Ar*y0(3))
!Determinamos la posible caída de presión por contracción repentina
dltp = 0.5d0*y0(3)*vel**2*K2
!Obtenemos la presión inicial a la entrada de la tobera en estudio
y0(1) = y0(1) - dltp
write(82,'(1X,g11.6)') y0(1)
!Volvemos a determinar las condiciones iniciales, a excepción de la temperatura
! que se considera constante hasta ese punto
!Determinamos la densidad
y0(3) = y0(1)/(y0(2)*Rg)
! Lo corregimos, utilizando el valor como primera aproximación, pero
! ahora utilizando la ecuación de estado de BWR
call densidad_inicial(np, y0(1), y0(2), y0(3), Rg, am)

!Luego la velocidad inicial
vel = fm/(Ar*y0(3))

!Calculamos la densidad parcial del vapor de agua
rhoh2o = (y0(3)/wm)*xi(8)*pmi(8) ![kg/m3]
call tempsat(y0(2),Ph2o(y0(2),rhoh2o),tesat)

Ma = vel/vel_son(np, y0(1), y0(2), y0(3), wm, Rg, xi, am)
tk = Cp(np, y0(1), y0(2), y0(3),wm, xi, am)/&
```

```

& Cv(np, y0(1) , y0(2), y0(3), wm, Rg, xi, am)

if(Ma>=1.0d0) then
  ! Criterio de detención si no existe solución bajo las condiciones:
  ! Pout=133504 Pa ^ Ma<=1
  if(dabs(pdif)<=1.0d-3) then
    CLOSE(unit=82)
    WRITE(*,'(A)') "No existe solucion dentro del rango&
    & 133,184 kPa y 15 MPa"
    STOP
  end if
  y0aux=paux
  pa = paux
  Close(unit=82)
  salir1=.false.
end if

do while (salir1 .EQV. .true.)

  !Abrimos el archivo para guardar los datos
  OPEN(unit=90, file="datos4.txt",status='REPLACE')
  WRITE(90,'(g12.6,1X,g11.6,1X,F7.2,1X,F10.7,1X,F7.2)',&
  & advance="NO") 0.0d0,y0(1),y0(2),y0(3),vel

  do k =1, N_divisiones

    ! Suposición: toda variable promedio en el elemento diferencial
    ! en un principio corresponde al valor de ella en la cara aguas abajo.
    Pme = y0(1)
    Tm = y0(2)
    Rhom = y0(3)
    Velm = vel

    ! Calculamos la temperatura promedio de la pared
    ! entre la posición i e i+1,
    Tpm= (Tp(dx*(k-1))+Tp(dx*k))/2.0d0

    errorr = 0.0d0
    ys0 = y0
    vels0=vel
    do while(errorr <tol)

      ! Obtenemos la viscosidad y la conductividad termica de
      ! la mezcla a la temperatura promedio supuesta.
      call visc_cond(np, Tm, xi, pmi, nu_m, k_m)

      !Calculamos el Reynolds
      re = rhom*velm*ra*2/nu_m
      !Calculamos la primera aproximación de f con Halland
      f = 1.0d0/(3.4735d0-1.5635d0*&
      &dlog((e/ra)**1.11d0+63.6350d0/Re))**2.0d0
      ! Calculamos f con la correlación de Colebrook White
      ! utilizando Newton Raphson (relación implícita de f)
      call factorf(f, e, ra, re)

      ! Calculamos el Numero de Prandtl

```

```

pr = nu_m*Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)/k_m

! Calculamos Reynolds_e
re_e = e*ut(f, Velm)*Rhom/nu_m

! Calculamos el Número de Nusselt con la correlacion de Bhatti y Shah
nu = (re*pr*(f/2.0))/(1.0+ dsqrt(f/2.0)*&
&(4.5*re_e**(2.0d-1)*pr**(5.0d-1)-8.48))

! Determinamos la constante de tranferencia de calor por
! conveccion en la superficie del tubo [W/ m2 K]
h= nu*k_m/(2.0*ra)

if(k==1 .and. errorr==0.0d0)then
  WRITE(90,'(1X,g8.2,1X,g10.5,1X,F7.5,1X,&
&F7.5,1X,F7.5,1X,F7.2,1X,g11.6,1X,F7.2)')&
& re,4*f,pr,Ma,tk,Tpm,Ph2o(y0(2),rho2o),tesat
end if

! Densidad kg/m3
ys(3)=((Velm**2.0d0 - dpdrho(np, Tm, Rhom, Rg, am))*&
& y0(3) +Velm**2.0d0*Tm*&
& dpdt(np, Tm, Rhom, Rg, am)*&
& drhodt(np,Tm,Rhom,Rg,am)*y0(3)/&
&(Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)*Rhom**2.0d0)&
& +(h*(Tpm-Tm)+0.5d0*f*Rhom*velm**3)*&
& dx*pe*dpdt(np, Tm, Rhom, Rg, am)/&
&(Rhom*Ar*Velm*Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)) &
& -2.0d0*9.81d0*dx*dsin(9.87d0*pi/180.0d0)*&
& dpdt(np, Tm, Rhom, Rg, am)/&
& Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)&
& +Tm*dpdt(np, Tm, Rhom, Rg, am)*&
& dx*pe*f*Rhom*Velm**2.0d0/(2.0d0*Ar)*&
& drhodt(np,Tm,Rhom,Rg,am)/(Rhom**2.0d0*&
& Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)*Rhom**2.0d0)&
& -Tm*9.81d0*dx*dsin(9.87d0*pi/180.0d0)*&
& dpdt(np, Tm, Rhom, Rg, am)*&
& drhodt(np,Tm,Rhom,Rg,am)/&
&(Rhom*Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am))&
& +dx*pe*f*Rhom*Velm**2.0d0/(2.0d0*Ar)&
& - Rhom*9.81d0*dx*dsin(9.87d0*pi/180.0d0))/&
& ((Velm**2.0d0 - dpdrho(np, Tm, Rhom, Rg, am)) &
& +Velm**2.0d0*Tm*dpdt(np, Tm, Rhom, Rg, am)*&
& drhodt(np,Tm,Rhom,Rg,am)/&
& (Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)*Rhom**2.0d0))

! Presion Pa
ys(1)=y0(1) - y0(3)*Velm**2.0d0 - &
& dx*pe*f*Rhom*Velm**2.0d0/(2.0d0*Ar)&
& + Rhom*9.81d0*dx*&
& dsin(9.87d0*pi/180.0d0) + ys(3)*Velm**2.0d0

! Temperatura K
ys(2) = (Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)*y0(2) &
& + (y0(1) - ys(1))*&
& Tm*drhodt(np,Tm,Rhom,Rg,am)/Rhom**2.0d0 &

```

```

& + (h*(Tpm-Tm)+0.5d0*f*Rhom*velm**3)*&
&dx*pe/(Rhom*Ar*Velm)&
& - 2.0d0*9.81d0*dx*d sin(9.87d0*pi/180.0d0))/&
&Cp(np, Pme, Tm, Rhom, wm, xi, am)

