

**ESTUDIO BÁSICO DEL USO DE LA TECNOLOGÍA DE
DESTILACIÓN REACTIVA EN LA HIDRODESULFURACIÓN
PROFUNDA DEL DIESEL**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA:

I.Q. Hugo Edson González Villalba

ASESORES:

**Dr. Tomás Viveros García
Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros**

**Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**ESTUDIO BÁSICO DEL USO DE
LA TECNOLOGÍA DE DESTILACIÓN
REACTIVA EN LA HIDRODESULFURACIÓN
PROFUNDA DEL DIESEL**

PRESENTA:

I.Q. Hugo Edson González Villalba

**PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

ASESORES:

**Dr. Tomás Viveros García
Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros**



**Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

PREFACIO

Este trabajo de tesis de maestría es presentado como parte de los requerimientos para obtener el grado de maestro en ciencias (ingeniería química) de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.

Quiero agradecer a todas las personas que de alguna manera colaboraron a la culminación de este trabajo, especialmente a:

Mis asesores, los doctores Tomás Viveros García y Eduardo S. Pérez Cisneros.

A los M.C. Rodolfo Aguilar Escalante y Salvador Granados Aguilar por sus valiosos comentarios acerca de mi trabajo.

A mi familia entera por su comprensión y apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo económico.

Hugo E. González Villalba
México D.F. Septiembre del 2004

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado un estudio básico sobre la aplicación de la tecnología de destilación reactiva para la eliminación de compuestos organosulfurados pesados presentes en el diesel. Particularmente el trabajo consiste en: 1) determinación de propiedades termodinámicas de los compuestos organosulfurados; 2) cálculos de equilibrio físico con reacción química simultáneos; 3) desarrollo de un modelo de flash reactivo en estado estacionario.

Se realizó un análisis termodinámico del sistema de hidrosulfuración para los compuestos organosulfurados pesados con el objeto de obtener información concerniente al proceso de reacción-separación simultáneo. Esto nos permitió una mejor interpretación de los resultados de simulación.

También, se llevó a cabo un estudio a fondo de dos técnicas de contribución de grupos para la estimación de las propiedades termodinámicas necesarias usando ambos métodos.

Una vez desarrollado el algoritmo y el esquema de solución del flash reactivo, se realizaron numerosas simulaciones numéricas y se generaron los resultados de forma gráfica. Finalmente se estudió el efecto de distintos parámetros de operación y diseño del sistema sobre el comportamiento y la distribución de los componentes en las fases formadas en el sistema de reacción-separación.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
Antecedentes	
• El diesel	1
• Hidrodesulfuración	3
• Innovación y Mejoras al Proceso Convencional de HDS	4
• Tecnologías alternativas para Desulfurar	5
• Destilación reactiva	5
Motivación y objetivos	9
2. CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	10
3. FUNDAMENTOS DEL EQUILIBRIO DE FASES CON REACCIÓN QUÍMICA	12
Equilibrio entre fases	12
Sistema reactivo	18
4. MODELADO Y SIMULACIÓN DEL FLASH REACTIVO	20
Análisis de Variables	20
El Flash Reactivo	22
Aspectos Numéricos	25
Simulación del Flash-Reactivo	28
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
Caso de Simulación I: HDS del DBT	30
Caso de Simulación II: HDS del DBT y 4-MDBT	42
Caso de Simulación III: HDS del DBT y 4,6-DMDBT	47
Flashes en Cascada	52
Efecto de la Presión en el Sistema Reacción-Separación	60
6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	65
APÉNDICE	
A. Métodos de Contribución de Grupos	67
B. Ecuación de Estado de Peng Robinson	83
C. Análisis Cinético	86
D. Datos Termodinámicos	97
E. Análisis por Separado de las Rutas de Reacción de HDS	98
F. Análisis de sensibilidad	104
G. Esquema de Solución del Flash	111
REFERENCIAS	112

NOTACIÓN

Símbolos latinos

A	Primer coeficiente del virial
B	Segundo coeficiente del virial
c_i	Concentración del componente i
C	Número de componentes (regla de las fases de Gibbs)
C_p	Capacidad calorífica a presión constante
F	Velocidad de flujo en la alimentación
F	Grados de libertad del sistema
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
H	Holdup ó carga de alimentación
K_i	Coeficiente de partición
K	Constante de adsorción
L	Velocidad de flujo del líquido
P	Presión
P	Número de fases (regla de las fases de Gibbs)
P_c	Presión crítica
P_r	Presión reducida
r_i	Velocidad de reacción del componente i
r_{1i}	Velocidad de reacción para la hidrogenólisis
r_{2i}	Velocidad de reacción para la hidrogenación
R	Constante de la ley de los gases
S	Entropía
T	Temperatura
T_b	Temperatura de ebullición
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reducida
U	Energía interna
V	Velocidad de flujo de vapor
\underline{V}	Volumen molar
\bar{V}	Variables intensivas del sistema
V_c	Volumen crítico
W	Trabajo
W'	Trabajo neto
x_i	Fracción mol del líquido del componente i
X	Conversión de la reacción química
y_i	Fracción mol del vapor del componente i
z_i	Fracción mol del compuesto i en la corriente de alimentación
Z	Factor de compresibilidad

Subíndices

i Índice de componentes

Símbolos griegos

π Número de fases
 μ Potencial químico
 ρ_L Densidad líquida molar
 ω Factor acéntrico
 τ Sitio de hidrogenación en la reacción de HDS
 σ Sitio de hidrogenólisis en la reacción de HDS
 ε Número de ecuaciones independientes
 ϕ Coeficiente de fugacidad
 ν Coeficiente estequiométrico del componente i
 υ Volumen molar

Operadores

Δ Cambio finito en una propiedad de estado
d Cambio infinitesimal

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Distribución típica del número de carbonos en el combustible diesel
- Figura 1.2: Rutas de reacción propuestas para la HDS del DBT
- Figura 1.3: Proceso típico de la HDS del gasoil
- Figura 1.4: Proceso convencional de la reacción de esterificación
- Figura 1.5: Esquema del proceso de la reacción de esterificación por medio de la tecnología de destilación reactiva.
- Figura 1.6: HDS del gasoil llevado a cabo en (a)un reactor de lecho empacado en co-corriente (b)una unidad de destilación reactiva a contracorriente.
- Figura 2.1: Grupo formado por un átomo de carbono unido a tres átomos de hidrógeno (métodos de contribución de grupos).
- Figura 3.1: Ruta de reacción para la HDS del 4-MDBT.
- Figura 3.2: Ruta de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT.
- Figura 4.1: Esquema de un flash reactivo isotérmico.
- Figura 5.1: Representación Esquemática de la simulación: Flashes Consecutivos
- Figura 5.2: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de DBT. Cinética de Broderick y Gates. $H=1.0e3$ kgcat.
- Figura 5.3: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de DBT. Cinética de Broderick y Gates. $H=5.0e3$ kgcat.
- Figura 5.4: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de DBT. Cinética de Broderick y Gates. $H=1.0e4$ kgcat.
- Figura 5.5: Conversión vs carga de catalizador. Cinética de Broderick y Gates. HDS de DBT.
- Figura 5.6: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de DBT. Cinética de Vanrysselberghe-Froment. $H=1.0e3$ kgcat.
- Figura 5.7: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de DBT. Cinética de Vanrysselberghe-Froment. $H=5.0e3$ kgcat.
- Figura 5.8: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de DBT. Cinética de Vanrysselberghe-Froment. $H=1.0e4$ kgcat.

- Figura 5.9: Conversión vs carga de catalizador. Cinética de Vanrysselberghe-Froment. HDS de DBT.
- Figura 5.10: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de 4-M DBT. Cinética de Vanrysselberghe- Le Gall-Froment. $H=1.0e3$ kgcat.
- Figura 5.11: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de 4-M DBT. Cinética de Vanrysselberghe- Le Gall-Froment. $H=5.0e3$ kgcat.
- Figura 5.12: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de 4-M DBT. Cinética de Vanrysselberghe- Le Gall-Froment. $H=1.0e4$ kgcat.
- Figura 5.13: Conversión vs carga de catalizador. Cinética de Vanrysselberghe-Froment. HDS de 4-MDBT.
- Figura 5.14: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de 4,6-M DBT. Cinética de Vanrysselberghe- Le Gall-Froment. $H=1.0e3$ kgcat.
- Figura 5.15: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de 4,6-M DBT. Cinética de Vanrysselberghe- Le Gall-Froment. $H=5.0e3$ kgcat.
- Figura 5.16: Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. HDS de 4,6-M DBT. Cinética de Vanrysselberghe- Le Gall-Froment. $H=1.0e4$ kgcat.
- Figura 5.17: Conversión vs carga de catalizador. Cinética de Vanrysselberghe-Froment. HDS de 4,6-MDBT.
- Figura 5.18: Representación Esquemática de la simulación: Flashes en Cascada
- Figura 5.19: Flashes en cascada x_i vs T. HDS de DBT. Cinética de Broderick y Gates.
- Figura 5.20: Flashes en cascada ppmS vs T. HDS de DBT. Cinética de Broderick y Gates.
- Figura 5.21: Flashes en cascada x_i vs T. HDS de DBT. Cinética de Vanrysselberghe-Froment.
- Figura 5.22: Flashes en cascada ppmS vs T. HDS de DBT. Cinética de Vanrysselberghe-Froment.

- Figura 5.23: Flashes en cascada x_i vs T. HDS de 4-MDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura 5.24: Flashes en cascada ppmS vs T. HDS de 4-MDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura 5.25: Flashes en cascada x_i vs T. HDS de 4,6-DMDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura 5.26: Flashes en cascada ppmS vs T. HDS de 4,6-DMDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura 5.27: Efecto de la presión en el comportamiento de la fase líquida. HDS del DBT. Cinética de Broderick y Gates.
- Figura 5.28: Efecto de la presión en el comportamiento de la fase líquida. HDS del DBT. Cinética de Vanrysselberghe-Froment.
- Figura 5.29: Efecto de la presión en el comportamiento de la fase líquida. HDS del 4-MDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura 5.30: Efecto de la presión en el comportamiento de la fase líquida. HDS del 4,6-DMDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura C.1: Diagrama de flujo del sistema del microrreactor. HDS del DBT.
- Figura C.2: Reactor multifásico Robinson-Mahoney.
- Figura E.1: Análisis por separado de las rutas de reacción. HDS del DBT. Cinética de Broderick y Gates.
- Figura E.2: Análisis por separado de las rutas de reacción. HDS del DBT. Cinética de Vanrysselberghe -Froment.
- Figura E.3: Análisis por separado de las rutas de reacción. HDS del 4-M DBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura E.4: Análisis por separado de las rutas de reacción. HDS del 4,6-DMDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura F.1: Análisis de sensibilidad-Temperatura crítica. HDS del 4-MDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura F.2: Análisis de sensibilidad-Presión crítica. HDS del 4-MDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.
- Figura F.3: Análisis de sensibilidad-Factor acéntrico. HDS del 4-MDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.

Figura F.4: Análisis de sensibilidad-Temperatura crítica. HDS del 4,6-DMDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.

Figura F.5: Análisis de sensibilidad-Presión crítica. HDS del 4,6-DMDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.

Figura F.6: Análisis de sensibilidad-Factor acéntrico. HDS del 4,6-DMDBT. Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Puntos de ebullición y congelamiento para hidrocarburos típicos presentes en el diesel.

Tabla A.1: Comparación de las propiedades críticas para diferentes métodos de contribución de grupos.

Tabla A.2: Comparación de la estimación de ΔH_f° . Métodos de contribución de grupos.

Tabla A.3: Error en la estimación de ΔG_f° . Métodos de contribución de grupos.

Tabla A.4: Error porcentual en la estimación de C_p° . Métodos de contribución de grupos.

Tabla A.5: Error en la estimación de T_b . Métodos de contribución de grupos.

Tabla A.6: Error en la estimación de T_f . Métodos de contribución de grupos.

Tabla A.7: Comparación entre estimados de entalpías de vaporización. Métodos de contribución de grupos.

Tabla D.1: Datos termodinámicos obtenidos por los métodos de *Joback y Marrero y Gani*.

Tabla F.1: Variaciones en los valores de las propiedades termodinámicas. Análisis de sensibilidad.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL DIESEL

El diesel es una mezcla compleja de cientos de compuestos individuales, la mayoría de ellos con números de carbono entre 10 y 22. La mayoría de éstos compuestos son hidrocarburos del tipo de los parafínicos, naftalénicos ó aromáticos. Estas tres clases de hidrocarburos poseen diferentes propiedades químicas y físicas. Las proporciones relativas de estos tres tipos es uno de los factores que hacen un tipo de diesel diferente de otro, lo cual afecta su desempeño en un motor a base diesel. El diesel es el producto del hidrotreamiento catalítico del gasóleo ligero primario (GLP), ó de una mezcla de GLP con corrientes similares, en una planta hidrodesulfuradora. El propósito de este proceso es obtener una corriente con un reducido contenido de compuestos de azufre y un mejor aspecto físico, así como una mejor capacidad combustible (Chevron Inc.).

La figura 1.1 ilustra la distribución del número de carbonos para un diesel típico, y la figura muestra un perfil típico de destilación.

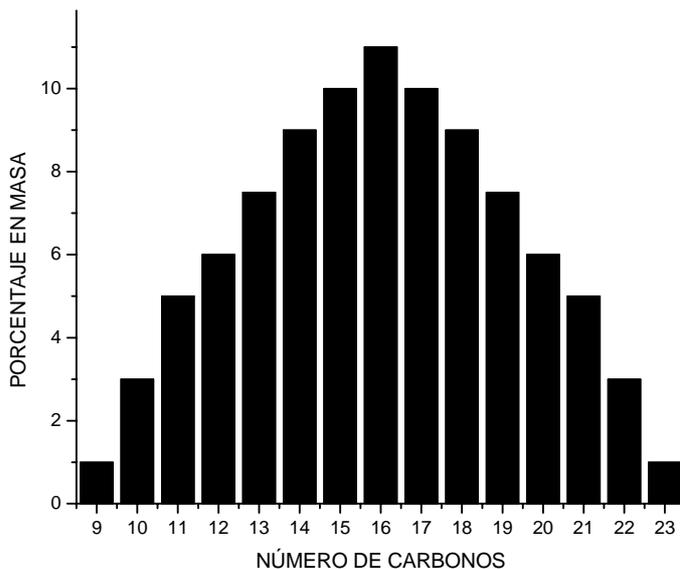


Fig.1.1 Distribución típica del número de carbonos en el combustible diesel (Chevron U.S.A. Inc.)

Dado que el combustible diesel es una mezcla muy compleja compuesta de cientos de compuestos individuales, de la figura 1.1 podemos observar que la mayoría de estos compuestos tienen entre 10 y 22 átomos de carbono y además son miembros de las clases de hidrocarburos parafínicos, naftalénicos y aromáticos.

Compuesto	Fórmula química	Tipo de hidrocarburo	Punto de ebullición °C	Punto de Congelamiento ó fusión, °C
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	Aromático	424	176
Tetralina	C ₁₀ H ₁₃	Aromático	406	-31
Cis-Decalina	C ₁₀ H ₁₈	Nafta	385	-45
1,3-Dietilbenceno	C ₁₀ H ₁₄	Aromático	358	-119
n-Butilciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	Nafta	358	-103
n-Pentilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	Nafta	358	-117
Decano	C ₁₀ H ₂₂	n-Parafina	345	-22
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	Aromático	646	419
1-Pentilnaftaleno	C ₁₅ H ₁₈	Aromático	583	-11
n-Nonilciclohexano	C ₁₅ H ₃₀	Nafta	540	14
n-Decilciclopentano	C ₁₅ H ₃₀	Nafteno	534	-8
n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	n-Parafina	520	50
2-Metiltetradecano	C ₁₅ H ₃₂	Isoparafínico	509	18
1-Decilnaftaleno	C ₂₀ H ₂₈	Aromático	714	59
n-Tetradecilbenceno	C ₂₀ H ₃₄	Aromático	669	61
n-Tetradecilciclopentano	C ₂₀ H ₄₀	Nafta	669	77
n-Pentadecilciclopentano	C ₂₀ H ₄₀	Nafta	667	63
Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	n-Parafina	651	97
2-Metilnonadecano	C ₂₀ H ₄₂	Isoparafínico	642	64

Tabla 1 Puntos de ebullición y de congelamiento para hidrocarburos típicos presentes en el diesel (Chevron U.S.A. Inc.)

Podemos notar a partir de la tabla 1 que para compuestos con el mismo número de carbonos, el orden de incremento en el punto de ebullición por clase es isoparafínico, n-parafínico, nafteno y aromático. La diferencia de puntos de ebullición (100-150 °F ó 60-80 °F) entre isoparafinas y aromáticos del mismo número de átomos de carbono es más grande que la diferencia de puntos de ebullición entre compuestos de la misma clase que difieren por un átomo de carbono.

Respecto a los puntos de congelamiento (ó punto de fusión) se puede decir que también se incrementan con el peso molecular, pero son fuertemente influenciados por la forma molecular. Las moléculas que se ajustan con mayor facilidad a una estructura cristalina tienen mayores puntos de congelamiento ó puntos de fusión que otras moléculas. Esto explica los altos puntos de fusión en n-parafinas y aromáticos sin sustituir, comparados con los puntos de fusión de las isoparafinas y naftenos con el mismo número de átomos de carbono.

Otros compuestos.

Mientras el carbono y el hidrógeno son los elementos predominantes en el crudo, pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno, y oxígeno también están presentes. Estos elementos son llamados heteroátomos. Mientras los heteroátomos están unidos en estructuras moleculares con carbono e hidrógeno, los compuestos resultantes no son hidrocarburos. Ejemplos típicos son el dibenzotiofeno y la piridina.

1.2 Hidrodesulfuración (HDS).

El concepto está relacionado con la eliminación del átomo de azufre en compuestos presentes en mezclas de hidrocarburos. La HDS ocurre a través de dos rutas paralelas de reacción: la hidrogenólisis directa de tiofenos sin la hidrogenación de un anillo aromático y la otra es la desulfuración que ocurre posteriormente a la hidrogenación de un anillo aromático (Houalla [1978]).

Siendo uno de los compuestos azufrados más característicos de las cargas de hidrocarburos, aunado a su disponibilidad comercial; el dibenzotiofeno (DBT) es una molécula modelo que nos permite exhibir cómo ocurre un mecanismo de HDS (fig 1.2): 1) El DBT es directamente desulfurado para dar bifenilo (BPH), 2) El DBT es hidrogenado previamente a la desulfuración para dar 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) ó 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), el cual es desulfurado para dar CHB.