! Calculamos la velocidad promedio en i+1
vels = 1/Rhom*(Velm*(y0(3)-ys(3)))+vel

! Recalculamos las variables promedio
Pme = (y0(1)+ys(1))/2.0d0
Tm = (y0(2)+ys(2))/2.0d0
Rhom = (y0(3)+ys(3))/2.0d0
Velm = (vel + vels)/2.0d0

tk = Cp(np, Pme, Tm, Rhom,wm, xi, am)/&
&Cv(np, Pme, Tm, Rhom, wm, Rg, xi, am)

dif = (/ys(1)-ys0(1),ys(2)-ys0(2),&
&ys(3)-ys0(3),vels-vels0/)
! Calculamos el error, parametro de detencion
! del bucle dentro del elemento diferencial
errorr =maxval(dabs(dif))

ys0 = ys
vels0 = vels

! Calculamos el numero de MACH
Ma = vels/vel_son(np , Pme ,&
&Tm, Rhom, wm, Rg, xi, am)

if(Ma>=1.0d0) then
    exit
end if
end do

! Calculamos la densidad parcial del vapor de agua
rhoh2o = (ys(3)/wm)*xi(8)*pmi(8) ![kg/m3]
! Calculamos numéricamente la temperatura
! de saturacion a la presion parcial del vapor
call tempsat(ys(2)-100.0d0,&
&Ph2o(ys(2),rhoh2o),tesat)

!Guardamos el resultado en el archivo de datos
WRITE(90,'(g12.6,1X,g11.6,1X,F7.2,1X,&
&F10.7,1X,F7.2,1X,g8.2,1X,&
&g10.5,1X,F7.5,1X,F7.5,1X,F7.5,&
&1X,F7.2,1X,g11.6,1X,F7.2)') k*dx,&
&ys(1),ys(2),ys(3),vels,re,&
&4*f,pr,Ma,tk,Tpm,Ph2o(ys(2), rhoh2o),tesat

!Calculamos si estamos por sobre o bajo el Mach
difMa = Ma-1.0d0

!Bloque de correccion
if((k<=N_divisiones .and. difMa>0.0d0)&

```

```

&.or.(isnan(Ma).EQV. .true.)) then
    pa = paux
    CLOSE(unit=90)
    CLOSE(unit=82)
    ! Criterio de detencion si no existe
    ! solución bajo las condiciones:
    ! Pout=133184 Pa ^ Ma<=1
    if(dabs(pdif)<=1.0d-3) then
        Write(*,'(A)') "No existe solucion &
        & dentro del rango 133.184 kPa y 15 MPa"
        STOP
    end if
    y0aux=paux
    exit
end if

!Actualizamos el Valor inicial para la siguiente seccion
y0 = ys
vel = vels
end do

!Calculamos si estamos cerca del valor ideal a la salida de la tobera
difpout=ys(1)-133184.0

!difMa = Ma-1.0d0
if((k-1)==N_divisiones .and. difMa<=0.0d0&
& .and. difpout>0.0d0) then
    pb = paux
    CLOSE(unit=90)
    CLOSE(unit=82)
end if

if((k-1)==N_divisiones .and. difMa<=0.0d0&
& .and. difpout<0.0d0) then
    pa = paux
    CLOSE(unit=90)
    CLOSE(unit=82)
end if

salir1 = .false.
if((k-1)==N_divisiones .and. &
&dabs(difpout)<=1.0d-1 .and. difMa<=0.0d0) then
    salir = .false.
    exit
end if
end do
end do

OPEN(unit=81,file="presion.txt", Status='old', action='READ')
READ(81,'(1X,g11.6)') pprint
WRITE(*,'(A,g11.6,A)') "presion de inyeccion: ",pprint,"Pa"
CLOSE(unit=81)

WRITE(*,'(A)') "El calculo ha finalizado con exito"

end program tobera_subsonica_pout

```

Calores específicos

Module prop_termo

```
implicit none
real(kind=8), parameter:: Ru = 8.314510 !J/mol K
```

Contains

Function CpCH4(T)

```
implicit none

real(kind=8), intent(in):: T
real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
real(kind=8):: CpCH4

if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then

    a1 = 5.14987613
    a2 = -1.36709788d-02
    a3 = 4.91800599d-05
    a4 = -4.84743026d-08
    a5 = 1.66693956d-11

end if

if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then

    a1 = 1.63552643
    a2 = 1.00842795d-02
    a3 = -3.36916254d-06
    a4 = 5.34958667d-10
    a5 = -3.15518833d-14

end if

CpCH4 = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 + a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/mol K

end function CpCH4
```

Function CpC2H6(T)

```
implicit none

real(kind=8), intent(in):: T
real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
real(kind=8):: CpC2H6

if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then

    a1 = 4.29142492
    a2 = -5.50164270d-03
    a3 = 5.99438288d-05
    a4 = -7.08466285d-08
    a5 = 2.68686771d-11
```

```

end if

if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then

    a1 = 4.04666674
    a2 = 1.53638766d-02
    a3 = -5.47039321d-06
    a4 = 8.77826228d-10
    a5 = -5.23167305d-14

end if

CpC2H6 = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 + a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/mol K

end function CpC2H6

Function CpC3H8(T)

implicit none

real(kind=8), intent(in):: T
real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
real(kind=8):: CpC3H8

if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then

    a1 = 4.21102620
    a2 = 1.71599803d-03
    a3 = 7.06183472d-05
    a4 = -9.19694116d-08
    a5 = 3.64421372d-11

end if

if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then

    a1 = 6.66789363
    a2 = 2.06120214d-02
    a3 = -7.36553027d-06
    a4 = 1.18440761d-09
    a5 = -7.06963210d-14

end if

CpC3H8 = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 + a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/mol K

end function CpC3H8

Function CpC4H10n(T)

implicit none

real(kind=8), intent(in):: T
real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
real(kind=8):: CpC4H10n

```

```

if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then

    a1 = 6.14746806
    a2 = 1.55947389d-04
    a3 = 9.67913517d-05
    a4 = -1.25483910d-07
    a5 = 4.97816555d-11

end if

if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then

    a1 = 9.44535834
    a2 = 2.57858073d-02
    a3 = -9.23619122d-06
    a4 = 1.48632755d-09
    a5 = -8.87897158d-14

end if

CpC4H10n = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 +a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/molK

end function CpC4H10n

Function CpC4H10i(T)

implicit none

real(kind=8), intent(in):: T
real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
real(kind=8):: CpC4H10i

if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then

    a1 = 4.45479276
    a2 = 8.26057985d-03
    a3 = 8.29886664d-05
    a4 = -1.14647642d-07
    a5 = 4.64570101d-11

end if

if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then

    a1 = 9.76991245
    a2 = 2.54997210d-02
    a3 = -9.14142932d-06
    a4 = 1.47328271d-09
    a5 = -8.80800188d-14

end if

CpC4H10i = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 +a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/mol K

end function CpC4H10i

```

Function CpN2(T)

implicit none

```
real(kind=8), intent(in):: T
real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
real(kind=8):: CpN2
```