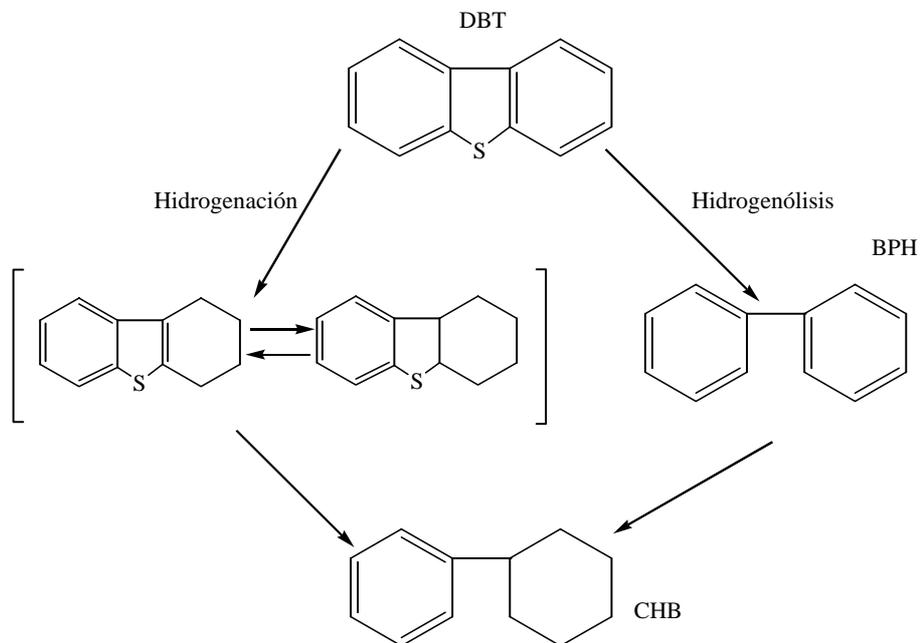


Fig. 1.2 Rutas de reacción propuestas para la HDS del DBT
De Houalla, Nag, Sapre, Broderick, Gates, AICHE J. 24, 1019 (1978)

Éstas reacciones de HDS de compuestos azufrados ocurren en fase líquida, y las expresiones cinéticas están expresadas para la reacción en tal fase. Las cinéticas de la HDS de los tiofenos son descritas usando ecuaciones de velocidad de reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood. Las ecuaciones de cinética de reacción indican que los tiofenos inhiben su propia HDS y que el ácido sulfhídrico (H_2S) inhibe la HDS. El H_2S es un fuerte inhibidor de la hidrogenólisis pero no es un inhibidor de la hidrogenación en la mayoría de los casos (Kabe, Ishihara, Qian [1999]). Adicionalmente, existen diferencias entre la forma de las ecuaciones de velocidad de reacción para la hidrogenólisis y la hidrogenación. Este resultado nos indica que las dos rutas de reacción ocurren en diferentes tipos de sitios catalíticos (Kabe et.al. 1999).

1.2.1 EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

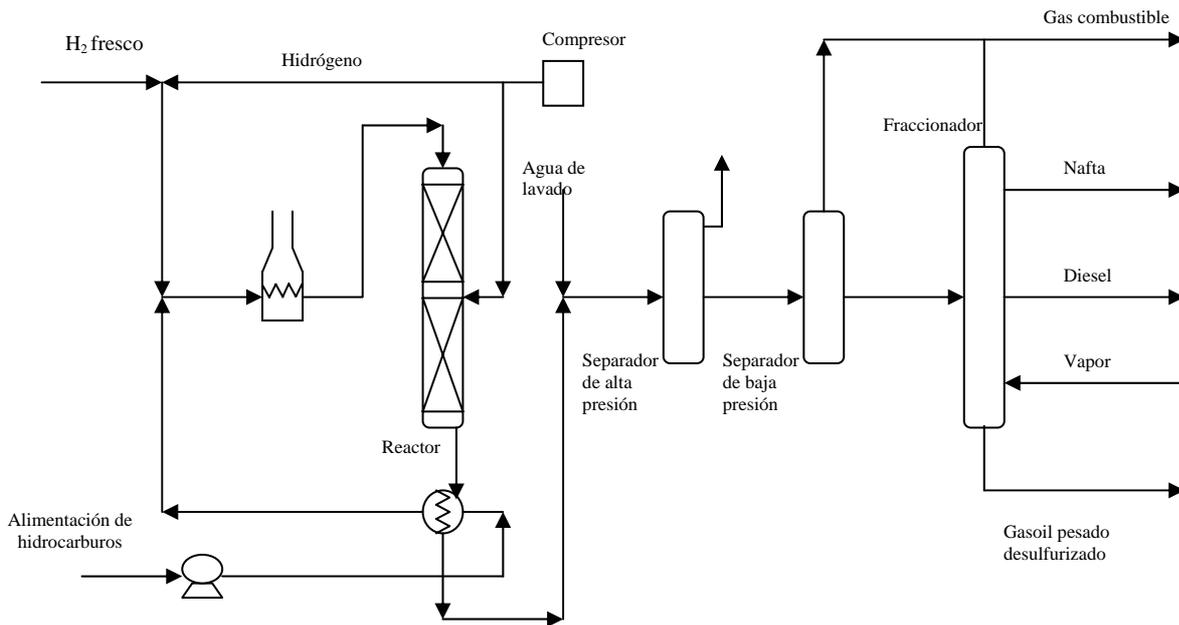


Figura 1.3 Proceso típico de la hidrodesulfuración (HDS) del gasoil (Kabe, Ishihara, Qian, 1999)

En la figura 1.3 se muestra el proceso convencional de HDS del gasoil para obtener diesel. El proceso consiste en lo siguiente: la mezcla de alimentación, el gas reciclado y el gas fresco son presurizados hasta la presión esperada para poder entrar al reactor, después se calientan hasta la temperatura de reacción y se introducen al reactor de lecho empacado que contiene el catalizador. Las condiciones de operación de los reactores de hidrotratamiento cambian dependiendo de la reactividad de la alimentación y de la calidad y cantidad de los productos deseados. El efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para ser enfriado por la alimentación al reactor. Después del enfriamiento, los productos de reacción son separados en gas y líquido vía un separador de alta presión y un separador de baja presión. Los productos líquidos son separados por conversión fraccional. El gas es rico en concentración de hidrógeno, y esto es aprovechado para reciclar el hidrógeno después de un lavado para remover el H_2S .

1.3 Innovación y mejoras al proceso convencional: catalizadores y condiciones de operación.

Catalizadores. Cryterion Catalyst & Technologies LP (Houston) tiene un catalizador Cobalto-Molibdeno (Co-Mo) que es 70-80% más activo que sus predecesores y un catalizador Níquel-Molibdeno (Ni-Mo) más eficiente para saturar y romper los anillos aromáticos (U.S. Environmental Protection Agency [1999]).

La presión en el proceso de Hidrodesulfuración. CRA (Charles River Associates, Inc., and Baker and O'Brien, Inc. [2000]) sugiere que las unidades de alta presión para producir Diesel con menos de 10 ppm de S deben operar a más de 650 psig. Engelhard Corp. (N.J.) cita que a partir del caso de una unidad de HDS trabajando a 600 psig para producir Diesel con 300 ppm de azufre se necesitarán 15 veces más del catalizador comúnmente usado, pero con una unidad operando a 1000 psig sólo se necesitarán 5 veces más de catalizador.

1.4 Tecnologías alternativas para desulfurar.

Adsorción de Azufre. Phillips Petroleum Co. (Oklahoma) está probando una planta piloto de tecnología en adsorbentes que está logrando niveles de azufre de 10 ppm, la tecnología, llamada “S Zorb” usa un adsorbente regenerable para extraer azufre. El proceso opera a 700-750 °F (un poco más alto que el proceso típico de HDS) pero sólo a 300-400 psi, y tiene un bajo consumo de hidrógeno (*U.S. Environmental Protection Agency [1999]*).

Biodesulfuración. Se usa una bacteria como catalizador para remover el azufre. Los compuestos organosulfurados, tales como el DBT y sus homólogos, son oxidados con microbios de ingeniería genética, y el azufre es removido como sales de sulfato solubles en el agua (*National Petroleum Council U.S. [2000]*).

Oxidación de Azufre. Petro Star Inc. (Anchorage Alaska), ha desarrollado un proceso que mezcla ácido peroxiacético con diesel y oxida selectivamente los compuestos organosulfurados a sulfonas en condiciones de operación de 75-95° C y presión ambiente, a escala laboratorio el proceso ha logrado 10 ppm de azufre (*Levy R.E. et.al. [2001]*).

1.5 Tecnologías para obtener diesel ultraligero en azufre sin Desulfuración (DS)*.

- El proceso Fischer-Tropsch usado para convertir gas natural a diesel sintético libre de azufre, usado en la planta de Shell en Indonesia.
- La DS para obtener biodiesel a partir de aceites animales y/o vegetales haciendo reaccionar grasas ó aceites con alcohol en presencia de un catalizador.

**Energy Information Administration [March 2000]* y *Weeden S. [2001]*

1.6 Destilación Reactiva como un método alternativo de Hidrodesulfuración y sus ventajas.

Se puede definir a la destilación reactiva como el proceso de reacción química que ocurre simultáneamente con la separación física característica de la destilación. La reacción química puede ser catalizada de forma homogénea ó más comúnmente de forma heterogénea. Otro nombre con el que se le conoce a la destilación reactiva es el de destilación catalítica. Se utilizará en lo sucesivo el acrónimo **DR** para referirnos al proceso de destilación reactiva. La integración in-situ de la función de separador dentro de un reactor podría permitir considerar un incremento de conversión, alta selectividad y menores inversiones de capital.

La conveniencia de usar DR.

- Cuando tengamos problemas de altas exotermicidades debido a la reacción en reactores de lecho empacado ya que con DR los problemas de puntos calientes en el reactor se evitan porque la vaporización del líquido actúa como un atenuante térmico.
- En sistemas donde tengamos reacciones cuyos productos puedan tener una indeseable hidrolización, pues en DR podemos agotar éstos reactivos de la fase líquida mediante el uso de vapor.
- Cuando la configuración típica de DR (operación a contracorriente) sea ventajosa. Por ejemplo en el hidroprocesamiento de corrientes de petróleo como veremos más adelante.

Un ejemplo de los posibles beneficios de usar destilación reactiva es la producción de acetato de metilo. La reacción típica de este proceso es



donde:

MeOH – Metanol

AcOH – Ácido acético

MeOAc – Acetato de metilo

H₂O - Agua

En la figura 1.4 se muestra el esquema tradicional para la producción del acetato de metilo: un reactor seguido de nueve columnas de destilación. En la figura 1.5 se muestra la implementación de DR donde sólo una columna es requerida y se alcanza cerca de un 100 % de conversión. Los costos de capital y operación se reducen dramáticamente, como refiere *Sirola* (1995).

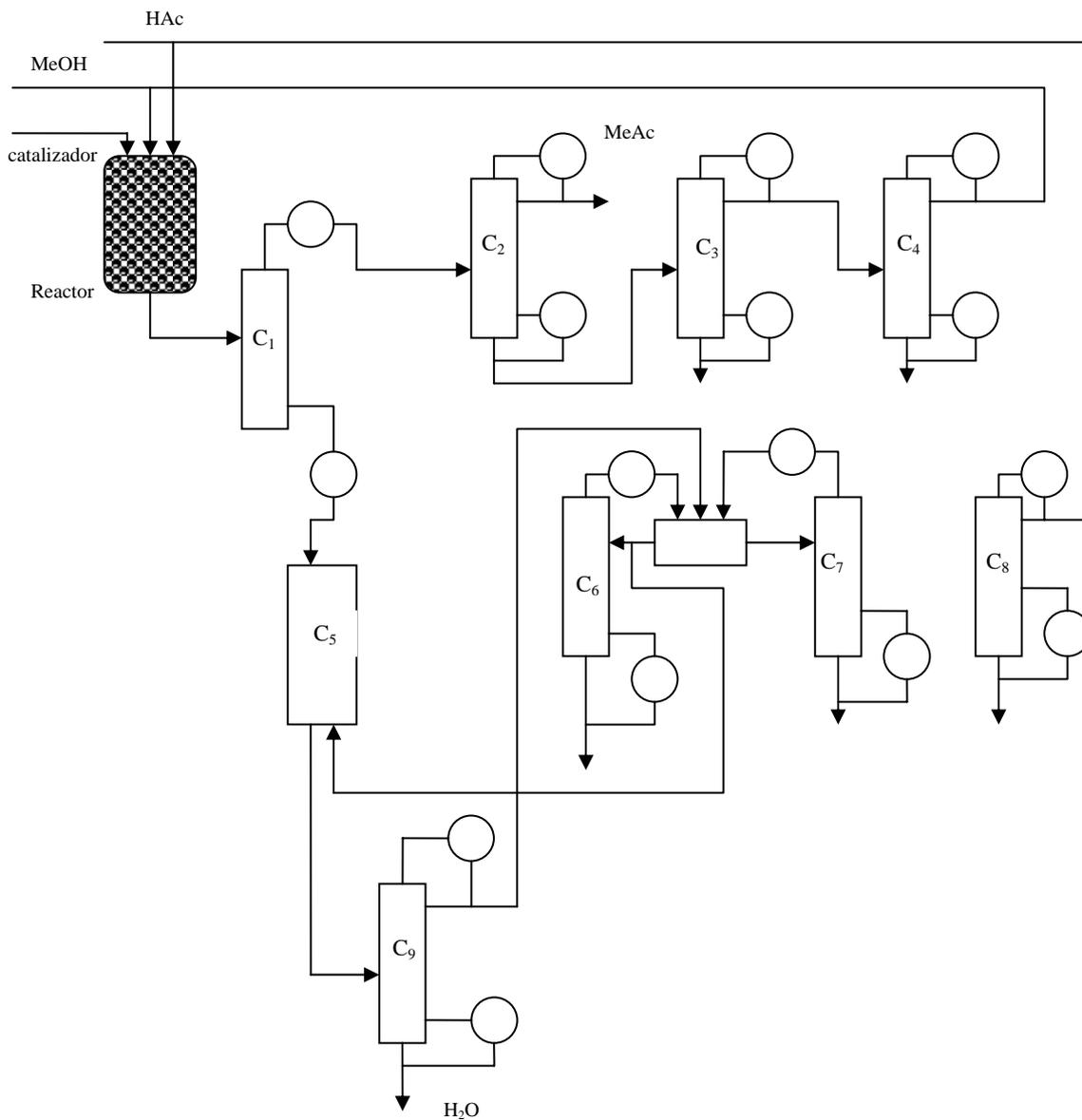


Figura 1.4 Proceso convencional de la reacción de esterificación consistiendo de un reactor seguido de nueve columnas de destilación

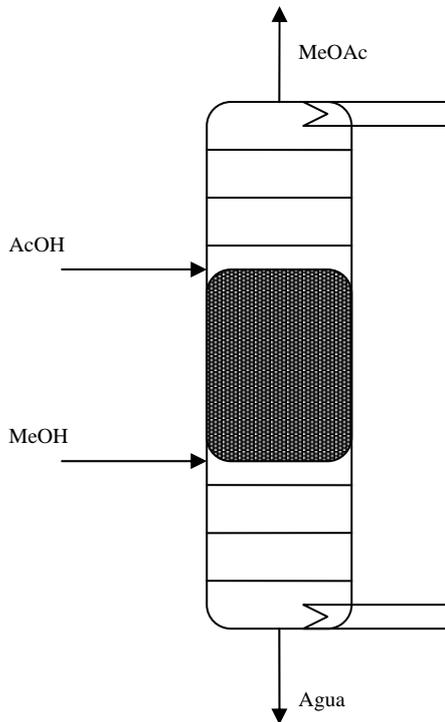


Figura 1.5 Esquema del proceso de la reacción de esterificación por medio de la tecnología de destilación reactiva. Las secciones reactivas están en la parte oscura de la columna.

Otros beneficios de usar Destilación Reactiva (*Taylor & Krishna [2000]*):

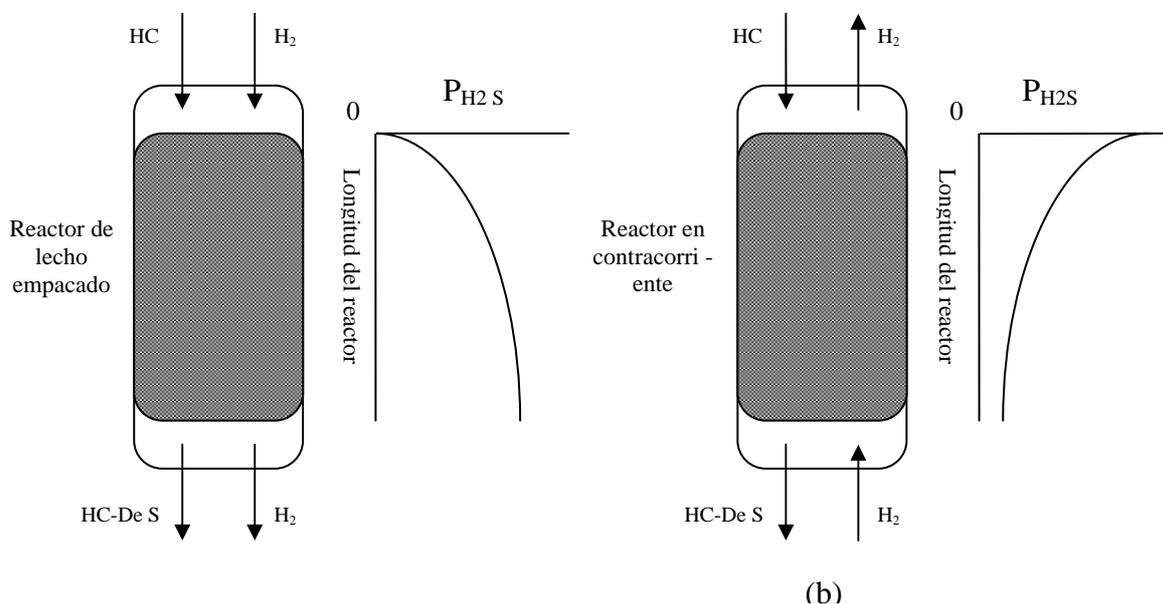
- Simplificación ó eliminación del sistema de separación que puede conducir a significantes ahorros de capital.
- Mejorar la conversión de los reactivos.
- Mejorar la selectividad. Eliminando uno de los productos de la mezcla reactiva ó manteniendo una baja concentración de uno de los reactivos puede conducir a la reducción en la velocidad de reacciones indeseables.
- Una significativa reducción de los requerimientos de catalizador para el mismo grado de conversión.
- Beneficios de la integración de calor. Si la reacción es exotérmica, el calor de reacción puede ser usado para proveer el calor de vaporización.
- Se evitan también los problemas debidos a altas exotermicidades de la reacción en un reactor convencional de lecho empacado, dado que en DR la vaporización del líquido actúa como un atenuante.

Destilación reactiva en el proceso de hidrodesulfuración.

Convencionalmente las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración se llevan a cabo en configuraciones donde existe un flujo en co-corriente. Este proceso es desventajoso en muchas ocasiones debido a que este tipo de reacciones son inhibidas por el H_2S formado. *Taylor y Krishna (2000)* en su exhaustiva revisión del modelado de DR, mencionan importantes aspectos para considerar la DR. En resumen mencionan que dado que generalmente la remoción de azufre de corrientes pesadas de crudo sigue una cinética de segundo orden en concentración de azufre, esto

implica que una gran proporción de azufre es removida en las etapas iniciales del proceso mientras que la remoción del azufre remanente es más lenta en las últimas etapas.