```
if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then
```

```
    a1 = 3.53100528
    a2 = -1.23660987d-04
    a3 = -5.02999437d-07
    a4 = 2.43530612d-09
    a5 = -1.40881235d-12
```

```
end if
```

```
if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then
```

```
    a1 = 2.95257626
    a2 = 1.39690057d-03
    a3 = -4.92631691d-07
    a4 = 7.86010367d-11
    a5 = -4.60755321d-16
```

```
end if
```

```
CpN2 = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 + a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/mol K
```

end function CpN2

Function CpCO2(T)

implicit none

```
real(kind=8), intent(in):: T
real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
real(kind=8):: CpCO2
```

```
if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then
```

```
    a1 = 2.35677352
    a2 = 8.98459677d-03
    a3 = -7.12356269d-06
    a4 = 2.45919022d-09
    a5 = -1.43699548d-13
```

```
end if
```

```
if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then
```

```
    a1 = 4.63659493
    a2 = 2.74131991d-03
    a3 = -9.95828531d-07
```

```

        a4 = 1.60373011d-10
        a5 = -9.16103468d-15

    end if

    CpCO2 = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 + a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/mol K

end function CpCO2

Function CpH2O(T)

    implicit none

    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: a1, a2, a3, a4, a5
    real(kind=8):: CpH2O

    if(T>=200.0 .and. T<1000.0) then

        a1 = 4.19864056
        a2 = -2.03643410d-03
        a3 = 6.52040211d-06
        a4 = -5.48797062d-09
        a5 = 1.77197817d-12

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=6000.0) then

        a1 = 2.67703787
        a2 = 2.97318329d-03
        a3 = -7.73769690d-07
        a4 = 9.44336689d-11
        a5 = -4.26900959d-15

    end if

    CpH2O = Ru*(a1 + a2*T + a3*T**2.0 + a4*T**3.0 + a5*T**4.0) !J/mol K

end function CpH2O

end module

```

Propiedades de transporte: viscosidad dinámica y conductividad.

```
module prop_transp
```

```
!factores de corrección de unidades
```

```
implicit none
```

```
real(kind=8), parameter:: up = 1.0d-7 ! 1 uP = 10-7 kg/ (m s)
```

```
real(kind=8), parameter:: ula = 1.0d-4 ! 1 uW/cm K = 10-4 W/ m K
```

```
Contains
```

```
! METANO
```

```
function uch4(T)
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: T
```

```
real(kind=8):: uch4, A, B, C, D
```

```
if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then
```

```
    A = 5.7388074d-01
```

```
    B = -9.8544160d+01
```

```
    C = 2.0012204d+03
```

```
    D = 1.7536015
```

```
end if
```

```
if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then
```

```
    A = 6.5074534d-01
```

```
    B = 2.3936771d+01
```

```
    C = -2.2020183d+04
```

```
    D = 1.1244058
```

```
end if
```

```
uCH4 = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/ (m s)
```

```
end function uch4
```

```
function kch4(T)
```

```
implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: T
```

```
real(kind=8):: kch4, A, B, C, D
```

```
if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then
```

```
    A = 1.1770360
```

```
    B = -1.7422121d+02
```

```
    C = 2.2865563d+04
```

```
    D = -5.5146852d-01
```

```
end if
```

```
if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then
```

```

        A = 4.9214767d-01
        B = -9.1598343d+02
        C = 8.7265127d+04
        D = 4.8489412

    end if

    kch4 = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kch4

! ETANO
function uc2h6(T)

    Implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: uc2h6, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 5.5619461d-01
        B = -1.5265690d+02
        C = 5.6050805d+03
        D = 1.8241467

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.5422199d-01
        B = 5.1041684d+01
        C = -5.1534435d+04
        D = 1.0006480

    end if

    uc2h6 = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/ (m s)

end function uc2h6

function kc2h6(T)

    implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: kc2h6, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 8.7089937d-01
        B = -4.5633731d+02
        C = 3.1766620d+04
        D = 1.6351124

    end if

```

```

if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

    A = 4.7062424d-01
    B = -9.6911156d+02
    C = 1.0907459d+05
    D = 4.8272647

end if

kc2h6 = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kc2h6

!PROPANO
function uc3h8(T)

    Implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: uc3h8, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 5.4679651d-01
        B = -1.7696657d+02
        C = 7.7856045d+03
        D = 1.8001056

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.5294463d-01
        B = 4.9357706d+01
        C = -5.8312245d+04
        D = 9.0667797d-01

    end if

    uc3h8 = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/ (m s)

end function uc3h8

function kc3h8(T)

    implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8)::kc3h8, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A =7.4388890d-01
        B = -5.5911365d+02
        C = 3.6290570d+04
        D = 2.4613167

    end if

```

```

if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

    A = 4.7421324d-01
    B = -9.4559650d+02
    C = 1.0647490d+05
    D = 4.6336342

end if

kc3h8 = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kc3h8

!N- BUTANE
function uc4h10n(T)

    Implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: uc4h10n, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 6.8141614d-01
        B = -2.5412492d+02
        C = 2.2317723d+04
        D = 1.0228466

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.0074817d-01
        B = -2.3466020d+02
        C = -1.9061014d+04
        D = 1.5996809

    end if

    uc4h10n = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/ (m s)

end function uc4h10n

function kc4h10n(T)

    implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8)::kc4h10n, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A =8.3404393d-01
        B = -6.4023382d+02
        C = 4.9149211d+04
        D = 1.9789190

    end if

end function kc4h10n

```

```

end if

if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

    A = 4.5229275d-01
    B = -1.1085240d+03
    C = 1.1643121d+05
    D = 5.0090208

end if

kc4h10n = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kc4h10n

!ISO-BUTANE
function uc4h10i(T)

    Implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: uc4h10i, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 5.2832039d-01
        B = -2.6563679d+02
        C = 1.7285072d+04
        D = 2.0055687

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.3489923d-01
        B = -2.6370421d+01
        C = -5.5754234d+04
        D = 1.1025916

    end if

    uc4h10i = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/ (m s)

end function uc4h10i

function kc4h10i(T)

    implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8)::kc4h10i, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 6.7475778d-01
        B = -6.6361596d+02
        C = 4.4196906d+04
        D = 3.0206687

```

```

end if

if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

    A =4.6635940d-01
    B = -9.8961826d+02
    C = 1.1790333d+05
    D = 4.7061309

end if

kc4h10i = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kc4h10i

! NITROGENO
function un2(T)

    Implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: un2, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 6.0443938d-01
        B = -4.3632704d+01
        C = -8.8441949d+02
        D = 1.8972150

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.5060585d-01
        B = 2.8517449d+01
        C = -1.6690236d+04
        D = 1.5223271

    end if

    un2 = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/ (m s)

end function un2

function kn2(T)

    implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: kn2, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 9.4306384d-01
        B = 1.2279898d+02
        C = -1.1839435d+04

```

```

        D = -1.0668773d-01

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.5147781d-01
        B = -1.5059801d+02
        C = -1.3746760d+04
        D = 2.1801632

    end if

    kn2 = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kn2

! DIOXIDO DE CARBONO
function uco2(T)

    Implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: uco2, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 5.4330318d-01
        B = -1.8823898d+02
        C = 8.8726567d+03
        D = 2.4499362

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.5318879d-01
        B = 5.1738759d+01
        C = -6.2834882d+04
        D = 1.5227045

    end if

    uco2 = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/ (m s)

end function uco2

function kco2(T)

    implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: kco2, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 5.3726173d-01
        B = -4.9928331d+02

```

```

        C = 3.7397504d+04
        D = 3.2903619

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 6.6068182d-01
        B = -1.2741845d+02
        C = -8.1580328d+04
        D = 2.1817907

    end if

    kco2 = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kco2

!VAPOR DE AGUA
function uh2o(T)

    Implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: uh2o, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 7.8387780d-01
        B = -3.8260408d+02
        C = 4.9040158d+04
        D = 8.5222785d-01

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 5.0714993d-01
        B = -6.8966913d+02
        C = 8.7454750d+04
        D = 3.0285155

    end if

    uh2o = up*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! kg/(m s)

end function uh2o

function kh2o(T)

    implicit none
    real(kind=8), intent(in):: T
    real(kind=8):: kh2o, A, B, C, D

    if(T>=300.0 .and. T<1000.0) then

        A = 1.5541443

```

```

        B = 6.6106305d+01
        C = 5.5969886d+03
        D = -3.9259598

    end if

    if(T>=1000.0 .and. T<=5000.0) then

        A = 7.9349503d-01
        B = -1.3340063d+03
        C = 3.7884327d+05
        D = 2.3591474

    end if

    kh2o = ula*(T**A)*exp( B/T + C/T**2.0 + D) ! W/(m K)

end function kh2o

end module

```

Procedimiento para encontrar la densidad de inyección en base a la ecuación de BWR

```
module densidad_o
```

```
!Valores a usar por todo el módulo
```

```
Contains
```

```
Function calf(np, p, t, rho, Rg, am)
```

```
Implicit none
```

```
integer, intent(in):: np
```

```
real(kind=8), intent(in):: p, t, rho, Rg, am(np)
```

```
real(kind=8):: calf
```

```
cal = rho*Rg*t+(am(2)-am(3)/t-am(4)/t**3)*Rg*t*rho**2+&  
& (am(5)-am(6)/t)*Rg*t*rho**3+am(6)*am(8)*Rg*rho**6+&  
& am(7)*Rg*rho**3*(1+am(1)*rho**2)*dexp(-am(1)*rho**2)/t**2-p
```

```
end function calf
```

```
function caldf(np, p, t, rho, Rg, am)
```

```
Implicit none
```

```
integer, intent(in):: np
```

```
real(kind=8), intent(in):: p, t, rho, Rg, am(np)
```

```
real(kind=8):: caldf
```

```
caldf = Rg*t + 6*am(6)*am(8)*Rg*rho**5 + 3*Rg*rho**2*t*(am(5) - &  
& am(6)/t) - 2*Rg*rho*t*(am(3)/t - am(2) + am(4)/t**3) + &  
& (2*am(1)*am(7)*Rg*rho**4*dexp(-am(1)*rho**2))/t**2 + &  
& (3*am(7)*Rg*rho**2*dexp(-am(1)*rho**2)*&  
& (am(1)*rho**2 + 1))/t**2 - (2*am(1)*am(7)*Rg*rho**4*&  
& dexp(-am(1)*rho**2)*(am(1)*rho**2 + 1))/t**2
```

```
end function caldf
```

```
function caldff(np, p, t, rho, Rg, am)
```

```
Implicit none
```

```
integer, intent(in):: np
```

```
real(kind=8), intent(in):: p, t, rho, Rg, am(np)
```

```
real(kind=8):: caldff
```

```
caldff = 6*Rg*rho*t*(am(5) - am(6)/t) - 2*Rg*t*(am(3)/t - am(2) + &  
& am(4)/t**3) + 30*am(6)*am(8)*Rg*rho**4 + (14*am(1)*am(7)*Rg*&  
& rho**3*dexp(-am(1)*rho**2))/t**2 + (6*am(7)*Rg*rho*&  
& dexp(-am(1)*rho**2)*(am(1)*rho**2 + 1))/t**2 - &  
& (8*am(1)**2*am(7)*Rg*rho**5*dexp(-am(1)*rho**2))/t**2 - &  
& (14*am(1)*am(7)*Rg*rho**3*dexp(-am(1)*rho**2)*(am(1)*rho**2 + &  
& 1))/t**2 + (4*am(1)**2*am(7)*Rg*rho**5*&  
& dexp(-am(1)*rho**2)*(am(1)*rho**2 + 1))/t**2
```

```
end function caldff
```

```

subroutine densidad_inicial(np, p, t, rho, Rg, am)

    implicit none
    integer, intent (in):: np
    real(kind=8), intent(inout):: rho
    real(kind=8), intent(in):: p, t, Rg, am(np)

    INTEGER:: i
    INTEGER, PARAMETER :: max_itera = 10000

    REAL(KIND=8) :: valf
    REAL(KIND=8) :: valdf
    REAL(KIND=8) :: valdff
    !Definicion de variables para evaluar.
    REAL(KIND=8) :: z
    !Definicion de variables para calculo del error y detencion de la iteracion.
    REAL(KIND=8), parameter :: toler = 1.d-4
    REAL(KIND=8) :: z_ant
    REAL(KIND=8) :: er

    !Valor inicial para el calculo del error relativo.
    z_ant=rho
    z= rho

    DO i = 1, max_itera

        valf = calf(np, p, t, z, Rg, am)
        valdf = caldf(np, p, t, z, Rg, am)
        valdff = caldff(np, p, t, z, Rg, am)
        z = z - valf*valdf/(valdf**(2.d0)-valf*valdff)
        er=DABS(z_ant-z)

        !Definicion del criterio y acccion de detencion del metodo.
        IF (er.le.toler) THEN
            rho = z
            eXIT
        END IF
        z_ant= z

    END DO

end subroutine densidad_inicial

end module densidad_o

```

Procedimiento para determinar las propiedades de transporte de la mezcla

```

module cal_proptransp_mezcla

use prop_transp

contains
!Valores Globales del Modulo

Subroutine visc_cond(np, T, xi, mwi, nu_mezcla, k_mezcla)

implicit none

integer, intent(in):: np
real(kind=8), intent(in):: T, xi(np), mwi(np)
real(kind=8), intent(out):: nu_mezcla, k_mezcla

real(kind=8), dimension(:,:), allocatable:: phi
real(kind=8), dimension(:), allocatable:: nu, ka
real(kind=8):: suma1, suma2, suma3, suma4
integer:: i, j

allocate(phi(np,np))
allocate(nu(np),ka(np))

!Viscosidades individuales kg/ (m s)
nu(1) = uch4(T)
nu(2) = uc2h6(T)
nu(3) = uc3h8(T)
nu(4) = uc4h10n(T)
nu(5) = uc4h10i(T)
nu(6) = un2(T)
nu(7) = uco2(T)
nu(8) = uh2o(T)

!Conductividad térmica individual W/ m K
ka(1) = kch4(T)
ka(2) = kc2h6(T)
ka(3) = kc3h8(T)
ka(4) = kc4h10n(T)
ka(5) = kc4h10i(T)
ka(6) = kn2(T)
ka(7) = kco2(T)
ka(8) = kh2o(T)

!Calculo de coeficientes de matriz PHI
do i=1, np
do j=1, np
phi(i,j) = 1.0/(2.0*dsqrt(2.0d0))*(1.0+&
&(nu(i)/nu(j))*(&0.5d0*(mwi(i)/mwi(j))*(&0.25d0))*2.0*&
&(1.0+mwi(i)/mwi(j))*(-0.5d0)
end do
end do

!Calculo ponderado de la viscosidad de la mezcla kg/ (m s)
suma1 = 0.0d0

```

```

do i =1, np
    suma2 = 0.0d0
    do j=1, np
        suma2 = suma2 +xi(j)*phi(i,j)
    end do
    suma1 = suma1 +xi(i)*nu(i)/suma2
end do

nu_mezcla = suma1

!Calculo ponderado de la conductividad térmica W/ m K
suma3 = 0.0d0
do i =1, np
    suma4 = 0.0d0
    do j=1, np
        suma4 = suma4 +xi(j)*phi(i,j)
    end do
    suma3 = suma3 +xi(i)*ka(i)/suma4
end do

k_mezcla = suma3

deallocate(phi)
deallocate(ka)
deallocate(nu)
end subroutine visc_cond

end module cal_proptransp_mezcla

```

Procedimiento para determinar el factor de fricción

```
module factor_de_friccion
```

```
!Valores a usar por todo el módulo
```

```
Contains
```

```
Function evalf(f, e, r, Re)
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: f, e, r, Re
```

```
real(kind=8):: evalf
```

```
evalf = 1.0d0/dsqrt(f) - 3.48 + 1.7372*dlog( e/r + 9.35d0/(Re*dsqrt(f)))
```

```
end function evalf
```

```
function evaldf(f, e, r, Re)
```

```
implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: f, e, r, Re
```

```
real(kind=8):: evaldf
```

```
evaldf = - 1.0/(2.0*f**(1.5d0)) - 812141.0/(100000.0*Re*f**(1.5d0)*&  
& (e/r + 187.0/(20.0*Re*dsqrt(f))))
```

```
end function evaldf
```

```
function evaldff(f, e, r, Re)
```

```
implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: f, e, r, Re
```

```
real(kind=8):: evaldff
```

```
evaldff = 3.0/(4.0*f**(2.5d0)) - 151870367/(4000000*Re**2.0*f**3.0*&  
& (e/r + 187.0/(20.0*Re*dsqrt(f)))**2) + &  
& 2436423.0/(200000.0*Re*f**(2.5d0)*(e/r + 187.0/(20.0*Re*dsqrt(f))))
```

```
end function evaldff
```

```
subroutine factorf(f, e, r, Re)
```

```
implicit none
```

```
real(kind=8), intent(inout):: f
```

```
real(kind=8), intent(in):: e, r, Re
```

```
INTEGER:: i
```

```
INTEGER, PARAMETER :: max_iter = 1000
```

```
REAL(KIND=8) :: fun
```

```
REAL(KIND=8) :: df
```

```
REAL(KIND=8) :: dff
```

```
!Definicion de variables para evaluar.
```

```
REAL(KIND=8) :: x
```

```
!Definicion de variables para calculo del error y detencion de la iteracion.
```

```

REAL(KIND=8), parameter :: tol = 1.d-8
REAL(KIND=8) :: xant
REAL(KIND=8) :: error

!Valor inicial para el calculo del error relativo.
xant=f
x= f

DO i = 1, max_iter

    fun = evalf(x, e, r, Re)
    df = evaldf(x, e, r, Re)
    dff = evaldff(x, e, r, Re)
    x = x - fun*df/(df**(2.d0)-fun*dff)
    error=DABS(xant-x)

    !Definicion del criterio y acccion de detencion del metodo.
    IF (error.le.tol) THEN
        f = x ! FACTOR DE FRICCION NO DE DARCY f_D=f*4
        eXIT
    END IF
    xant= x

END DO

end subroutine factorf

end module

```

Procedimiento para determinar los coeficientes de la ecuación de estado de BWR de la mezcla

```
module BWR_coef
```

```
Contains
```

```
!Una subrutina que determine los coef de la ecuacion de estado
```

```
subroutine coef(np, xi, am, mwi, Rg)
```

```
Implicit none
```

```
integer, intent(in):: np
```

```
real(kind=8), intent(in):: xi(np)
```

```
!LA FRACCION MOLAR DEBE TENER EL MISMO ORDEN QUE LA TABLA DE ai DE COEF
```

```
real(kind=8), intent(out):: am(np), mwi(np), Rg
```

```
!mwi, es una matriz del programa principal que contiene los pesos moleculares de los gases
```

```
! que seran cargados a traves de este procedimiento desde un archivo txt
```

```
real(kind=8), dimension(:, :), allocatable :: ai
```

```
real(kind=8), dimension(:), allocatable:: pm
```

```
real(kind=8):: mw !Peso Molecular mezcla en kg/kmol
```

```
real(kind=8):: sum1, sum2, sum3, sum4, sum5, sum6, sum7, sum8
```

```
integer:: i, j, o, m
```

```
open(unit=99, file="BWR_coef.txt", status="old", action="read")
```

```
107 format (F8.5,1X)
```

```
108 format (g13.6,1X)
```

```
109 format (I2)
```

```
read(99, 109) o
```

```
read(99, 109) m
```

```
allocate(ai(o,m))
```

```
allocate(pm(m))
```

```
do j=1, m
```

```
if(j<m) then
```

```
read(99, 107, advance="NO") pm(j)
```

```
else
```

```
read(99,107) pm(j)
```

```
end if
```

```
end do
```

```
mwi = pm
```

```
do i=1, o
```

```
do j=1, m
```

```
if(j<m) then
```

```
read(99,108, advance="NO") ai(i, j)
```

```
else
```

```
read(99,108) ai(i,j)
```

```
end if
```

```
end do
```

```
end do
```

```
!SE HAN LEIDO Y ASIGNADO LOS COEFICIENTES, CERRAMOS EL ARCHIVO  
CLOSE(UNIT=99)
```

```
mw = 0.0d0  
do j=1, m  
    mw = mw + pm(j)*xi(j)  
end do
```

```
!Cálculo del R de la mezcla de gases  
Rg = 8314.41d0/mw ! m^2/ (s^2 K)
```

```
!Coeficiente a1 de la mezcla  
sum1 = 0.0d0  
do j=1, m  
    sum1 = sum1 + xi(j)*ai(1,j)  
end do  
am(1) = sum1**2.0/mw**2.0
```

```
!Coeficiente a2 de la mezcla  
sum2 = 0.0d0  
do i=1, o  
    do j =1, m  
        sum2 = sum2 + xi(i)*xi(j)*(ai(2,i) + ai(2,j))**3.0  
    end do  
end do  
am(2) = sum2/(8.0*mw)
```