Esto significa que una gran parte de H_2S es generado en la etapa inicial del lecho y ejerce una influencia en la restante parte del lecho de catalizador. En la figura 1.6a se ve el caso del reactor en co-corriente donde se muestra un perfil de concentración de H_2S , y cómo una gran parte del reactor opera con altas concentraciones de H_2S . En la figura 1.6b, donde se representa un reactor a contracorriente, podemos ver cómo la situación es más favorable y se opera con baja concentración de H_2S en la mayor parte del reactor. De hecho, el reactor a contracorriente puede ser considerado como una columna de destilación reactiva. *Van Hasselt et.al.* (1999) realizó simulaciones para contabilizar los beneficios económicos de operar en contracorriente en hidroprocesamiento, además de los beneficios de operación confrontados con el reactor operando en co-corriente.



Limitaciones y dificultades al usar DR.

- Limitaciones de volatilidad. Los reactivos y productos deben tener una volatilidad tal que se mantengan altas concentraciones de reactivos y bajas concentraciones de productos en la zona de reacción.
- Requerimientos del tiempo de residencia. Si el tiempo de residencia para la reacción es largo, se necesitará un gran tamaño de la columna y grandes hold-ups de los platos por lo que podría ser más económico usar un arreglo de reactor-separador.
- Escalamiento a flujos grandes. Es difícil diseñar procesos de DR para muy grandes velocidades de flujo debido a problemas de la distribución del líquido en columnas empacadas de DR.
- Irregulares condiciones de proceso. En algunos procesos las condiciones óptimas de temperatura y presión para la destilación pueden estar muy lejos del óptimo para la reacción y viceversa.

1.2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DEL PROYECTO

Las regulaciones ambientales y las crecientes restricciones en las emisiones de vehículos automotor que usan diesel, han generado la necesidad de mejorar los procesos convencionales de desulfuración y considerar nuevas tecnologías; tales como la destilación reactiva en el proceso de hidrodesulfuración (HDS) profunda del diesel. En Diciembre del 2000 la EPA (Environmental Protection Agency) de los E.U. designó los estándares para las emisiones de vehículos automotor, entre los cuales se fijaron regulaciones para el combustible diesel. Distintos estudios del impacto de estos estándares, hacen énfasis en la necesidad de explorar nuevas tecnologías para enfrentar este reto, pues los costos económicos de renovar las plantas actuales de hidrodesulfuración serán muy altos en función a los requerimientos en consumo de hidrógeno, reforzamiento de la estructura de los reactores debido a las altas presiones y los consumos de catalizador entre otras cosas.

Las regulaciones al combustible diesel limitan el contenido de azufre en vehículos automotor a 15 ppm (en peso), bajando del límite previo de 500 ppm. Las refinerías que vendan diesel deberán ajustarse a esta medida en Julio del 2006. A su vez, la Comunidad Europea, está de acuerdo con adoptar las especificaciones futuras para las emisiones del combustible diesel.

Hasta este momento, los trabajos sobre destilación reactiva (modelado, simulación y análisis) enfocados a procesos de HDS son escasos. Además los trabajos de simulación de HDS del diesel se han enfrentado a varias dificultades:

- La recopilación de cinéticas de compuestos azufrados altamente recalcitrantes tales como el 4-metil dibenzotiofeno y el 4,6-dimetil dibenzotiofeno, así como la estimación de sus propiedades físicas y termodinámicas necesarias para los cálculos de simulación.
- La escasez de herramientas sencillas de simulación para cálculos básicos de etapas de equilibrio (flash-reactivo) en una columna de destilación reactiva, con el objeto de conocer el comportamiento de las fases involucradas.

Los objetivos de este proyecto son:

1. Calcular las propiedades termodinámicas de los compuestos azufrados -presentes en el diesel- más difíciles de eliminar por medio de métodos de contribución de grupos (*Joback y Reid, y Marrero y Gani*)
2. Modelar el flash reactivo; desarrollando un algoritmo computacional para la simulación del flash reactivo. El algoritmo contempla un modelo de separación-reacción cinéticamente controlado introduciendo la expresión de velocidad de reacción en las ecuaciones de los balances de materia.
3. Con base en este algoritmo, generar las simulaciones del flash reactivo considerando diversas condiciones de operación y sistemas de mezclas reactivas.
4. Realizar un análisis de los resultados de simulación, sobre las tendencias en la distribución de los componentes en las fases, además del entendimiento del efecto acoplado de la reacción y la separación. Analizar los efectos de parámetros de operación y diseño, tales como temperatura, presión y cargas de catalizador entre otros.

CAPÍTULO 2

CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE COMPUESTOS PUROS

El cálculo de propiedades termodinámicas de compuestos puros tiene una vital importancia en trabajos de simulación que involucren equilibrios de fases, tales como equilibrios líquido-vapor (ELV). Los cálculos de simulación requieren de ciertas propiedades termodinámicas de compuestos puros y aún de mezclas para poder llevarse a cabo. También, los procesos industriales requieren del previo conocimiento de las propiedades termodinámicas para ajustar y definir las condiciones de operación de la planta.

La forma tradicional de estimar estas propiedades ha sido la vía experimental, existen enormes bases de datos de propiedades de compuestos puros y mezclas tales como *The Capec Database* de la Universidad Técnica de Dinamarca ó *The Dortmund Databank*. Sin embargo, las dificultades técnicas y las importantes inversiones de capital en equipo experimental para estas determinaciones, han promovido la creación de metodologías para la estimación de propiedades, entre las cuáles se encuentran los métodos de contribución de grupos.

2.1 MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

2.1.1 FUNDAMENTOS

En su trabajo de tesis de maestría, *Joback* (1984) interpreta el fundamento de los métodos de contribución de grupos como: “Las propiedades físicas de una molécula son dependientes de la estructura molecular y de los átomos en la molécula. Si se conociera una descripción completa de las fuerzas actuantes sobre cada átomo, las fuerzas actuantes dentro y sobre las moléculas podrían ser determinadas. Este conocimiento de las fuerzas moleculares podría entonces ser usado para obtener todas las propiedades físicas de la molécula. Dado que no está disponible una descripción completa de estas fuerzas, usualmente es necesario hacer aproximaciones sucesivas en la determinación de las propiedades físicas. Teniendo en cuenta que las fuerzas atómicas actúan a través de pequeñas distancias (pequeñas en una escala atómica), usualmente es correcto asumir que un átomo va a ser sólo afectado por las fuerzas de los átomos cercanos. Si ésta consideración es correcta, el mismo tipo de átomos teniendo el mismo tipo de vecinos deberá comportarse de la misma manera independientemente de la restante estructura molecular.”

Se podría definir a un grupo dado como un átomo de carbono unido a tres átomos de hidrógeno, esto sería un grupo, tal y como se puede ver en la Figura 2.1. Cada autor denomina a un grupo según su propia experiencia y conocimientos y no existe una regla general para la construcción de tales grupos.

Por ejemplo; el átomo de carbono unido a tres átomos de hidrógeno. Bajo el principio anteriormente citado, se espera que para una propiedad termofísica específica, éste grupo tenga la misma contribución tanto para una molécula de propano, como para una de trimetilamina.

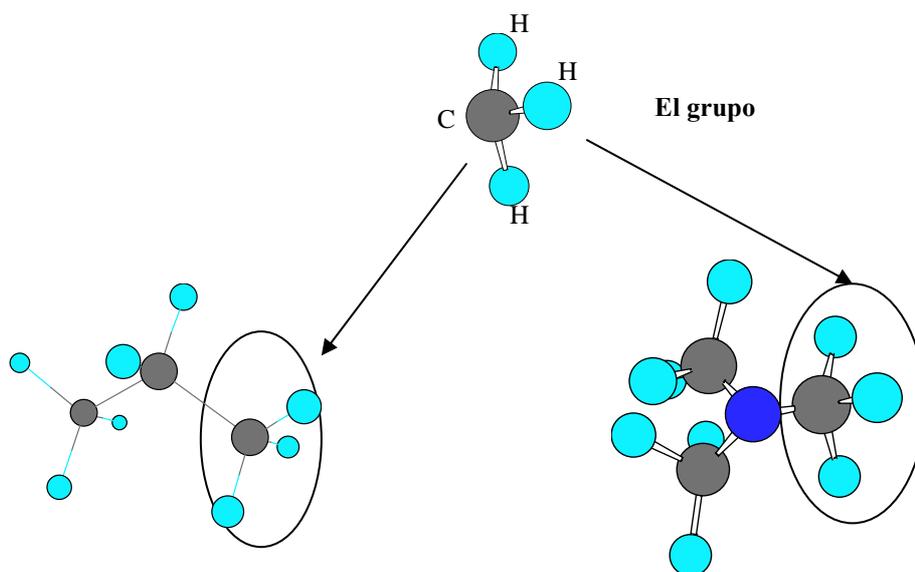


Figura. 2.1 Grupo formado por un átomo de carbono unido a tres átomos de hidrógeno. El grupo está presente en una molécula de propano y una de trimetilamina.

La contribución de un grupo es independiente de la molécula, pero obviamente cambia para cada propiedad a estimar. La pregunta entonces es: ¿cómo se determina en términos numéricos la contribución de un grupo para una propiedad específica? y aquí es donde aparece la base experimental de los métodos de contribución de grupos: en cada método debe existir una base de datos con la determinación de propiedades por vía experimental. Después y una vez definidos los grupos para el método, se recopilan las sustancias donde aparece un grupo específico (esto bajo el contexto de una propiedad en particular), los valores de la propiedad para cada sustancia se ajustan en la ecuación característica del método -en la cual deben aparecer las contribuciones y sus ocurrencias- y se efectúa una regresión para calcular el valor de la contribución del grupo para esa propiedad. Lo mismo se hace para cada grupo en cada propiedad disponible del método (en el apéndice A se resumen dos métodos distintos: *Joback* (1984) y *Marrero y Gani* (2001)).

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS DEL EQUILIBRIO DE FASES Y REACCIÓN QUÍMICA.

Los cálculos de equilibrio de fases (equilibrios líquido-vapor en este caso) son importantes en procesos industriales, dado que la mayoría de los procesos de separación ocurren en equilibrio ó en la proximidad al equilibrio. En este capítulo se presentan los fundamentos del equilibrio de fases, así como específicamente el tratamiento termodinámico a nuestro caso de estudio; el flash-reactivo isotérmico.

3.1 FUNDAMENTOS DE EQUILIBRIO DE FASES.

3.1.1 Equilibrio

En un contexto termodinámico el equilibrio en un sistema puede ser definido como aquel en el que sus propiedades medibles no cambian con respecto al tiempo (*Kyle 1992*). Ciertas propiedades intensivas, llamadas potenciales termodinámicos, deben ser uniformes a través de sistemas los cuáles están en equilibrio. Entre éstos potenciales está la temperatura, presión y potencial químico; su uniformidad implica que no hay transferencia neta de calor, trabajo mecánico, ó de masa.

3.1.2 Criterio Fundamental de Equilibrio

La desigualdad de Clausius es un buen punto de partida para determinar el criterio de equilibrio entre fases

$$\Delta U - T\Delta S - W \leq 0 \quad \text{para un cambio finito} \quad (3.1)$$

$$dU - TdS - W \leq 0 \quad \text{para un cambio infinitesimal} \quad (3.2)$$

la expresión

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V - W' \leq 0 \quad (3.3)$$

donde $W = W' - P\Delta V$. Si el sistema intercambia sólo trabajo debido a cambios en el volumen del sistema contra los alrededores a una presión constante podemos reescribir:

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V \leq 0 \quad (3.4)$$

Y de la definición de energía libre de Gibbs:

$$G = U + PV - TS \quad (3.5)$$

Obtenemos el criterio fundamental de equilibrio termodinámico de fases:

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \quad (3.6)$$

Entonces en un sistema limitado a temperatura y presión constantes la energía libre de Gibbs en el estado de equilibrio deberá tener su valor mínimo.

Para obtener información relacionada con equilibrio en sistemas donde puedan ocurrir cambios en la composición usamos la siguiente notación funcional

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_c) \quad (3.7)$$

y con la ecuación fundamental

$$dU = TdS - PdV \quad (3.8)$$

tenemos la siguiente relación

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (3.9)$$

Definido el potencial químico como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (3.10)$$

tenemos que la ecuación (3.8) toma la siguiente forma:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (3.11)$$

Si sumamos $d(PV)$ en ambos lados de la ecuación 3.11 obtenemos:

$$dH = VdP + TdS + \sum \mu_i dn_i \quad (3.12)$$

Substrayendo $d(TS)$ en ambos lados de la ecuación obtenemos la expresión en función de la energía libre de Gibbs:

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (3.13)$$

donde se ha tomado en cuenta la contribución del potencial químico en el equilibrio termodinámico.

Tomando en cuenta un sistema cerrado de dos fases en equilibrio con presión y temperatura constantes, y con la posibilidad de que exista transferencia de masa entre una y otra fase:

$$dG_{sistema} = \sum_{k=1}^{\pi} \left[\sum_{i=1}^C \mu_i^{(k)} dn_i^{(k)} \right]_{P,T} = 0 \quad (3.14)$$

siendo k cada una de las fases π . Un balance de materia por cada especie puede ser representado como:

$$dn_i^{(1)} = - \sum_{k=2}^{\pi} dn_i^{(k)} \quad (3.15)$$

Substituida esta expresión en (3.14) tenemos:

$$\sum_{k=2}^{\pi} \left[\sum_{i=1}^C (\mu_i^{(k)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(k)} \right] = 0 \quad (3.16)$$

Un análisis de esta expresión nos conduce a definir que:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots \mu_i^{(\pi)} \quad (3.17)$$

por lo que el potencial químico de la misma especie debe ser el mismo para cada una de las fases donde se encuentre presente en un sistema en estado de equilibrio.

3.1.3 La fugacidad como criterio de equilibrio de fases

Dado que es difícil relacionar al potencial químico con cantidades medibles de forma práctica; se ha introducido otra magnitud denominada fugacidad para usarse en los cálculos de equilibrios entre fases en lugar del potencial químico.

De la relación fundamental

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \underline{V} \quad (3.18)$$

aplicada a un gas ideal tenemos la siguiente expresión

$$d\mu = \underline{V}dP = \frac{RT}{P}dP = RTd \ln P \quad (3.19)$$

Integrando obtenemos

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P \quad (3.20)$$

donde μ° es la constante de integración que depende sólo de la temperatura.

Para una sustancia en solución y considerando a la fugacidad f como una presión termodinámica:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln \hat{f}_i \quad (3.21)$$

ó

$$\left[d\hat{\mu}_i = RT d \ln \hat{f}_i \right]_T \quad (3.22)$$

Para un sistema de dos fases α y β , si integramos la ecuación (3.22) y recordando el criterio de equilibrio de fases usando potencial químico, tenemos:

$$\hat{\mu}_i^\alpha - \hat{\mu}_i^\beta = 0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{\hat{f}_i^\beta} \quad (3.23)$$

Lo cual nos permite usar también a las fugacidades para describir el equilibrio de fases

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (3.24)$$

3.1.4 Equilibrio de fases usando ecuaciones de estado

Cuando el volumen es conocido como una función de la presión, tanto de mediciones directas ó de ecuaciones empíricas de estado, los cambios en la fugacidad pueden ser encontrados por integración; entonces de la ecuación (3.23) y definiendo el coeficiente de fugacidad ϕ como:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (3.25)$$

tenemos:

$$dG = RT d \ln f = \underline{V} dP \quad (3.26)$$

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{P_1}^{P_2} \underline{V} dP = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial \underline{V}} \right)_T d\underline{V} \quad (3.27)$$

reordenando:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \underline{V} dP \quad (3.28)$$

De forma equivalente a la ecuación (3.26) tenemos para los coeficientes de fugacidad de un compuesto puro:

$$d(G - G_{id}) = RT d \ln \phi = \left(\underline{V} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.29)$$

Lo que deriva en:

$$\ln \phi = \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\underline{V} - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (3.30)$$

Evidentemente, los integrandos representan desviaciones del comportamiento del gas ideal y desaparecen cuando $P \rightarrow 0$.

Las ecuaciones de estado que son explícitas en presión (como la ecuación de *Peng-Robinson*) tienen un uso más conveniente reemplazando $\underline{V}dP$ con su equivalente:

$$\begin{aligned} \int_{P_0}^P \underline{V} dP &= \int_{P_0}^P d(P\underline{V}) - \int_{V_0}^{\underline{V}} P dV \\ &= P\underline{V} - P_0\underline{V}_0 - \int_{V_0}^{\underline{V}} P d\underline{V} \end{aligned} \quad (3.31)$$

De acuerdo con esto, los coeficientes de fugacidad para componentes puros pueden ser evaluados como sigue:

$$\begin{aligned} RT \ln \phi &= P\underline{V} - RT - \int_{V_0}^{\underline{V}} P d\underline{V} - RT \ln \frac{P}{P_0} \\ &= P\underline{V} - RT - \int_{V_0}^{\underline{V}} \left(P - \frac{RT}{\underline{V}} \right) d\underline{V} \\ &= - \int_{V_0}^{\underline{V}} \left(\frac{RT}{\underline{V}} \right) d\underline{V} - RT \ln \frac{P}{P_0} \end{aligned} \quad (3.32)$$

6

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\underline{V}} \left(P - \frac{RT}{\underline{V}} \right) d\underline{V} \quad (3.33)$$

cuando el límite inferior de presión es igual a cero.

De forma equivalente tenemos:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\underline{V}}^{\infty} \left[P - \frac{RT}{\underline{V}} \right] d\underline{V} \quad (3.34)$$

y usando la ecuación de *Peng-Robinson* que representa la dependencia de la presión en el volumen, podemos integrar la ecuación (3.34) para obtener:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (3.35)$$

Para compuestos puros, esta ecuación nos permite estimar su fugacidad.

Para el caso de equilibrio de fases en una mezcla multicomponente es necesario introducir la dependencia de la composición en la ecuación de estado. Podemos hacerlo especificando ciertas reglas de mezclado para los parámetros (en nuestro caso para la ecuación de *Peng-Robinson*).

Con un manejo adecuado y expresada en función de mezclas, la ecuación (3.34) puede ser derivada para usarse con ecuaciones de estado explícitas en la presión:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\underline{V}}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, \underline{V}, n_j} - \frac{RT}{\underline{V}} \right] d\underline{V} - \ln Z \quad (3.36)$$

y cuando la evaluamos con la ecuación de estado de PR obtenemos:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{B_i}{B} - \frac{2 \sum_{j=1}^c \chi_j A_{ij}}{A} \right] \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] + \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) \quad (3.37)$$

Esta expresión será la que usaremos en el algoritmo de solución del flash reactivo para usar el criterio de equilibrio expresado por la ecuación (3.24).

La ecuación de estado de *Peng y Robinson* (1976) está definida como sigue:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a\alpha}{\underline{V}^2 + 2b\underline{V} - b^2} \quad (3.38)$$

con los siguientes parámetros:

$$a = 0.4572R^2T_c^2 / P_c$$

$$b = .07780RT_c / P_c$$

$$\alpha = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$$

$$A = a\alpha P / R^2T^2 = 0.45724\alpha P_r / T_r^2$$

$$B = bP / RT = 0.07780P_r / T_r$$

Esto nos permite establecer la siguiente funcionalidad para la ecuación de estado de PR:

$$f(P, \underline{V}, T, T_c, P_c, \omega) \quad (3.39)$$

Esta funcionalidad nos dice cuáles propiedades necesitaremos para los cálculos del flash-reactivo.