```
!Coeficiente a3 de la mezcla  
sum3 = 0.0d0  
do i=1, m  
    sum3 = sum3 + xi(i)*ai(3,i)  
END DO  
am(3) = sum3**2.0/mw
```

```
!Coeficiente a4 de la mezcla  
sum4 = 0.0d0  
do i=1, m  
    sum4 = sum4 + xi(i)*ai(4,i)  
end do  
am(4) = sum4**2.0/mw
```

```
!Coeficiente a5 de la mezcla  
sum5 = 0.0d0  
do i=1, m  
    sum5 = sum5 + xi(i)*ai(5,i)  
end do  
am(5) = sum5**3.0/mw**2.0
```

```
!Coeficiente a6 de la mezcla  
sum6 = 0.0d0  
do i=1, m  
    sum6 = sum6 + xi(i)*ai(6,i)  
end do  
am(6) = sum6**3.0/mw**2.0
```

```
!Coeficiente a7 de la mezcla
```

```

sum7 = 0.0d0
do i=1, m
    sum7 = sum7 + xi(i)*ai(7,i)
end do
am(7) = sum7**3.0/mw**2.0

!Coeficiente a8 de la mezcla
sum8 = 0.0d0
do i=1, m
    sum8 = sum8 + xi(i)*ai(8,i)
end do
am(8) = sum8**3.0/mw**3.0

deallocate(ai)
deallocate(pm)

end subroutine coef

end module BWR_coef

```

Módulo con funciones para computar los diferentes términos diferenciales e integrales desarrollados

```
module funciones
```

```
use prop_termo
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), parameter:: pi=3.14159265359d0
```

```
Contains
```

```
! TEMPERATURA DE PARED EN FUNCION DE LA POSICION X A LO LARGO DEL TUBO
```

```
function Tp(x)
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: x
```

```
REal(kind=8), Parameter:: Te=473.15d0, Ti=1473.15d0, &  
                        & re= 2.019d0, ri=1.461d0, ab=1.358d0, &  
                        & cd=2.1275d-1, ef=8.1175d-1, hi= 9.2275d-1, &  
                        & alfa=21.51d0, beta= 180.0d0
```

```
real(kind=8):: Tp ! [K]
```

```
If(x>=0.d0 .and. x<=cd) then
```

```
    Tp= Ti+ dlog(((hi-cd)*dcos(alfa/beta*pi)+ab)/ri)/dlog(re/ri)*(Te-Ti)  
end if
```

```
if(x>=cd .and. x<=ef) then
```

```
    Tp= Ti+ dlog(((hi-x)*dcos(alfa/beta*pi)+ab)/ri)/dlog(re/ri)*(Te-Ti)  
end if
```

```
if(x>=ef .and. x<=hi) then
```

```
    Tp= Ti+ dlog(((hi-ef)*dcos(alfa/beta*pi)+ab)/ri)/dlog(re/ri)*(Te-Ti)  
end if
```

```
end function Tp
```

```
!FUNCION VELOCIDAD DE FRICCION
```

```
function ut(f, um)
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: f, um
```

```
real(kind=8):: ut ![m/s]
```

```
ut = um*dsqrt(f/2.0)
```

```
end function ut
```

```
!Presion parcial del Vapor de Agua a temperatura T y densidad dns
```

```
function Ph2o(T, dns)
```

```
Implicit none
```

```

real(kind=8), intent(in):: T, dns ! T [K], dns [kg/m3]
real(kind=8), parameter:: Rh2o=8314.41d0/18.01528d0, h1=2.537160d-4, &
& h2=2.621450d-3, h3=2.605786d-1, h4=1.164858d5, h5=-8.830618d-6, &
& h6=-9.727747d-2, h7=5.397156d1, h8=2.490925d-10

```

```

real(kind=8):: Ph2o

```

```

Ph2o = dns*Rh2o*T*( 1.0d0 + (h2 - h3/T - h4/T**3)*dns + (h5 - h6/T)*&
& dns**2 + (h6*h8*dns**5)/T + &
& h7*dns**2*(1.0d0 + h1*dns**2)*dexp(-h1*dns**2)/T**3)

```

```

end function Ph2o

```

!VARIACION DE LA DENSIDAD EN RELACION A LA VARIACION DE LA TEMPERATURA

```

Function drhodt(np, T, rho, Rg, coef)

```

```

implicit none
Integer, intent(in):: np
! Temperatura [K], rho [kg/m3], Constante del Gas [m2/s2 K], coeficientes BWR
Real(kind=8), intent(in):: T, rho, Rg, coef(np)
real(kind=8):: drhodt

```

```

drhodt = -(Rg*rho - Rg*rho**2.0*(coef(3)/T - coef(2) +&
& coef(4)/T**3.0) + Rg*rho**3.0*(coef(5) - coef(6)/T) +&
& Rg*rho**2.0*T*(coef(3)/T**2.0 +&
& (3.0*coef(4))/T**4.0) + (coef(6)*Rg*rho**3.0)/T &
& - (2.0*coef(7)*Rg*rho**3.0*dexp(-coef(1)*rho**2.0)*&
& (coef(1)*rho**2.0 + 1.0))/T**3.0)/(Rg*T &
& + 6.0*coef(6)*coef(8)*Rg*rho**5.0 + 3.0*Rg*rho**2.0*&
& T*(coef(5) - coef(6)/T) - 2.0*Rg*rho*T*(coef(3)/T - coef(2) &
& + coef(4)/T**3.0) + (2.0*coef(1)*coef(7)*Rg*rho**4.0*&
& dexp(-coef(1)*rho**2.0))/T**2.0 &
& + (3.0*coef(7)*Rg*rho**2.0*dexp(-coef(1)*rho**2.0)*&
& (coef(1)*rho**2.0 + 1.0))/T**2.0 &
& - (2.0*coef(1)*coef(7)*Rg*rho**4.0*dexp(-coef(1)*&
& rho**2.0)*(coef(1)*rho**2.0 + 1.0))/T**2.0)

```

```

end function drhodt

```

!VARIACION DE LA PRESION EN RELACION A LA VARIACION DE LA DENSIDAD

! para la relacion de estado de BWR

```

function dpdrho(np, T, rho, Rg, coef)

```

```

Implicit none
Integer, intent(in):: np
! Temperatura [K], rho [kg/m3], Constante del Gas [m2/s2 K], coeficientes BWR
real(kind=8), intent(in):: T, rho, Rg, coef(np)
!Variacion de la presión en función de la variacion de la densidad
real(kind=8):: dpdrho

```

```

dpdrho = (1.0+(coef(2)-coef(3)/T-coef(4)/T**3.0)*2.0*rho &
& +(coef(5)-coef(6)/T)*3.0*rho**2.0+&
& coef(6)*coef(8)*6.0*rho**5.0&
& +(coef(7)*(3.0*rho**2.0+coef(1)*5.0*rho**4.0)*&

```

```

& dexp(-coef(1)*rho**2.0))/T**3.0 &
& +(coef(7)*(-2.0*rho*coef(1))*(rho**3.0+&
& coef(1)*rho**5.0)* &
& dexp(-coef(1)*rho**2.0))/T**3.0)*Rg*T

```