Refiriéndonos al apéndice B; una justificación para el uso de la ecuación de estado de PR es su simplicidad y precisión. En el trabajo de *Peng y Robinson* (1976) se comparan cálculos de equilibrio líquido-vapor contra la ecuación de SRK para obtener relaciones de equilibrio (K_i) y comportamientos volumétricos en función de la presión, donde la ecuación de estado de PR predice con mucha mayor precisión éstas relaciones y propiedades. Además también se presenta un mejor desempeño para predecir factores de compresibilidad Z a diferentes temperaturas (*Peng y Robinson* 1976)

3.2 SISTEMA REACTIVO

En este proyecto se propone trabajar en la HDS de los compuestos azufrados presentes en el diesel, por lo que nos enfocamos en los más difíciles de eliminar como son el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Muchos estudios de cinéticas (*Froment et.al.* [1996], *Kabe-Ishihara-Qian* [2001]) de la HDS del diesel, coinciden en el siguiente orden decreciente en reactividad de compuestos azufrados DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT.

El esquema de reacción para la HDS del DBT aparece en la figura 1.3, y para la HDS del 4-MDBT y 4,6-DMDBT se presentan en las siguientes figuras:

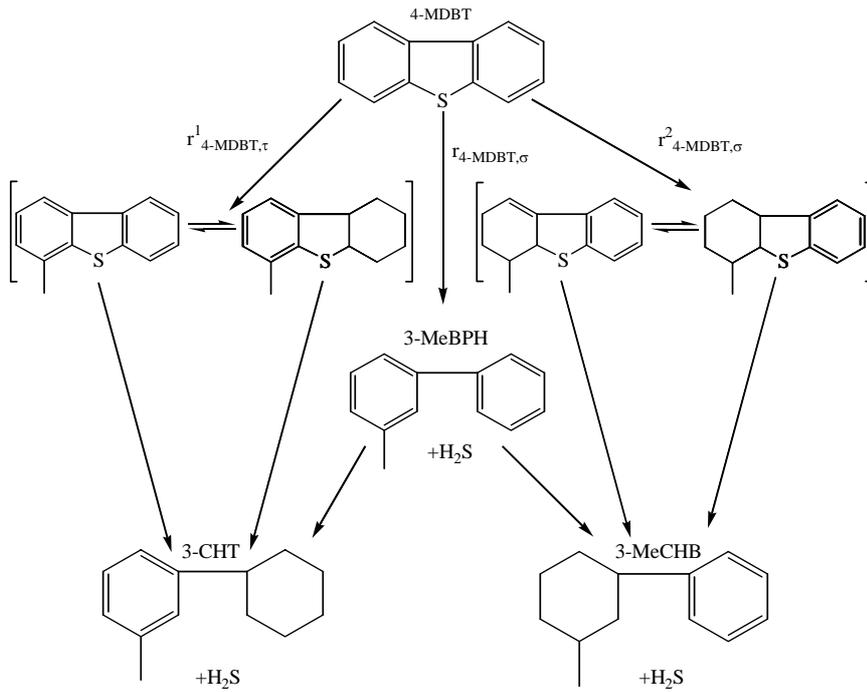


Figura 3.1 ruta de reacción para la HDS del 4-MDBT

Del estudio cinético de *Froment et al.* (1996) tenemos que las reacciones de hidrogenólisis y las de hidrogenación ocurren en diferentes sitios activos del catalizador, de ahí que los subíndices sean σ y τ respectivamente.

La figura 3.2 muestra la HDS del 4-MDBT en 3-MBPH, 3-MCHB, 3-CHT y H_2S , y la figura 3.3 muestra la HDS del 4,6-DMDBT en 3,3'-DMBPH, 3-MCHT, y H_2S . Podemos ver que ambos esquemas de reacción son similares al de la HDS del DBT.

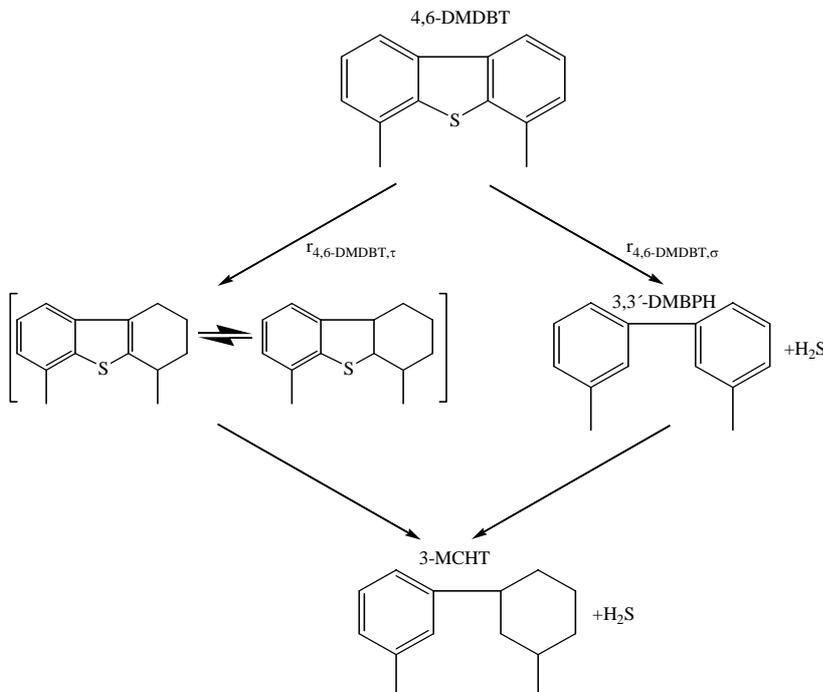


Figura 3.2 Esquema de reacción por la HDS del 4,6-DMDBT

Como solvente usaremos hexadecano ($C_{16}H_{34}$).

CAPÍTULO 4

MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN FLASH REACTIVO

Una vez que hemos definido el sistema reactivo, las expresiones cinéticas de la HDS, y las propiedades termodinámicas que necesitamos, estamos en posición de modelar el flash reactivo y definir las características de éste.

Una definición por demás general del flash es: un flash es una sola etapa de destilación en la que la alimentación se vaporiza parcialmente para producir un vapor más rico en el componente más volátil.

El concepto de separación flash es de fundamental importancia en modelación y simulación de separaciones donde intervienen equilibrios entre fases. Bajo la consideración de que las corrientes de salida de la unidad flash están en equilibrio, el flash nos permite saber en qué condiciones termodinámicas y de composición están saliendo estas corrientes.

4.1 ANÁLISIS DE VARIABLES

King (1980) define la importancia del análisis de variables en los procesos de separación: “El análisis de los procesos de separación ideal ó de equilibrio es importante por dos razones: en primer lugar, con frecuencia es posible proporcionar una buena aproximación al equilibrio del producto en equipos de separación reales” “En segundo lugar, es común corregir la falta de idealidad ó equilibrio del producto introduciendo un factor de eficacia en los mismos procedimientos de cálculo que se utilizan para las separaciones ideales ó de equilibrio”.

La descripción de un sistema de una sola etapa en equilibrio físico involucra variables intensivas, las cuales son independientes del tamaño del sistema, y variables extensivas, las cuales dependen del tamaño del sistema. Variables intensivas son la temperatura, la presión, y composiciones en cada fase. Variables extensivas incluyen masa ó moles y energía para un sistema batch, y velocidades de flujo molar ó másico y velocidades de transferencia de energía para un sistema de flujo. A pesar de que tengamos ó no, sólo variables intensivas ó tanto variables intensivas como extensivas a considerar, sólo unas pocas de estas variables son independientes; cuando estas son especificadas, todas las otras variables se vuelven fijas.

Para especificar un proceso en función de las variables involucradas y así poder resolver inequívocamente los cálculos que se deseen, existen métodos ó técnicas para abordar un proceso; uno de los más socorridos es la *regla de las fases*, así como la *regla de descripción*. La *regla de descripción*, desarrollada por *Hanson* (*King* 1980) se basa en la comprensión física del proceso y suele utilizarse para sistemas complejos donde la regla de las fases se vuelve confusa y difícil de aplicar. Sin embargo –debido a su simplicidad- usaremos la regla de las fases para abordar el problema del flash reactivo isotérmico.

4.1.1 Regla de las fases

La regla de las fases fue propuesta por *J.W. Gibbs* en 1876, y se aplica sólo a variables intensivas en el equilibrio y establece que:

$$F = C - P + 2 \quad (4.1)$$

donde C es el número de componentes y P es el número de fases en equilibrio. Los grados de libertad F son el número de variables intensivas V menos el número de ecuaciones ϵ . Los grados de libertad F son el número de variables que deben ser especificadas para que el sistema sea correctamente definido en un sentido matemático.

Número de variables intensivas V . Tenemos que:

$$V = CP + 2 \quad (4.2)$$

donde CP representa al número de variables de composición para los componentes distribuidos entre las fases P , y el 2 representa a la temperatura T y la presión P en el equilibrio.

Número de ecuaciones independientes ϵ .

$$\epsilon = P + C(P - 1) \quad (4.3)$$

P se refiere al requerimiento de que las fracciones masa ó mol sumen 1 en cada fase. $C(P-1)$ se refiere al número de ecuaciones independientes de valor k del tipo

$$K_i = \text{fracción mol de } i \text{ en la fase (1)/fracción mol de } i \text{ en la fase (2)}$$

La regla de las fases para un sistema de flujo.

Aprovechando el análisis clásico de *Seader y Henley* (1998) en la extensión de la regla de las fases de *Gibbs* a las aplicaciones en procesos –específicamente una separación flash- planteamos nuestras variables (tanto intensivas como extensivas) en el sistema representado por la figura 4.1:

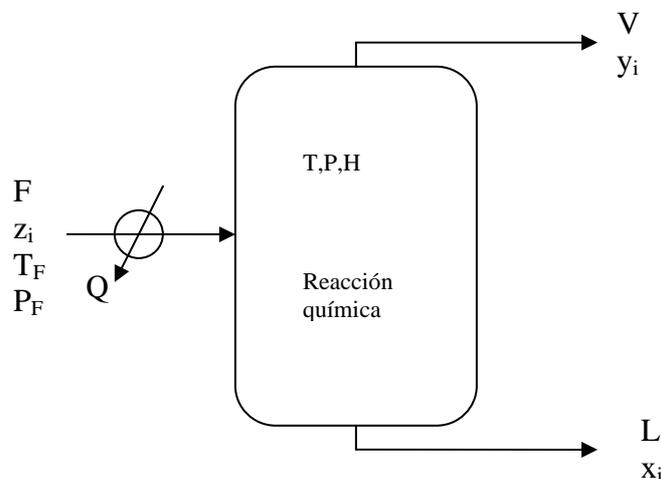


Figura 4.1 Flash reactivo isotérmico

Tenemos las siguientes variables del proceso esquematizado por la figura 4.1:

$$\mathbf{V} = T_F, P_F, T_L, P_L, T_V, P_V, Q, z_i, x_i, y_i, L, V, F, r_{1i}, r_{2i} \quad (4.4)$$

o sea $5C+10$ variables.

Además del número de ecuaciones independientes ε :

Equilibrio Térmico $T_L = T_V$ -----1 (4.5)

Equilibrio Mecánico $P_L = P_V$ -----1 (4.6)

Balance de Materia Total en Base Molar $F = V + L + H \sum_j^{NR} r_j \sum_i^{NC} v_i / v_S$ -----1 (4.7)

Balance de Materia por Componente en B.M. $Fz_i = Vy_i + Lx_i + H \sum_j^{NR} r_j \frac{v_i}{v_S}$ -----C-1 (4.8)

Equilibrio de Fases $y_i = K_i x_i$ -----C (4.9)

Sumatorias $\sum x_i - \sum y_i = 0$ -----1 (4.10)

Balance de Energía $h_F F + Q = h_L L + h_V V$ -----1 (4.11)

Velocidad de rxn hidrogenólisis $r_{1i} = r_{1i}(x_i, T)$ -----C (4.12)

Velocidad de rxn hidrogenación $r_{2i} = r_{2i}(x_i, T)$ -----C (4.12b)

obteniendo $4C+4$ ecuaciones independientes.

Entonces, la extensión de variables y ecuaciones en la regla de las fases con C componentes y P fases, queda de la siguiente forma:

$$\mathbf{F} = \mathbf{V} - \varepsilon = 5C + 10 - 4C - 4 = C + 6 \quad (4.13)$$

Como quedan C+6 grados de libertad podemos considerar que C+3 variables de alimentación; F, T_F, P_F, y C valores de z_i son conocidas, de esta manera tres variables adicionales deben ser especificadas para el flash reactivo: T, P y H.

4.1 EL FLASH REACTIVO

En la figura 4.1, se esquematiza el flash reactivo isotérmico que se va a modelar y simular. Para que el flash reactivo permanezca en estado isotérmico y estacionario, es necesario que la unidad flash posea un controlador que mantenga la temperatura de la unidad constante por medio

del control del flujo de vapor de agua u otro medio de intercambio de calor. La presión puede ser controlada por medio del flujo de vapor de la unidad. El flujo del producto líquido lo podemos determinar por medio de un controlador de nivel. Obviamente hay muchos esquemas de control que pueden aplicarse al sistema. Físicamente podríamos visualizar a la unidad de flash reactivo como un lecho empacado de catalizador que a medida que entra en contacto con el flujo de alimentación reacciona y se vaporiza instantáneamente. Debemos esperar una excelente distribución de la alimentación en el lecho de catalizador para que las consideraciones implícitas en los cálculos se cumplan.

Restricciones del sistema:

- Flash isotérmico
- En estado estacionario
- Sin efectos difusionales
- Sin desactivación del catalizador

Balance de materia total –en base molar-

$$0 = F - V - L - H \sum_{j=1}^{NR} r_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{v_i}{v_s} \quad (4.14)$$

$$V = F - L - \left(H \sum_{j=1}^{NR} r_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{v_i}{v_s} \right) \quad (4.15)$$

La parte dentro del círculo en la ecuación 4.15 representa la contribución de la reacción química a la generación ó eliminación de todos los compuestos en unidades molares. Globalmente, ésta expresión representa una cantidad en moles totales que es la diferencia entre los moles que entran a la unidad y los moles que salen del flash. Es una doble sumatoria donde la primera de ellas representa la relación estequiométrica entre el compuesto “i” y el compuesto azufrado “s” y la segunda sumatoria representa todas y cada una de las reacciones químicas que afectan a cada componente. El Holdup (carga de catalizador en kgcat) es necesario para hacer dimensionalmente consistente a la expresión, y el sentido físico de generación ó consumo viene dado por el signo de los coeficientes estequiométricos v_i .

Balances por componente

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i + H \sum_{j=1}^{NR} r_j \frac{v_i}{v_s} \quad (4.16)$$

$$z_i = \frac{V}{F} y_i + \frac{L}{F} x_i + \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \frac{v_i}{v_s} \quad (4.17)$$

Sustituyendo V del balance total

$$z_i = \left[1 - \frac{L}{F} - \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{v_i}{v_S} \right] K_i x_i + \frac{L}{F} x_i + \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \frac{v_i}{v_S} \quad (4.18)$$

$$z_i = \left[\left[1 - \frac{L}{F} - \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{v_i}{v_S} \right] K_i + \frac{L}{F} \right] x_i + \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \frac{v_i}{v_S} \quad (4.19)$$

$$x_i = \frac{z_i - \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \frac{v_i}{v_S}}{\left[1 - \frac{L}{F} - \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{v_i}{v_S} \right] K_i + \frac{L}{F}} \quad (4.20)$$

Utilizando la ec. 4.20 y el coeficiente de distribución K_i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.21)$$

obtenemos:

$$y_i = K_i \left(\frac{z_i - \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \frac{v_i}{v_S}}{\left[1 - \frac{L}{F} - \frac{H}{F} \sum_{j=1}^{NR} r_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{v_i}{v_S} \right] K_i + \frac{L}{F}} \right) \quad (4.22)$$

Dado que las reacciones de HDS que hemos definido para trabajar no son equimolares, el término

$$H \sum_{j=1}^{NR} r_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{v_i}{v_S}$$

contabiliza el consumo ó producción total en número de moles dentro del sistema. Evidentemente la carga de catalizador y la temperatura inciden directamente sobre las magnitudes de este término, así como los coeficientes estequiométricos sobre la producción y consumo.

4.1.2 ASPECTOS NUMÉRICOS

Ecuaciones cinéticas modificadas.

Las expresiones cinéticas para la HDS del DBT, 4-MDBT, y 4,6-DMDBT están expresadas en función de concentraciones, por lo que para tener una consistencia dimensional y trabajar con fracciones mol debemos reescribir estas expresiones cinéticas. Para lograrlo usamos el factor de compresibilidad Z en fase líquida para obtener la densidad molar de la mezcla de la siguiente forma:

De la definición de factor de compresibilidad

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (4.23)$$

$$\underline{V} = \frac{ZRT}{P} \quad (4.24)$$

y la densidad molar de la mezcla líquida

$$\rho_L = \frac{1}{\underline{V}} \quad (4.25)$$

la cual es usada para obtener la fracción mol x_i de cada componente a partir de la concentración:

$$x_i = \frac{c_i}{\rho_L} \quad (4.26)$$

Para ejemplificar esta situación, a continuación se muestra la expresión cinética modificada para la hidrogenólisis en la HDS del DBT usando la cinética de *Broderick y Gates (1981)*:

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{k' K_{DBT} K_{H_2} x_{DBT} x_{H_2} \rho_L^2}{\left(1 + K_{DBT} x_{DBT} \rho_L + K_{H_2S} x_{H_2S} \rho_L\right)^2 \left(1 + K_{H_2} x_{H_2} \rho_L\right)} \quad (4.27)$$

Refiriéndonos a las reacciones de hidrogenólisis, la incluiremos en la simulación sólo hasta la producción de BPH, pues aunque el BPH puede reaccionar con hidrógeno para dar CHB ésta reacción es dos órdenes de magnitud más lenta que la velocidad de hidrogenólisis directa del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT [Broderick y Gates (1981)].

Conversión.

Considerando que la reacción de HDS está ocurriendo en fase líquida y que las partículas de catalizador están completamente humedecidas, la fracción de DBT que se evapora F_{DBT}^g no participa en la reacción, por lo tanto la conversión de DBT está definida como sigue (Vanrysselberghe-Le Gall- Froment [1998]):

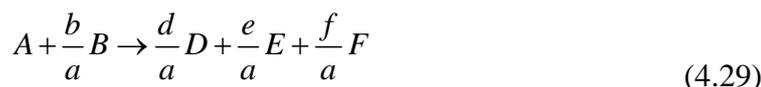
$$X_{DBT} = \frac{F_{DBT}^0 - F_{DBT}^g - F_{DBT}^l}{F_{DBT}^0 - F_{DBT}^g} \tag{4.28}$$

de igual forma se procede para el 4-MDBT, y el 4,6-DMDBT.

Tabla estequiométrica.