```
end function dpdrho
```

!VARIACION DE LA PRESION EN RELACION A LA VARIACION DE LA TEMPERATURA

!para la relacion de estado de BWR

```
function dpdt(np, T, rho, Rg, coef)
```

```
    Implicit none
```

```
    Integer, intent(in):: np
```

```
    ! Temperatura [K], rho [kg/m3], Constante del Gas [m2/s2 K], coeficientes BWR
```

```
    real(kind=8), intent(in):: T, rho, Rg, coef(np)
```

```
    !Variacion de la presión en función de la variacion de la temperatura
```

```
    real(kind=8):: dpdt
```

```

    dpdt = (1.0+(coef(2)+2.0*coef(4)/T**3.0)*rho+&
& coef(5)*rho**2.0-coef(7)*rho**2.0*(1.0+&
& coef(1)*rho**2.0)*&
& 2.0*dexp(-coef(1)*rho**2.0)/T**3)*Rg*rho

```

```
end function dpdt
```

!DESVIACION DE PRESION entre Cp y Cp0 (capacidad calorífica a presión cero)

```
function desv(np, p, rho, t, a)
```

```
    implicit none
```

```
    integer, intent(in):: np
```

```
    ! p presion [Pa], rho [kg/m3], temperatura [K], coef BWR
```

```
    real(kind=8), intent (in):: p, rho, t, a(np)
```

```
    !Desviacion sobre el calor específico del gas "real" en sobre el cp a presión cero
```

```
    real(kind=8):: desv ! valor se entrega en [J/kg K] o [m2/s2 K]
```

```

    desv = (p*(t**6*dexp(2*a(1)*rho**2) - 6*a(7)**2*rho**4 - 12*a(1)*&
& a(7)**2*rho**6 - 2*a(1)**2*a(7)**2*rho**8 +&
& 4*a(1)**3*a(7)**2*rho**10 - 4*a(4)**2*rho**2*dexp(2*a(1)*&
& rho**2) + 4*a(5)*rho**2*t**6*dexp(2*a(1)*rho**2) + &
& 2*a(2)**2*rho**2*t**6*dexp(2*a(1)*rho**2) + 3*a(5)**2*&
& rho**4*t**6*dexp(2*a(1)*rho**2) + &
& 12*a(4)*rho*t**3*dexp(2*a(1)*rho**2) + 3*a(2)*rho*t**6*&
& dexp(2*a(1)*rho**2) + 20*a(2)*a(4)*rho**2*t**3*&
& dexp(2*a(1)*rho**2) - &
& 12*a(3)*a(4)*rho**2*t**2*dexp(2*a(1)*rho**2) + 28*a(4)*&
& a(5)*rho**3*t**3*dexp(2*a(1)*rho**2) - &
& 18*a(4)*a(6)*rho**3*t**2*dexp(2*a(1)*rho**2) + 5*a(2)*a(5)*&
& rho**3*t**6*dexp(2*a(1)*rho**2) + &
& 36*a(4)*a(6)*a(8)*rho**6*t**2*dexp(2*a(1)*rho**2)) - &
& p*dexp(a(1)*rho**2)*(- 4*a(5)*a(7)*a(1)**2*rho**8*t**3 - &
& 4*a(2)*a(7)*a(1)**2*rho**7*t**3 + 4*a(4)*a(7)*a(1)**2*&
& rho**7 - 4*a(7)*a(1)**2*rho**6*t**3 + 36*a(6)*a(7)*a(8)*&
& a(1)*rho**9*t**2 + 30*a(5)*a(7)*a(1)*rho**6*t**3 - 18*&
& a(6)*a(7)*a(1)*rho**6*t**2 + 22*a(2)*a(7)*a(1)*&
& rho**5*t**3 - 12*a(3)*a(7)*a(1)*rho**5*t**2 - &

```

```

& 10*a(4)*a(7)*a(1)*rho**5 + 14*a(7)*a(1)*rho**4*t**3 + &
& 36*a(6)*a(7)*a(8)*rho**7*t**2 + 30*a(5)*a(7)*rho**4*t**3 - &
& 18*a(6)*a(7)*rho**4*t**2 + 22*a(2)*a(7)*rho**3*t**3 - &
& 12*a(3)*a(7)*rho**3*t**2 - 10*a(4)*a(7)*rho**3 + &
& 14*a(7)*rho**2*t**3)/(rho*t*(t**3*dexp(a(1)*rho**2) + &
& 3*a(7)*rho**2 - 2*a(4)*rho*dexp(a(1)*rho**2) - &
& 2*a(1)**2*a(7)*rho**6 + 3*a(1)*a(7)*rho**4 + &
& 3*a(5)*rho**2*t**3*dexp(a(1)*rho**2) - 3*a(6)*rho**2*t**2*&
& dexp(a(1)*rho**2) + 2*a(2)*rho*t**3*dexp(a(1)*rho**2) - &
& 2*a(3)*rho*t**2*dexp(a(1)*rho**2) + &
& 6*a(6)*a(8)*rho**5*t**2*dexp(a(1)*rho**2))**2)

```

end function desv

! CALOR ESPECIFICO A PRESION CONSTANTE

!de la mezcla de gases puros, utilizando la ecuación de estado de BWR

function Cp(np, p, t, rho, mga, x, a)

```

implicit none
integer, intent(in):: np
! p presion [Pa], rho [kg/m3], temperatura [K], Masa molecular mezcla [kg/kmol],
! fraccion molar gases mezcla, coef BWR
real(kind=8), intent (in):: p, t, rho, mga, x(np), a(np)
REal(kind=8):: Cp ! [J/kg K] o [m2/s2 K]

Cp = (x(1)*CpCH4(t)+x(2)*CpC2H6(t)+x(3)*CpC3H8(t)+x(4)*&
&CpC4H10n(t)+x(5)*CpC4H10i(t)+ x(6)*CpN2(t)+&
&x(7)*CpCO2(t)+x(8)*CpH2O(t))*1000.0/mga + desv(np, p, rho, t, a)

```

end function Cp

! CALOR ESPECIFICO A VOLUMEN CONSTANTE

!de la mezcla de gases puros, utilizando la ecuación de estado de BWR

function Cv(np, p, t, rho, mga, Rg, x, a)

```

Implicit none
integer, intent(in):: np
! Presion [Pa], Densidad [kg/m3],
! Temperatura [K], Masa molecular de la mezcla [kg/kmol],
! Constante del gas [m2/s2 K], Fraccion molar gases mezcla, Coef BWR
real(kind=8), intent (in):: p, t, rho, mga, Rg, x(np), a(np)
REal(kind=8):: Cv ! [J/kg K] o [m2/s2 K]