Para conocer los máximos y mínimos flujos molares totales de salida (100% y 0% de conversión) y poder establecer las restricciones del modelo y por lo tanto de la simulación, establecemos nuestra tabla estequiométrica de la forma siguiente (Fogler H.S. [1992]):

Para la reacción de HDS del DBT, tomando como base al DBT, tenemos la reacción acoplada:



donde

COMPUESTO	Coefficiente estequiométrico	Hidrogenólisis	Hidrogenación
A = DBT	a	1	1
B = H ₂	b	2	5
C = C ₁₆ H ₃₄	c	0	0
D = BPH	d	1	0
E = CHB	e	0	1
F = H ₂ S	f	1	1

Especie	Alimentación (moles/tiempo)	Cambio debido a la reacción (moles/tiempo)	Después de la reacción (moles/tiempo)
A	F_{A0}	$- F_{A0}(X_1+X_2)$	$F_A = F_{A0} (1-(X_1+X_2))$
B	$F_{B0} = \theta_B F_{A0}$	$- (b/a) F_{A0}(X_1+X_2)$	$F_B = F_{A0} (\theta_B - (b/a) (X_1+X_2))$
C	$F_{C0} = \theta_C F_{A0}$	-----	$F_C = \theta_C F_{A0}$
D	$F_{D0} = \theta_D F_{A0}$	$(d/a) F_{A0}X_1$	$F_D = F_{A0} (\theta_D + (d/a)X_1)$
E	$F_{E0} = \theta_E F_{A0}$	$(e/a) F_{A0}X_2$	$F_E = F_{A0} (\theta_E + (e/a)X_2)$
F	$F_{F0} = \theta_F F_{A0}$	$(f/a) F_{A0}(X_1+X_2)$	$F_F = F_{A0} (\theta_F + (f/a) (X_1+X_2))$
Totales	F_{T0}		$F_T = F_{T0} + [(f/a)(X_1+X_2) + (e/a)X_2 + (d/a)X_1 - b/a(X_1+X_2) - (X_1+X_2)] F_{A0}$
			$F_T = F_{T0} + \delta_1 F_{A0}X_1 + \delta_2 F_{A0}X_2$

Donde

X_1 = Conversión por la ruta de hidrogenólisis

X_2 = Conversión por la ruta de hidrogenación

$\theta_i = z_i/z_a$

$\delta_1 = (f/a+d/a-b/a-1)$

$\delta_2 = (f/a+e/a-b/a-1)$

Ejemplo.

Para el caso de una conversión del 100% ($X_1+X_2=1$), $F_{A0}= 50$ mol/seg, $F_{B0}=200$ mol/seg, $F_{C0}= 600$ mol/seg, $F_{D0}=50$ mol/seg, $F_{E0}=50$ mol/seg, $F_{F0}=50$ mol/seg y $F_{T0}=1$ kmol/seg.

$$F_A = 50(1-1) = 0$$

$$F_B = 50 \left[\frac{.2}{.05} - \frac{7}{2}(1) \right] = 25 \text{ mol/seg}$$

$$F_C = 50 \left[\frac{.6}{.05} \right] = 600 \text{ mol/seg}$$

$$F_D = 50 \left[\frac{.05}{.05} + \frac{7}{2}(1) \right] = 25 \text{ mol/seg}$$

$$F_E = 50 \left[\frac{.05}{.05} + \frac{7}{2}(1) \right] = 25 \text{ mol/seg}$$

$$F_F = 50 \left[\frac{.05}{.05} + \frac{2}{2}(1) \right] = 100 \text{ mol/seg}$$

$$F_T = 1000 + \left(\frac{2}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{7}{2} - 1 \right) 50(1)$$

$$F_T = 875 \text{ mol/seg}$$

b) Para una conversión del 75% ($X=.75$) con las mismas alimentaciones por componente:

$$F_A = 12.5 \text{ mol/seg}$$

$$F_B = 68.75 \text{ mol/seg}$$

$$F_C = 600 \text{ mol/seg}$$

$$F_D = 68.75 \text{ mol/seg}$$

$$F_E = 68.75 \text{ mol/seg}$$

$$F_F = 87.5 \text{ mol/seg}$$

$$F_T = 906.25 \text{ mol/seg}$$

c) Para una conversión del 50% ($X=.50$) con las mismas alimentaciones por componente:

$$\begin{aligned} F_A &= 25 \text{ mol/seg} \\ F_B &= 112.5 \text{ mol/seg} \\ F_C &= 600 \text{ mol/seg} \\ F_D &= 62.5 \text{ mol/seg} \\ F_E &= 62.5 \text{ mol/seg} \\ F_F &= 75 \text{ mol/seg} \\ F_T &= 937.5 \text{ mol/seg} \end{aligned}$$

Es importante conocer los límites en las cantidades de flujo molar total de salida, para acotar nuestra variable de iteración L en el diseño del algoritmo de solución.

En la codificación de nuestra herramienta computacional está implícita esta tabla de moles para evitar resultados erróneos en las simulaciones.

4.2 SIMULACIÓN.

Casos de simulación.

En este proyecto de tesis vamos a trabajar con tres casos de simulación que son los siguientes:

Caso de simulación I.

- HDS del DBT cinética de *Broderick y Gates*.
Sistema reactivo: DBT, H₂, BPH, CHB, H₂S.

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{k' K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^2 \left(1 + K_{H_2} C_{H_2}\right)}$$

$$r_{\text{hidrogenación}} = \frac{k' K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT}\right)}$$

- HDS del DBT cinética de *Vanrysselberghe-Froment*.
Sistema reactivo: DBT, H₂, BPH, CHB, H₂S.

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{k K_{H_2} K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{BPH} C_{BPH} + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^3}$$

$$r_{\text{hidrogenación}} = \frac{k K_{H_2} K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{BPH} C_{BPH}\right)^3}$$

Caso de simulación II.

HDS del DBT y 4-MDBT cinética de *Vanrysselberghe-Le Gall-Froment*.

Sistema reactivo: DBT, 4-MDBT, H₂, BPH, CHB, 3-MBPH, 3-MCHB, 3-CHT, H₂S.

Hidrogenólisis:

$$r_{hidrogenolisis} = \frac{kK_{H_2} K_{4-MDBT} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{BPH} C_{BPH} + K_{H_2S} C_{H_2S} + K_{4-MDBT} C_{4-MDBT} + K_{3-MBPH} C_{3-MBPH}\right)^3}$$

Para la hidrogenación tenemos dos expresiones:

$$r_{4-MDBT,\tau}^1 = \frac{k_{4-MDBT,\tau}^1 K_{H_2,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{H_2S,\tau} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} + K_{3-MeBPH,\tau} C_{3-MeBPH}\right)^3}$$

$$r_{4-MDBT,\tau}^2 = \frac{k_{4-MDBT,\tau}^2 K_{H_2,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{H_2S,\tau} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} + K_{3-MeBPH,\tau} C_{3-MeBPH}\right)^3}$$

Caso de simulación III.

HDS del DBT y 4,6-DMDBT cinética de *Vanrysselberghe-Le Gall-Froment*.

Sistema reactivo: DBT, 4,6-DMDBT, H₂, BPH, CHB 3,3'-DMBPH, 3-MCHT, H₂S.

Hidrogenólisis:

$$r_{4,6-DMDBT,\sigma} = \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} K_{4-MDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + K_{3,3'-DMBPH,\sigma} C_{3,3'-DMBPH}\right)^3}$$

Hidrogenación:

$$r_{4,6-DMDBT,\tau} = \frac{k_{4,6-DMDBT,\tau} K_{H_2,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} + K_{3,3'-DMBPH,\tau} C_{3,3'-DMBPH}\right)^3}$$

Cálculo de diagramas de fases reactivos.

Los diagramas de fases reactivos tienen la cualidad de permitirnos visualizar el comportamiento de las fases durante la separación-reacción –en éste caso en el flash reactivo- con respecto a variables como la temperatura, la presión, la cantidad de catalizador usado y la alimentación z_i entre otras.

Además, su importancia fundamental radica en que obtenemos valiosa información para determinar una región de operación que haga más óptima la reacción (eliminación de compuestos azufrados) y la separación de los compuestos.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CASO DE SIMULACIÓN I: HDS DEL DBT

CINÉTICA DE BRODERICK Y GATES.

Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de las fases.

La descripción de la distribución de los componentes en la fase líquida –para todos estos casos de simulación- se ha hecho de manera gráfica en dos secciones que hemos definido como sigue: a) región de baja composición (menor a .010 en fracción molar) la cual contiene a los compuestos azufrados, productos de reacción incluido el H₂S y b) región de alta composición en una escala completa, es decir, prácticamente desde cero en fracción mol hasta 1.0 en fracción mol. Esta región contiene a los compuestos restantes que en todos los casos de simulación son el hexadecano y el H₂.

En la figura 5.1 tenemos una representación esquemática del sistema de flashes que se simula. Como podemos observar, se trata de varios flashes a distintas temperaturas. Se trata de un flash para cada temperatura (cada grado centígrado en la simulación, aunque en la figura se esquematiza un flash cada 50 °C) y se conecta cada punto de composición en la gráfica. Obviamente habrán tantas curvas de composición como componentes querramos representar.

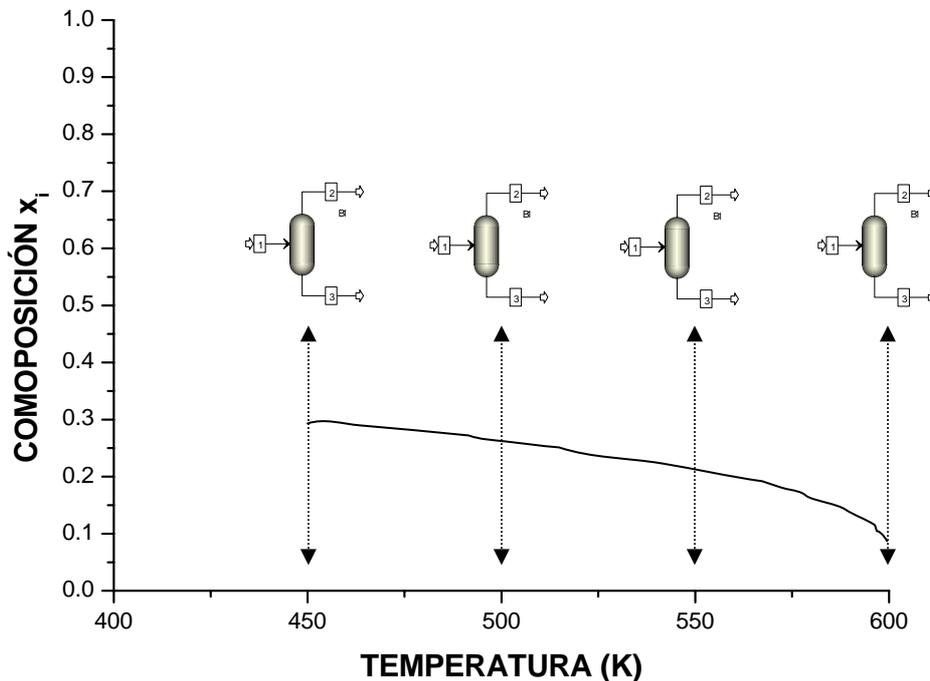


Figura 5.1 Representación esquemática de la simulación (flashes consecutivos)

Las gráficas de la figuras 5.2, 5.3, y 5.4 muestran los comportamientos de fase (composición líquida) con respecto a la temperatura, variando la carga de catalizador. Estos diagramas nos proveen información relacionada con la distribución de los componentes del sistema reactivo en la fase líquida además de la influencia que la temperatura y la carga de catalizador tienen sobre esta distribución.

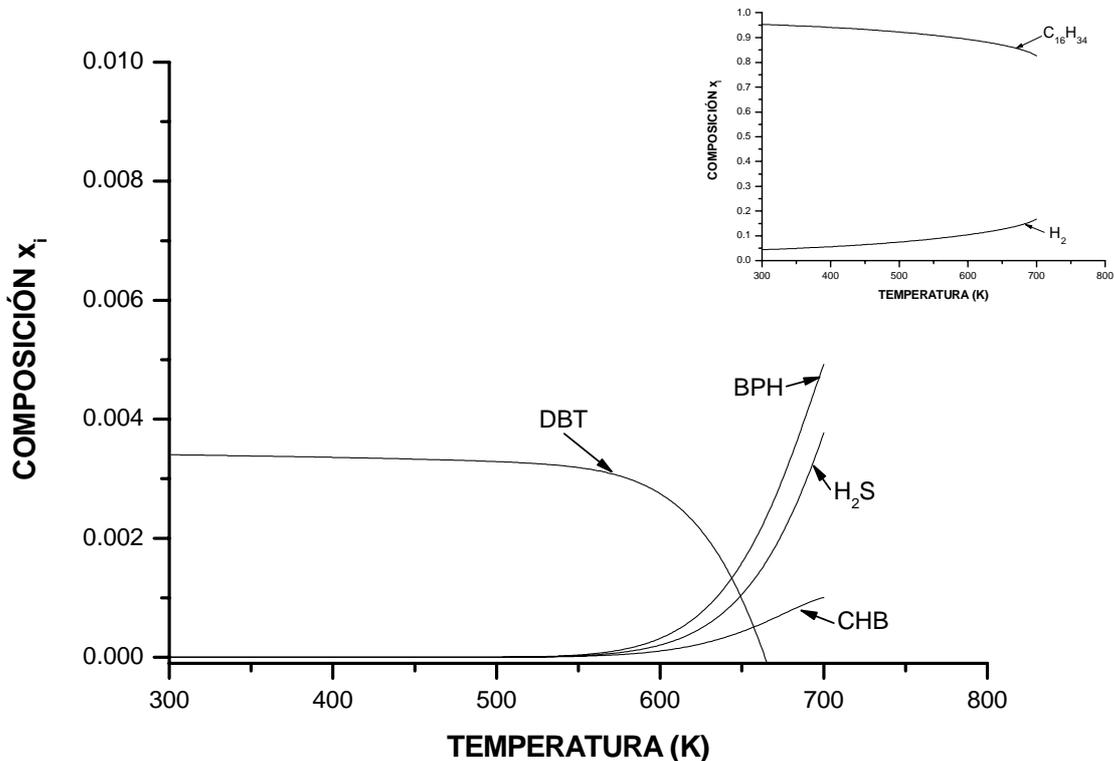


Fig. 5.2 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Broderick y Gates. (acercamiento y escala completa)

$$H = 1 \times 10^3 \text{ kgcat}, F = 3600 \text{ kgmol/hr}, P = 35 \text{ atm}$$

$$z_{\text{DBT}} = .0025, z_{\text{HEXA}} = .7, z_{\text{H}_2} = .29749, z_{\text{BPH}} = 1.0\text{E-}8, z_{\text{H}_2\text{S}} = 1.0\text{E-}8, z_{\text{CHB}} = 1.0\text{E-}8$$

Para una carga de catalizador de 1×10^3 kgcat (figura 5.2) notamos que la composición de DBT comienza a disminuir de forma apreciable desde .0034 fracción mol en 550 K hasta su eliminación total en 660 K. Es evidente que la temperatura de “ruptura” (donde la reacción química comienza a notarse en la composición de los compuestos) ocurre a partir de 550 K, hasta llegar a 660 K que es donde se consume totalmente el DBT. Así, también los productos de reacción comienzan a aumentar su composición a ésta temperatura de 550 K. El BPH crece desde prácticamente cero en fracción mol hasta 0.002 en 660 K. Este comportamiento refleja una mayor influencia de la hidrogenólisis (cuyo producto de reacción es BPH además de H_2S). Al inicio de la escala de temperatura en la simulación, la composición de BPH y CHB es la misma; 0.0 en fracción mol y al llegar a 660 K, la diferencia de composiciones es de casi 0.0016 en fracción mol, que de acuerdo a las escalas que estamos usando, es una diferencia significativa.

El H_2S aumenta en composición desde 0.0 en fracción mol al inicio de la simulación hasta 0.0012 en 660 K, evidentemente aquí se está cuantificando la contribución de la hidrogenólisis y la hidrogenación. El H_2S tiende a disminuir un poco en composición desde el inicio de la simulación hasta los 600 K, y a partir de esta temperatura aumenta su composición monotónicamente. Por su parte, el hidrógeno (en el recuadro de la fig. 5.2) presenta un aumento en composición desde el inicio de la escala de temperatura de 0.05 fracción mol hasta 0.11 en 660 K. Lo que sucede después de que el DBT es consumido prácticamente en su totalidad; es que las altas temperaturas están elevando de forma importante la magnitud de la velocidad de reacción, con el consecuente incremento de los productos de reacción seguido de un descenso en la composición de los productos debido a que los equilibrios de fase dominan el sistema, originando que estos compuestos se desplacen a fase vapor. Esto ocurre en un límite marcado por lo que podría ser el punto crítico de la mezcla reactiva ó de inestabilidad, lo cual se observa cerca de 700 K.

Cuando usamos una carga de catalizador de 5×10^3 kgcat (figura 5.3), la conversión de DBT abate la temperatura necesaria para lograr los mismos niveles de conversión con respecto a la carga de 1×10^3 kgcat (debido a los efectos de la cinética de la reacción química), por lo que el punto de ruptura aparece a unos 525 K. A partir de este punto, la composición de DBT disminuye de 0.0034 fracción mol hasta 0.0 en 610 K donde se consume totalmente el DBT. El BPH aumenta su composición en fracción mol desde 0.0 fracción mol en 300 K hasta 0.0025 en 610 K, y el CHB aumenta de 0.0 hasta 0.0007. A su vez el H_2S aumenta su composición en fracción mol desde 0.0 hasta 0.0014. El H_2 aumenta su composición (ver recuadro) en fase líquida de 0.04 en 300 K hasta llegar a 0.10 en 610 K. Debido a la proporción del hidrógeno con respecto al DBT, el efecto de la reacción química a partir de los 525 K no es tan visible como en la región de baja composición. Después de esta temperatura de 610 K las composiciones en fase líquida del BPH y el H_2S presentan un crecimiento casi exponencial superando 0.010 en fracción mol, la composición del CHB también aumenta de forma importante, todo esto hasta 700 K en la proximidad del punto crítico reactivo ó inestabilidad en 700 K. Lo que sucede con el BPH y el H_2S por encima de 0.010 fracción mol es omitido para mantener la claridad visual de la fig. 5.3, sin embargo como mencionamos ya, las composiciones siguen en aumento hasta los 700 K mencionados.

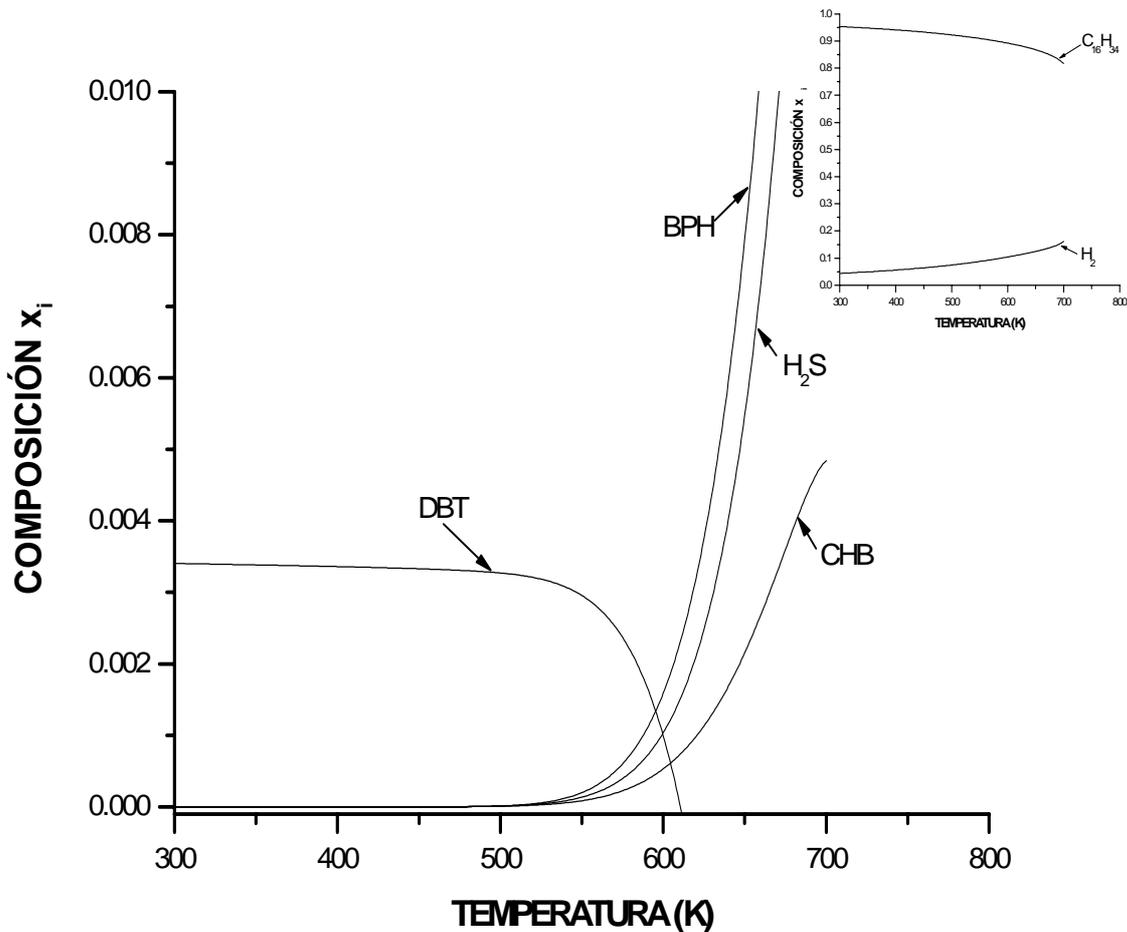


Fig. 5.3 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Broderick y Gates. (acercamiento y escala completa)

$$H = 5 \times 10^3 \text{ kgcat}, F = 3600 \text{ kgmol/hr}, P = 35 \text{ atm}$$

$$z_{\text{DBT}} = .0025, z_{\text{HEXA}} = .7, z_{\text{H}_2} = .29749, z_{\text{BPH}} = 1.0\text{E-}8, z_{\text{H}_2\text{S}} = 1.0\text{E-}8, z_{\text{CHB}} = 1.0\text{E-}8$$

En la figura 5.4 usando 1×10^4 como carga de catalizador tenemos que la eliminación total de DBT ocurre a los 590 K. El comportamiento de los componentes es prácticamente el mismo cualitativamente hablando que el de las figuras 5.2 y 5.3. A partir de aproximadamente 515 K comenzamos a observar los efectos de la reacción química y el DBT cae en composición de 0.0034 en fracción mol en 515 K hasta su total eliminación en 590 K.

En esta figura podemos apreciar que la línea que muestra la composición de DBT presenta una curva con una pendiente más pronunciada que las de las simulaciones con menor carga de catalizador. El hidrógeno (en el recuadro) aumenta en composición hasta 0.097 fracción mol en 590 K evidenciando un poco la magnitud de la velocidad de reacción debido a la carga de catalizador usada. Después de los 590 K se presenta un comportamiento similar al de las figuras 5.2 y 5.3 pero con una mayor pendiente de las curvas de composición.

En este caso de simulación se ha podido notar cómo la cantidad de catalizador junto con la temperatura afectan grandemente el comportamiento de las fases, en el sentido de acelerar la magnitud de la velocidad de reacción y también (en el caso de la temperatura) presentándonos problemas de índole termodinámico en los equilibrios líquido-vapor como los ya mencionados.

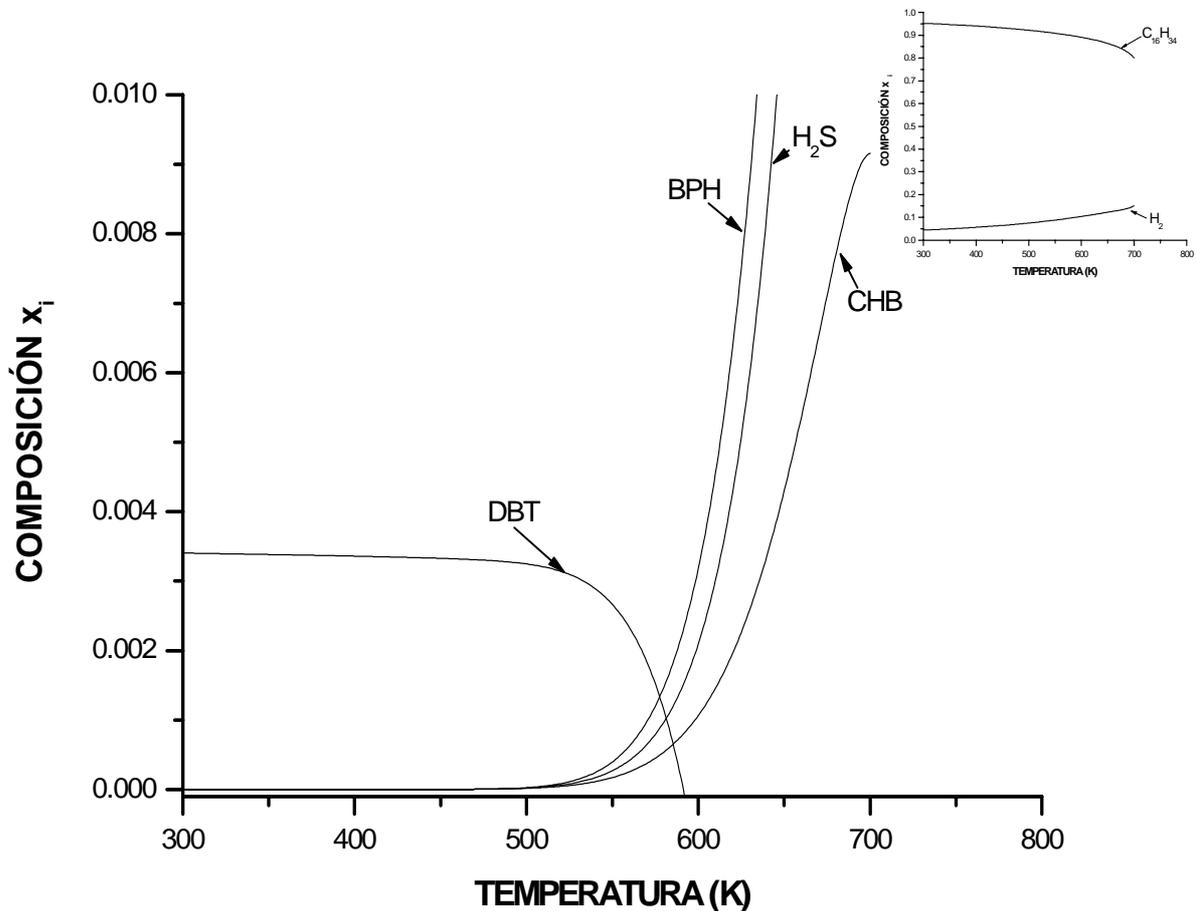


Fig. 5.4 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Broderick y Gates. (acercamiento y escala completa)

$$H = 1 \times 10^4 \text{ kgcat}, F = 3600 \text{ kgmol/hr}, P = 35 \text{ atm}$$

$$z_{\text{DBT}} = .0025, z_{\text{HEXA}} = .7, z_{\text{H}_2} = .29749, z_{\text{BPH}} = 1.0\text{E-}8, z_{\text{H}_2\text{S}} = 1.0\text{E-}8, z_{\text{CHB}} = 1.0\text{E-}8$$

DISCUSIÓN PRELIMINAR.

Nuestras expresiones cinéticas se ven influenciadas —entre otras cosas— por la cantidad de catalizador usado y eso se hace evidente en las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 donde el consumo total del DBT ocurre a distintas temperaturas. A mayor carga de catalizador menor temperatura para una eliminación completa del DBT. Como mencionamos antes, las tres figuras muestran un comportamiento cualitativo bastante parecido, sin embargo sí podemos notar como a medida que aumentamos la carga de catalizador aumentan también las pendientes de las curvas de composición de DBT y de BPH. Ésto puede asociarse con una redistribución de los componentes en la mezcla al consumirse todo el DBT, pues después de éste punto el BPH y/o el CHB (al ser los más pesados molecularmente) toman el lugar del DBT en la mezcla como los compuestos más “pesados”.

Para el BPH podemos argumentar que el efecto acoplado de la velocidad de reacción con la separación favorece más a la ruta de reacción de hidrogenólisis quizá por la distribución en la alimentación y la baja concentración de H₂S en gran parte de la escala de temperatura usada. El consumo de hidrógeno no es tan abrupto como para los otros componentes en el punto de ruptura de cada simulación, debido tal vez a la proporción de hidrógeno vs DBT.

CONVERSIÓN EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE CATALIZADOR

La determinación de la conversión teórica de los compuestos azufrados presentes en el diesel (su eliminación) es de importancia práctica pues es uno de los objetivos de la industria de la refinación enfocada a la HDS. Sobre todo para lograr reducir las partes por millón de azufre en el diesel a los niveles deseados.

Las gráficas de conversión que se han hecho en este trabajo contemplan el nivel de conversión alcanzado en función directa de la carga de catalizador utilizado, a su vez se representan varias isotermas en las gráficas, para evaluar también el efecto de la temperatura en la conversión.

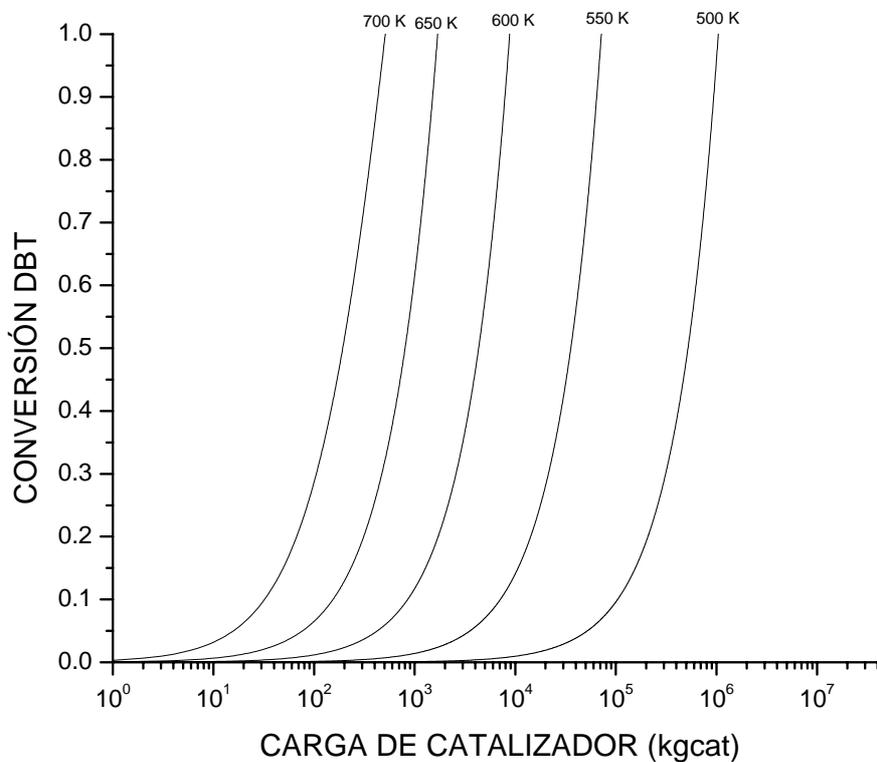


Fig 5.5 Conversión vs carga de catalizador. Cinética de Broderick y Gates
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$
 $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 35$ atm

La cinética de *Broderick y Gates* presenta un comportamiento esperado con respecto a la temperatura, las altas conversiones en el sistema se alcanzan a altas temperaturas además de requerir una menor cantidad de catalizador. Respecto a las isotermas, el aumento en la conversión es gradual, se encontró un aumento no significativo con la presión para la conversión. En todas las isotermas se llega a conversiones del 100 %. De esta figura 5.5 podemos darnos cuenta de que la diferencia entre cargas de catalizador para las distintas curvas es grande.

Aún más grande a “bajas” temperaturas. Entonces, por debajo de 600 K (por mencionar alguna temperatura) específicamente entre 550 K y 600 K existe una diferencia de un orden de magnitud en carga de catalizador, y entre 500 K y 550 K la diferencia es aún mayor.

Es clara la enorme pendiente de estas curvas de conversión, lo cual provoca que el sistema sea extremadamente sensible a cambios en la carga de catalizador.

CINÉTICA DE VANRYSSELBERGHE-FROMENT

Diagramas de fases reactivos.

Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de las fases.

En la figura 5.6 tenemos la distribución de los componentes en fase líquida usando una carga de catalizador de 1×10^3 kilogramos de catalizador. El DBT es casi totalmente consumido en 675 K. Sin embargo después de este punto su composición comienza a aumentar un poco. El punto de ruptura en términos de velocidad de reacción ocurre a los 530 K; a partir de este punto la composición en fase líquida de DBT cae de 0.0034 en fracción mol, hasta casi cero en 675 K, el BPH crece desde 0.0 en fracción hasta 0.0025 a 675 K y decrece en composición hasta llegar a .0025 en 700 K. Por su parte la composición de CHB permanece sin alteración, en prácticamente 0.0 fracción mol, reflejándose un nulo efecto de la reacción y aún de la separación en su composición. El H_2S aumenta en composición desde prácticamente 0.0 en fracción mol hasta 0.0015 donde al final de la escala de temperatura disminuye la pendiente de su curva. El H_2 por su parte aumenta en composición desde 0.04 en fracción mol en 300 K hasta 0.15 en 700 K, donde en todo el intervalo de temperatura la pendiente de la curva de composición de H_2 presenta un incremento.

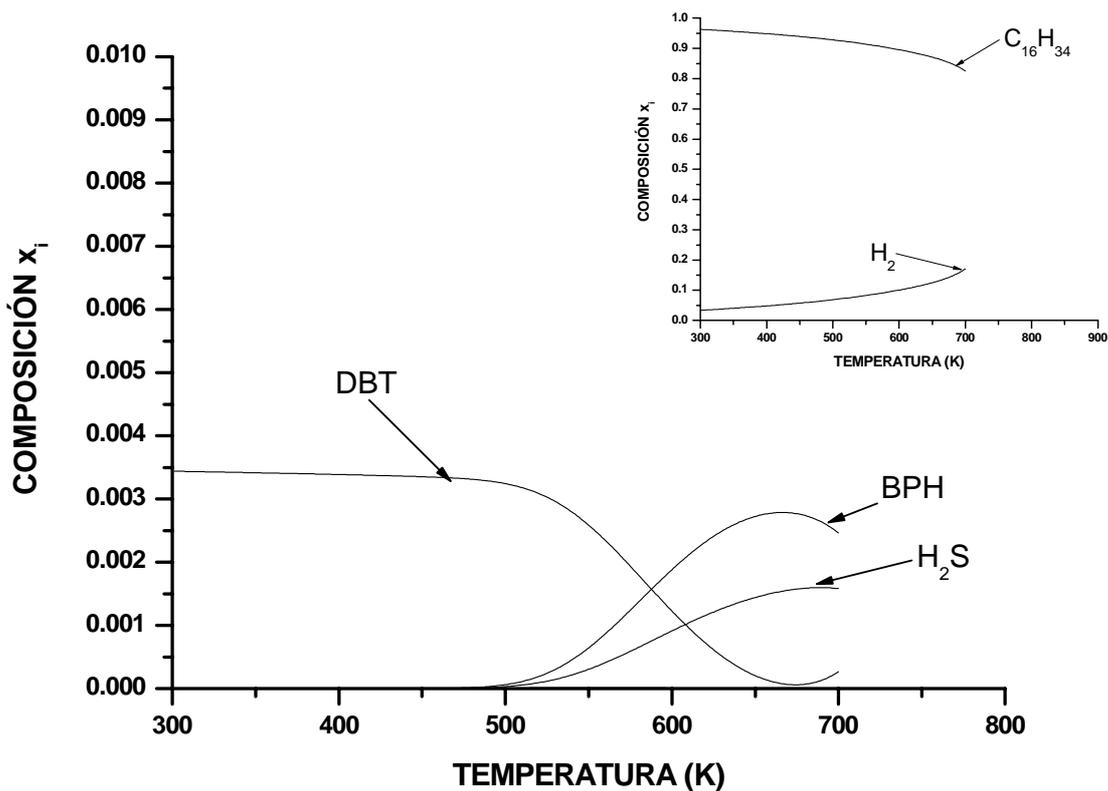


Fig. 5.6 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Froment et.al. (acercamiento y escala completa)

$H = 1 \times 10^3$ kgcat. , $F=3600$ kgmol/hr, $P=35$ atm
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$

Cuando usamos 5×10^3 kgcat (figura 5.7) como carga de catalizador, el DBT es consumido totalmente en 550 K. El punto de ruptura se presenta a los 500 K. La composición del DBT cae desde 0.0034 a partir del punto de ruptura hasta su total eliminación. A su vez el BPH aumenta su composición de prácticamente 0.0 fracción mol en el punto de ruptura hasta superar 0.003 fracción mol en 550 K. El CHB comienza a aumentar un poco su composición con esta carga de catalizador pero es prácticamente insignificante. El H_2S aumenta en composición de 0.0 fracción mol en 500 K hasta 0.001 en 550 K. A su vez el H_2 presenta un aumento en su composición en fase líquida con la temperatura hasta 0.15 fracción mol en 700 K.