Cv = Cp(np, p, t, rho, mga, x, a) - (t*(Rg*rho - Rg*rho**2*&
& (a(3)/t - a(2) + a(4)/t**3) + Rg*rho**3*(a(5) - a(6)/t) + &
& Rg*rho**2*t*(a(3)/t**2 + (3*a(4))/t**4) + &
& (a(6)*Rg*rho**3)/t - (2*a(7)*Rg*rho**3*&
& dexp(-a(1)*rho**2)*(a(1)*rho**2 + 1))/t**3)**2)/&
& (rho**2*(Rg*t + 6*a(6)*a(8)*Rg*rho**5 + &
& 3*Rg*rho**2*t*(a(5) - a(6)/t) - &
& 2*Rg*rho*t*(a(3)/t - a(2) + a(4)/t**3) + &
& (2*a(1)*a(7)*Rg*rho**4*dexp(-a(1)*rho**2))/t**2 + &
& (3*a(7)*Rg*rho**2*dexp(-a(1)*rho**2)*&
& (a(1)*rho**2 + 1))/t**2.0 - &

```

```

& (2*a(1)*a(7)*Rg*rho**4*dexp(-a(1)*rho**2)*&
& (a(1)*rho**2 + 1))/t**2))

```

```
end function Cv
```

! VELOCIDAD DEL SONIDO EN EL MEDIO EN FUNCION DE P, T Y RHO

```
Function vel_son(np ,p , T, rho, mga, Rg, x, coef)
```

```

implicit none
Integer, intent(in):: np
! Presion [Pa], Temperatura [K],
! Densidad [kg/m3], Masa molecular [kg/kmol],
! Constante del Gas [m2/s2 K], coeficientes BWR [variado]
real(kind=8), intent(in):: p, T, rho, mga, Rg, x(np), coef(np)
!Velocidad del sonido en la mezcla de gases
real(kind=8):: vel_son ! [m/s]

```

```

vel_son = dsqrt( dpdrho(np, T, rho, Rg, coef)+ &
& T/(Cv(np, p, T, Rho, mga, Rg, x, coef)*rho**2.0)*&
& (dpdt(np, T, rho, Rg, coef))**2.0)

```

```
end function vel_son
```

```
end Module funciones
```

Procedimiento para encontrar la temperatura de saturación a una presión de saturación especificada

```
module temperatura_saturacion
```

```
!Valores a usar por todo el módulo
```

```
real(kind=8), parameter:: aa=-7.85951783d0, bb=1.84408259d0,&  
                        &cc = -11.7866497d0, dd=22.6807411d0,&  
                        &ee=-15.9618719d0, ff=1.80122502d0,&  
                        &pcrt=22.064d6, tcrt=647.096d0
```

```
Contains
```

```
function fsat(p,t)
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: p, t ! [Pa], [K]  
real(kind=8):: fsat
```

```
fsat = dlog(p/pcrt) -tcrt/t*(aa*(1.0d0-t/tcrt) +&  
    &bb*(1.0d0-t/tcrt)**1.5d0 +&  
    &cc*(1.0d0-t/tcrt)**3.0d0 +dd*(1.0d0-t/tcrt)**3.5d0 + &  
    &ee*(1.0d0-t/tcrt)**4.0d0 + ff*(1.0d0-t/tcrt)**7.5d0)
```

```
end function fsat
```

```
function dfsat(t)
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: t ! [K]  
real(kind=8):: dfsat
```

```
dfsat = tcrt/(t**2.0d0)*(aa*(1.0d0-t/tcrt)+&  
    &bb*(1.0d0-t/tcrt)**1.5d0+cc*(1.0d0-t/tcrt)**3.0d0+&  
    &dd*(1.0d0-t/tcrt)**3.5d0+ee*(1.0d0-t/tcrt)**4.0d0+ &  
    &ff*(1.0d0-t/tcrt)**7.5d0) + tcrt/t*(aa/tcrt+&  
    &(1.5d0*bb*(1.0d0-t/tcrt)**0.5d0)/tcrt+&  
    &(3.0d0*cc*(1.0d0-t/tcrt)**2.0d0)/tcrt+&  
    &(3.5d0*dd*(1.0d0-t/tcrt)**2.5d0)/tcrt+&  
    &(4.0d0*ee*(1.0d0-t/tcrt)**3.0d0)/tcrt+&  
    &(7.5d0*ff*(1.0d0-t/tcrt)**6.5d0)/tcrt)
```

```
end function dfsat
```

```
function ddfsat(t)
```

```
Implicit none
```

```
real(kind=8), intent(in):: t ! [K]  
real(kind=8):: ddfsat
```

```
ddfsat = -tcrt*(((0.75d0*bb)/(tcrt**2.0d0*&  
    &(1.0d0-t/tcrt)**0.5d0)+(6.0d0*cc*(1.0d0-t/tcrt))/(tcrt**2.0d0)+&  
    &(8.75d0*dd*(1.0d0-t/tcrt)**1.5d0)/(tcrt**2.0d0)+&  
    &(12.0d0*ee*(1.0d0-t/tcrt)**2.0d0)/(tcrt**2.0d0)+&
```

```

& (48.75d0**ff*(1.0d0-t/tcrt)**5.5d0)/(tcrt**2.0d0))/t+&
&(2.0d0*(aa*(1.0d0-t/tcrt)+bb*(1.0d0-t/tcrt)**1.5d0+&
& cc*(1.0d0-t/tcrt)**3.0d0+dd*(1.0d0-t/tcrt)**3.5d0+&
& ee*(1.0d0-t/tcrt)**4.0d0+&
& ff*(1.0d0-t/tcrt)**7.5d0))/(t**3.0d0)-&
& (2.0d0*(-aa/tcrt-(1.5d0*bb*(1.0d0-t/tcrt)**0.5d0)/&
& tcrt-(3.0d0*cc*(1.0d0-t/tcrt)**2.0d0)/tcrt-&
& (3.5d0*dd*(1.0d0-t/tcrt)**2.5d0)/tcrt-&
& (4.0d0*ee*(1.0d0-t/tcrt)**3.0d0)/tcrt-(7.5d0*&
& ff*(1.0d0-t/tcrt)**6.5d0)/tcrt))/(t**2.0d0))

```

end function ddfsat

subroutine tempsat(t,p,tesat)

```

implicit none
real(kind=8), intent(in):: t, p
real(kind=8), intent(out):: tesat

INTEGER:: i
INTEGER, PARAMETER :: max_iter = 5000

REAL(KIND=8) :: gx
REAL(KIND=8) :: dgx
REAL(KIND=8) :: ddgx
!Definicion de variables para evaluar.
REAL(KIND=8) :: x
!Definicion de variables para calculo del error y detencion de la iteracion.
REAL(KIND=8), parameter :: tol = 1.d-5
REAL(KIND=8) :: xant
REAL(KIND=8) :: error

!Valor inicial para el calculo del error relativo.
xant=t
x= t

DO i = 1, max_iter

    gx = fsat(p,x)
    dgx = dfsat(x)
    ddgx = ddfsat(x)
    x = x - gx*dgx/(dgx**(2.0d0)-gx*ddgx)
    error=DABS(xant-x)

    !Definicion del criterio y accion de detencion del metodo.
    IF (error.le.tol) THEN
        tesat = x ! La temperatura de saturacion [K]
        EXIT
    END IF
    xant= x

END DO

```

end subroutine tempsat

end module temperatura_saturacion