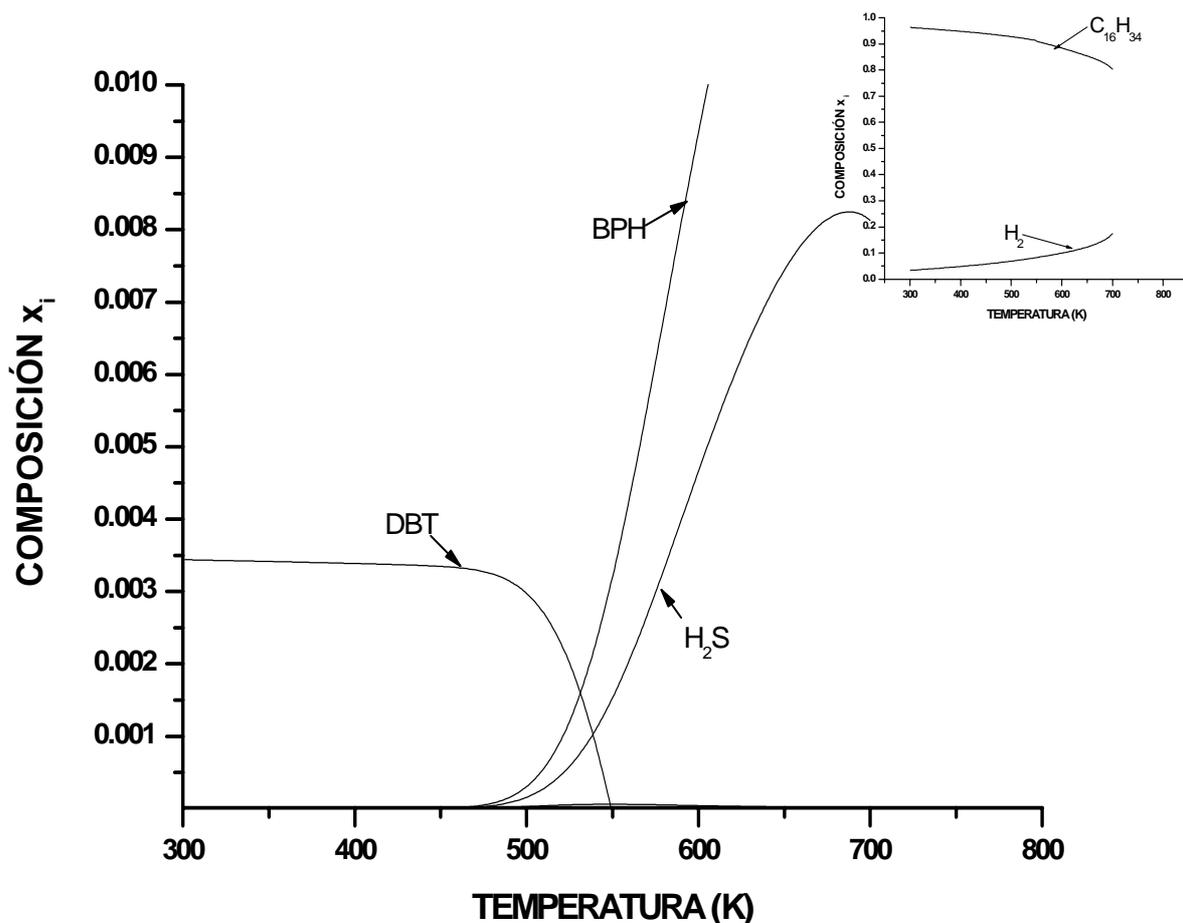


Fig. 5.7 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Froment et.al. (acercamiento y escala completa)
 $H = 5 \times 10^3$ kgcat , $F=3600$ kgmol/hr, $P=35$ atm
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$

Después de esta temperatura de 550 K donde comienza a consumirse todo el DBT, las composiciones de BPH y H_2S aumentan superando 0.010 en fracción mol, y a partir de 700 K las composiciones de los productos de reacción decaen por los efectos de la separación hasta llegar a 720 K donde se presentan las limitaciones termodinámicas.

La simulación usando 1×10^4 kgcat (figura 5.8) es cualitativamente casi igual a la simulación que aparece en la figura 5.4 como es esperado, sin embargo es a 540 K se presenta el consumo total de DBT. El punto de ruptura para esta simulación ocurre a 485 K y a partir de esta temperatura se notan los efectos de reacción química en los componentes del sistema que participan en tal reacción química. La composición del DBT decrece de 0.0035 fracción mol en 485 K hasta 0.0 en 540 K. El BPH aumenta en composición desde 0.0 fracción mol en 521 K hasta 0.0023 en 540 K. La composición del CHB permanece prácticamente inalterable. El hidrógeno aumenta en composición hasta 0.08 en fracción mol. Finalmente el H_2S llega hasta 0.0015 fracción mol en 540 K.

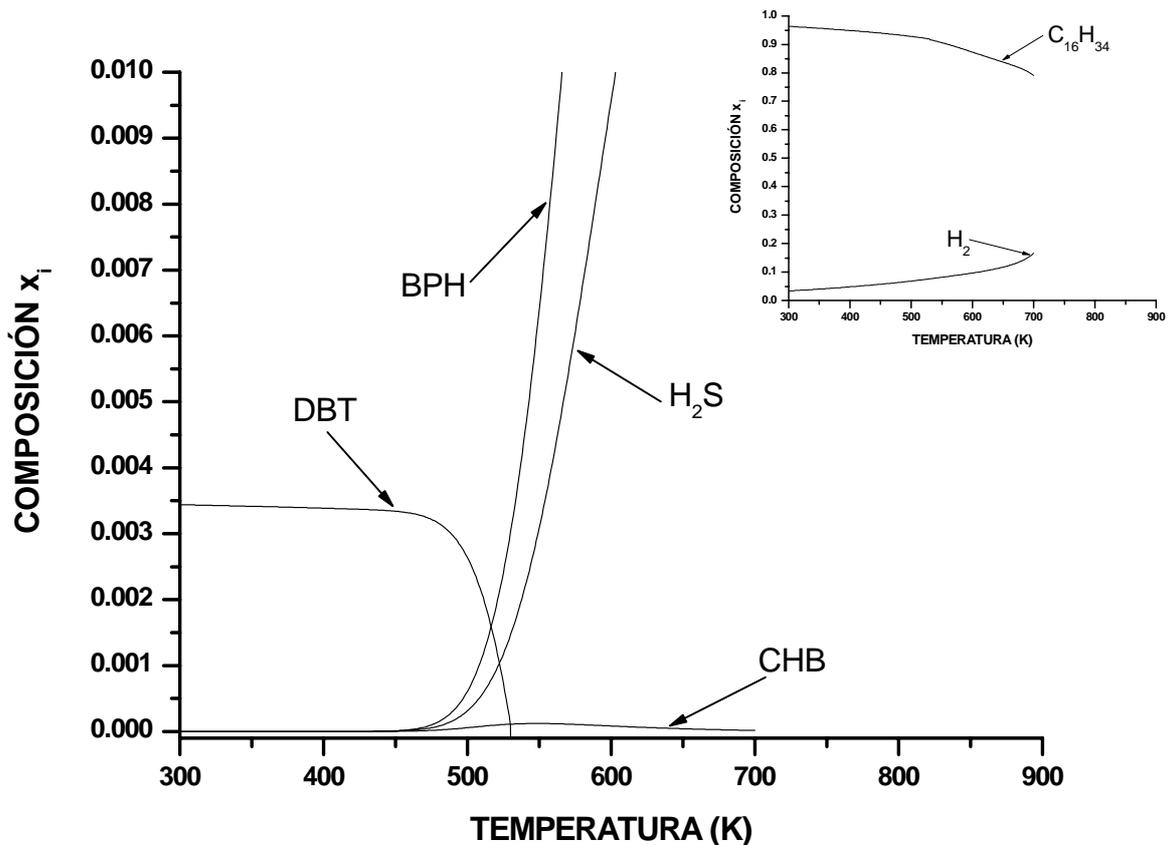


Fig. 5.8 Efecto del la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Froment et.al. (acercamiento y escala completa)

$$H = 1 \times 10^4 \text{ kgcat}, F = 3600 \text{ kgmol/hr}, P = 35 \text{ atm}$$

$$z_{DBT} = .0025, z_{HEXA} = .7, z_{H_2} = .29749, z_{BPH} = 1.0E-8, z_{H_2S} = 1.0E-8, z_{CHB} = 1.0E-8$$

Después de 540 K, todas las composiciones de los productos –excepto la del CHB– crecen exponencialmente al recomodarse la distribución de los componentes en la mezcla y por la magnitud que toma la velocidad de reacción.

DISCUSIÓN PRELIMINAR

Como se esperaba, se repiten las tendencias en el comportamiento de los componentes en fase líquida que se mencionaron para el anterior caso de simulación. Principalmente el hecho del abatimiento de la temperatura para lograr los mismos niveles de conversión ó eliminación de DBT. Además no hay una notoria diferencia en el comportamiento de los componentes en la transición de 1×10^3 kgcat a 5×10^3 kgcat, probablemente el efecto de reacción química no sea tan importante (comparando con las otras cargas de catalizador) todavía con 1×10^3 kgcat y con 5×10^3 kgcat. Aunque llegamos a una eliminación total de DBT, la pendiente de las curvas de composición de los componentes involucrados no es tan grande como las de la simulación con 1×10^4 kgcat donde los cambios de composición ocurren de una forma más abrupta.

Podemos notar de las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 como la composición de H_2 en la fase líquida siempre tiene tendencia de aumentar. La solubilidad del hidrógeno está aumentando en la mezcla con la temperatura; este comportamiento reproduce los experimentos de Harrison et.al. (1985) sobre la solubilidad del hidrógeno en solventes muy similares a el hexadecano.

GRÁFICOS DE CONVERSIÓN EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE CATALIZADOR.

En la figura 5.9 tenemos graficada la conversión vs la carga de catalizador a varias temperaturas (isotermas). Estas isotermas presentan un crecimiento importante con respecto a la conversión a partir de 5×10^1 kg de catalizador. Es claro cómo a mayor temperatura –fijando una conversión– se requiere menor cantidad de catalizador. En este caso de simulación tenemos las isotermas para 650 K y 700 K prácticamente se empalman y además están relativamente “cercanas” al comportamiento de la curva para la isoterma en 600 K. El hecho es que para las magnitudes de catalizador propuestas, sería innecesario aplicar más 600 K al sistema. De igual forma que en la figura 5.5 tenemos el mismo comportamiento cualitativo de las isotermas de 500 K y 550 K. En este caso de simulación, alcanzamos un 100% de conversión a 600 K con 1×10^3 kgcat.

Una conclusión que podemos establecer es que en la región de alta temperatura y alta velocidad de reacción ($T > 600$ K) tenemos mucho menores diferencias en los incrementos de catalizador, lo cual es importante visualizar para valorar los niveles de temperatura a usar en el proceso.

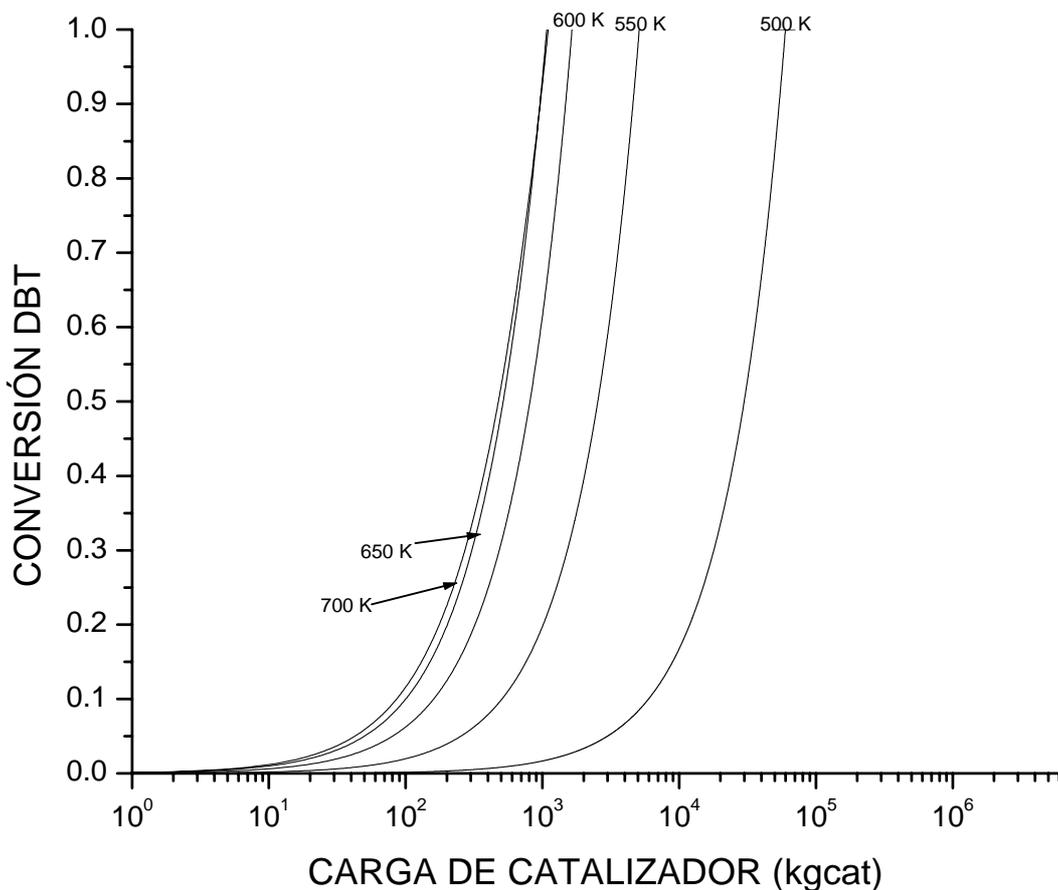


Fig 5.9 Conversión vs carga de catalizador. Cinética de Froment et.al
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$
 $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 35$ atm

CASO DE SIMULACIÓN II: HDS DEL DBT Y 4-MDBT

CINÉTICA DE VANRYSSELBERGHE-LE GALL- FROMENT

Diagramas de fases reactivos.

Los diagramas de fases reactivos para las mezclas DBT y 4-MDBT además de DBT y 4,6-DMDBT involucran una mayor cantidad de compuestos en comparación con el sistema reactivo y de equilibrio de fases formado por el DBT. Por ello los diagramas de fases reactivos incluyen a los compuestos más representativos del sistema.

El sistema de reacción y equilibrio de fases para este caso de simulación involucra los siguientes compuestos: dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), hidrógeno (H₂), hexadecano (C₁₆H₃₄), bifenilo (BPH), ciclohexilbenceno (CHB), 3-metilbifenilo (3-MBPH), 3-ciclohexiltolueno (3-CHT), 3-metilciclohexilbenceno (3-MCHB), sulfuro de hidrógeno (H₂S). A menos que se especifique lo contrario, todas las simulaciones se realizan a las mismas condiciones de alimentación. Ya hemos mencionado que los alquildibenzotiofenos son menos reactivos que el DBT en el sistema de HDS.

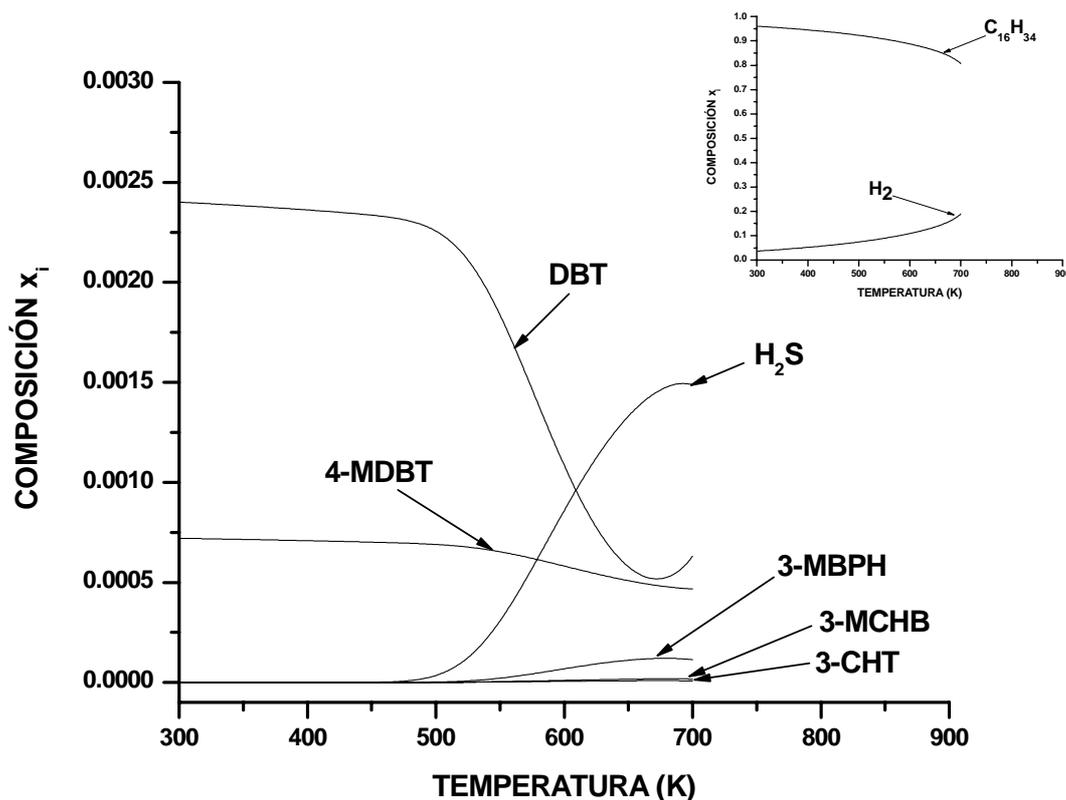


Figura 5.10 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Froment et.al (acercamiento y escala completa)

P=38 atm, F= 3600 kgmol/hr, H=1x10³ kcat

$z_{DBT}=0.002$, $z_{4-MDBT}=0.0006$, $z_{HEXA}=0.8$, $z_{H_2}=0.19739$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $z_{H_2S}=1.0E-8$

En la figura 5.10 tenemos la simulación usando 1×10^3 kgcat, el punto de ruptura en ésta simulación ocurre a 515 K. Entonces, la composición de DBT cae desde 0.0022 fracción mol en 500 K hasta 0.00051 en 680 K para posteriormente incrementar un poco su composición hasta 0.0007 en 700 K. El 4-MDBT cae en composición de 0.00054 fracción mol en 515 K hasta 0.00050 fracción mol en 700 K, es decir, no se alcanzan a eliminar completamente los organosulfurados. A su vez, el 3-MBPH incrementa su composición en fase líquida de 0.0 en 550 K hasta 0.00012 en 670 K donde posteriormente la curva de composición hace una pequeña parábola disminuyendo un poco la composición de 3-MBPH. Los productos de reacción de hidrogenación (3-CHT y 3-MCHB) prácticamente no aumentan en composición. El H_2S aumenta su composición de prácticamente cero desde el inicio de la escala de temperatura en la simulación (300 K), hasta un máximo de 0.0015 en 710 K. El hidrógeno aumenta su composición monótonicamente a través de una suave curva que va desde 0.05 fracción mol en 300 K hasta 0.19 en 700 K.

Usando 5×10^3 kgcat (figura 5.11) el punto de ruptura ocurre a 480 K, en 550 K es donde se consume totalmente el DBT. Así, la composición del 4-MDBT decae desde 0.0007 en fracción mol a 480 K hasta prácticamente cero en 690 K, El 3-MBPH aumenta en composición desde 0.0 en 480 K hasta .0006 en 670 K, posteriormente su composición cae un poco hasta 0.0005 fracción mol en 700 K punto donde encontramos las limitaciones termodinámicas. Ahora, las composiciones de 3-CHT y 3-MCHB aumentan y el H_2S de 0.0 hasta superar 0.0030 fracción mol. El H_2 aumenta su composición con una menor pendiente (debido a la mayor velocidad de reacción) de 0.04 fracción mol a 300 K hasta 0.16 fracción mol en 700 K.

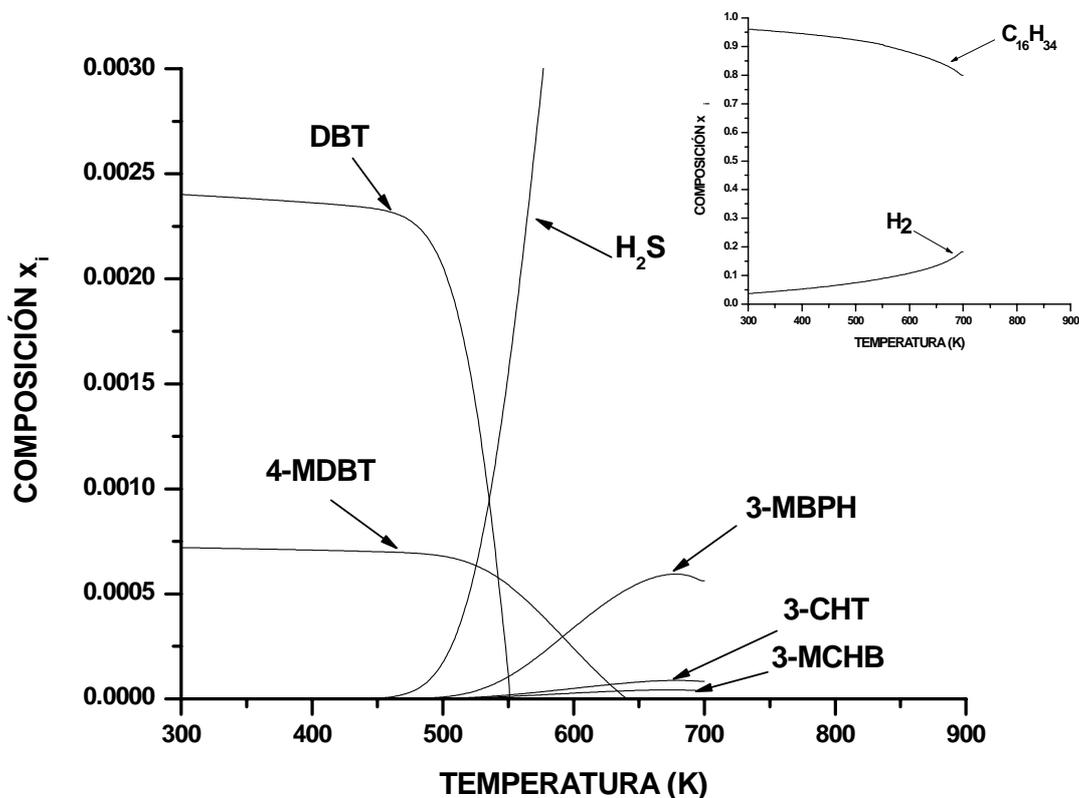
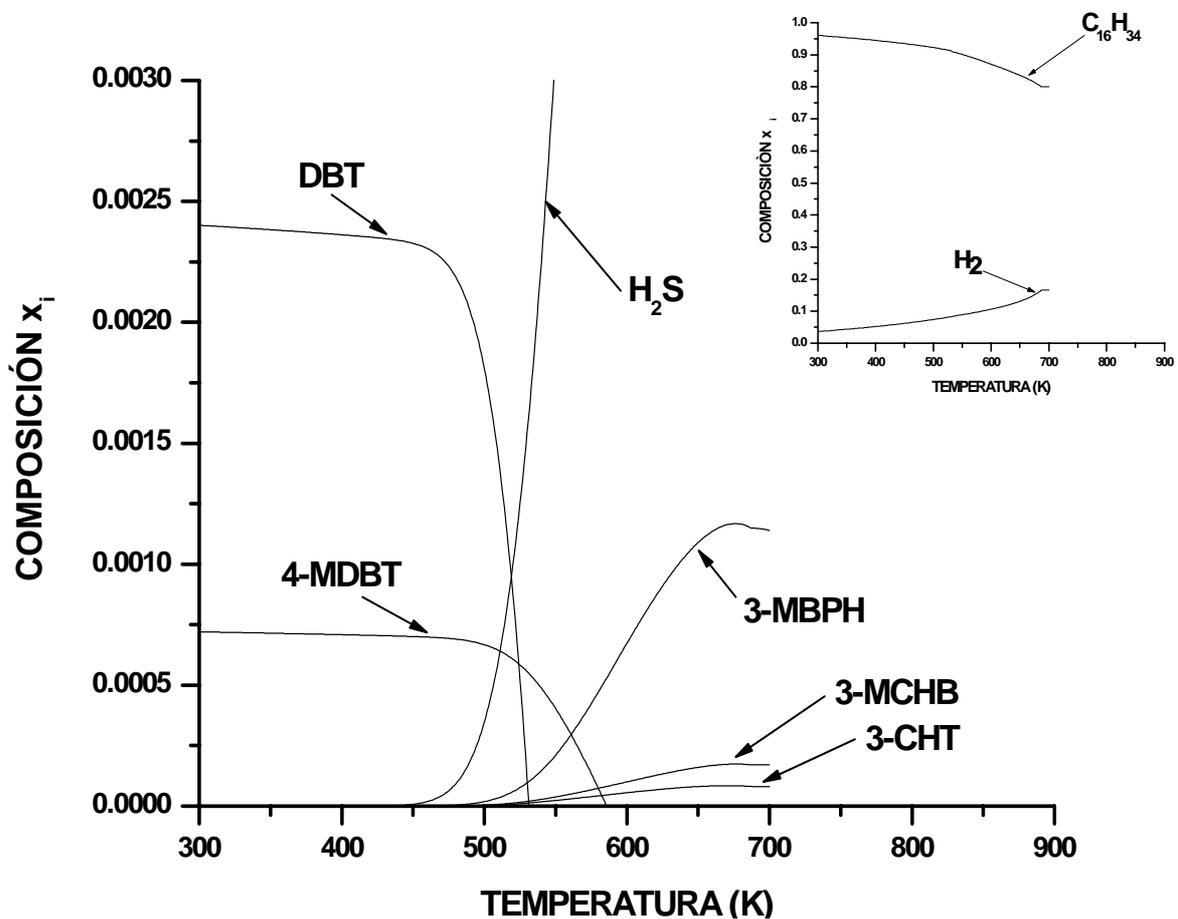


Figura 5.11 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. Cinética de Froment et.al (acercamiento y escala completa)

$P=38$ atm, $F= 3600$ kgmol/hr, $H=5 \times 10^3$ kgcat

$Z_{DBT}=0.002$, $Z_{4-MDBT}=0.0006$, $Z_{HEXA}=0.8$, $Z_{H_2}=0.19739$, $Z_{RPH}=1.0E-8$, $Z_{CHB}=1.0E-8$, $Z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $Z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $Z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $Z_{H_2S}=1.0E-8$

Finalmente usando 1×10^4 kg cat (figura 5.12) la tendencia es similar a la simulación que se presenta en la figura 5.11, simplemente el intervalo de temperatura es menor en esta simulación. El punto de ruptura aparece en 470 K. Entonces, el 4-MDBT decrece desde 0.007 fracción mol en 470 K hasta cero en 580 K en una curva de composición con una pendiente mucho más pronunciada. El DBT se consume totalmente en 535 K y presenta una abrupta caída en su composición a partir de 470 K. El 3-MBPH y el H_2S también presentan cambios abruptos de composición a partir de 470 K, el primero de 0.0 fracción mol hasta 0.0012 fracción mol en 684 K con un posterior disminución, y el segundo desde 0.0 fracción mol hasta superar .0030 por debajo de 600 K. De los productos de la reacción de hidrogenación el 3-CHT presenta un mayor incremento de su composición con respecto al 3-MCHB, sin embargo de muy poca magnitud en términos de unidades de fracción mol. El H_2 crece de 0.035 fracción mol a 300 K hasta 0.16 en 700 K de manera casi idéntica a las anteriores simulaciones.



DISCUSIÓN PRELIMINAR

Resulta atípico el comportamiento de la simulación usando una carga de catalizador de 1×10^3 kcat con respecto a los otros casos de simulación. Esos cambios en las tendencias de composición son importantes –al menos cualitativamente- los cuales parecen estar asociados a efectos cinéticos de la reacción de hidrogenólisis (ver apéndice E) sobre todo con estas cantidades “menores” de catalizador, porque usando mayor carga de catalizador el comportamiento es monótonico hasta el final de la simulación. Conforme aumentamos la carga de catalizador, la pendiente de las curvas de composición se incrementa –a excepción de la del H_2 - debido a la magnitud que adquiere numéricamente la velocidad de reacción y su consecuente efecto en la composición.

Llegar a las proximidades de 700 K sin haber eliminado totalmente al compuesto azufrado provoca que por efectos de separación, el DBT y el 4-MDBT se enriquezcan en fase líquida como observamos en la figura 5.10.

Aunque muy poco, pudimos notar como la reacción de hidrogenación es prácticamente nula usando 1×10^3 kcat y aumenta sólo un poco con el incremento de la cantidad de catalizador.

GRÁFICOS DE CONVERSIÓN EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE CATALIZADOR.

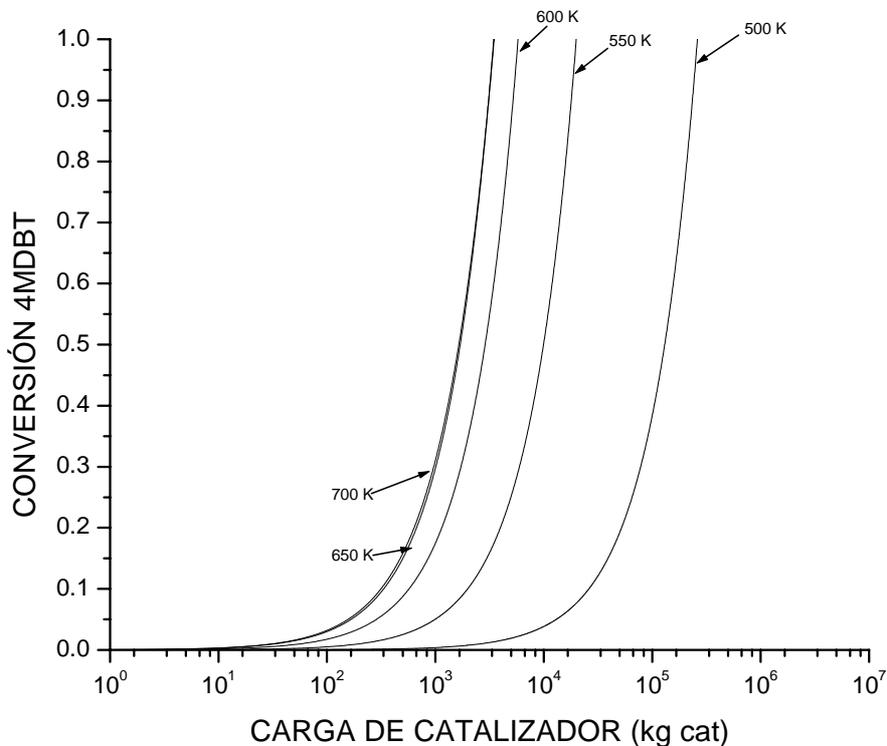


Figura 5.13 Conversión de 4-MDBT vs carga de catalizador

$z_{DBT}=0.002$, $z_{4-MDBT}=0.0006$, $z_{HEXA}=0.8$, $z_{H_2}=0.19739$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$,
 $z_{H_2S}=1.0E-8$
 $P=38$ atm, $F=3600$ kgmol/hr
 Cinética de Froment et.al

Para todas las isotermas llegamos a un 100% de conversión. Arriba de 600 K las diferencias entre consumo de catalizador se hacen cada vez menores. Obviamente, y debido a la mayor dificultad para eliminar al 4-MDBT, las cargas de catalizador son mayores que para la mezcla que sólo incluye DBT. No podemos hacer una comparación directa en este sentido, con el caso de simulación I, pues existen grandes diferencias entre los casos de simulación I y II referentes a las cargas de catalizador necesarias para obtener altas conversiones.

CASO DE SIMULACIÓN III: HDS DEL DBT y 4,6-DMDBT

CINÉTICA DE VANRYSELBERGHE-LE GALL-FROMENT

El último caso de simulación es el correspondiente al sistema reactivo donde está involucrado el 4,6-DMDBT y el DBT. El sistema reactivo es el siguiente: dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), hidrógeno (H_2), bifenilo (BPH), ciclohexilbenceno (CHB), 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBPH), 3-metilciclohexiltolueno (3-MCHT), sulfuro de hidrógeno (H_2S).

La representación en los diagramas de fases será hecha en base a los siguientes compuestos: DBT, 4,6-DMDBT, H_2 , BPH, CHB, 3,3'-DMBPH, 3-MCHT, H_2S .

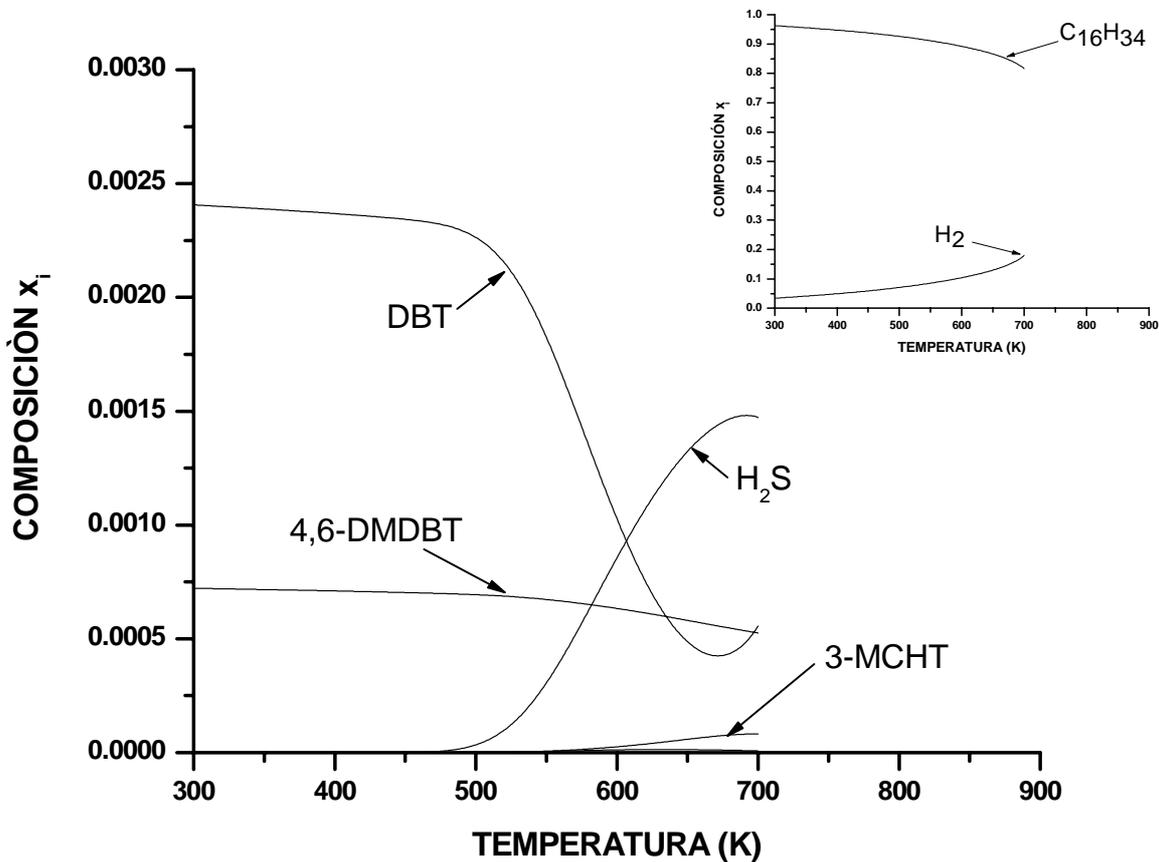


Fig.5.14 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida
Cinética de Froment et.al. (ruta completa)
(acercamiento y escala completa)

$H=1 \times 10^3$ kgcat, $P=38$ atm, $F=3600$ kgmol/hr

$Z_{DBT}=0.0020$, $Z_{4,6-DMDBT}=0.0006$, $Z_{HEXA}=0.8$, $Z_{H_2}=0.19739$, $Z_{BPH}=1.0E-8$, $Z_{CHB}=1.0E-8$, $Z_{3,3-DMBPH}=1.0E-8$, $Z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $Z_{H_2S}=1.0E-8$

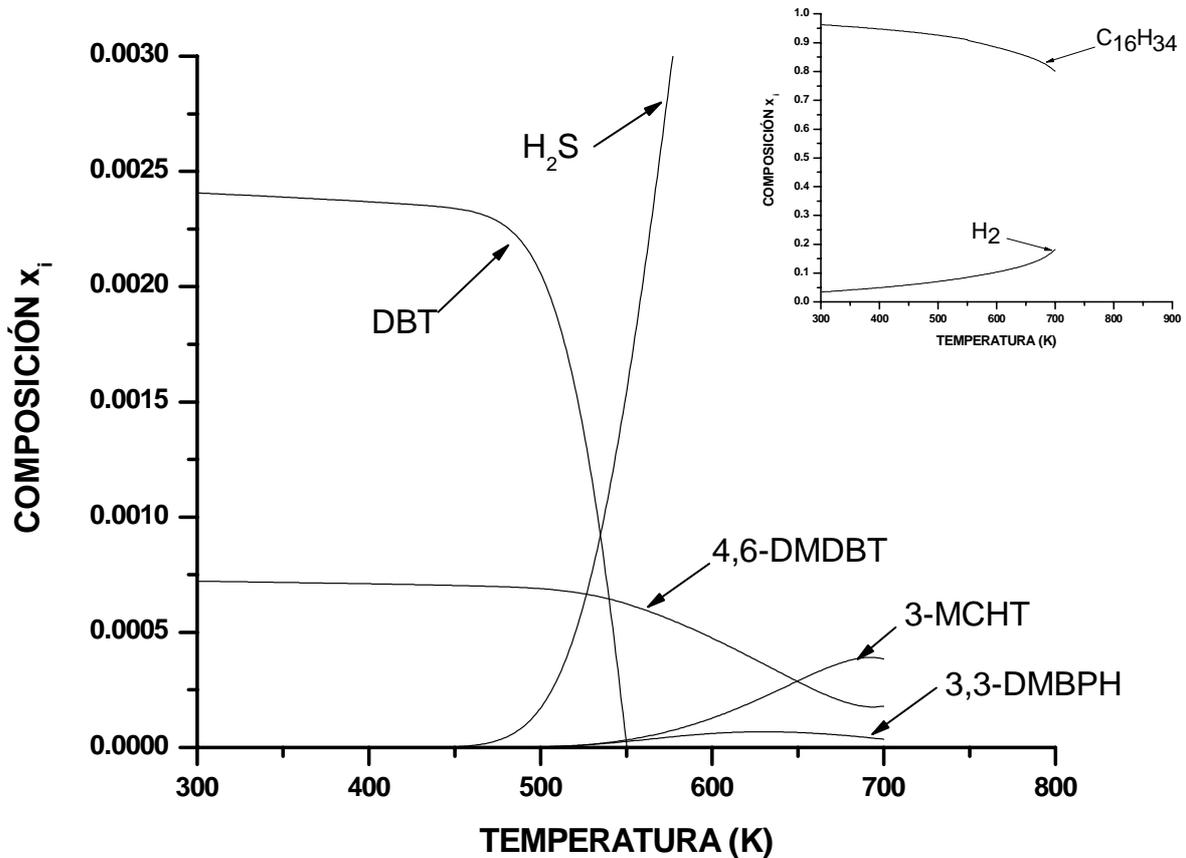


Fig.5.15 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida
 Cinética de Froment et.al. (ruta completa)
 (acercamiento y escala completa)

H=5x10³ kgcat, P=38 atm, F=3600 kgmol/hr

Z_{DBT}=.0020, Z_{4,6-DMDBT}=0006, Z_{HEXA}=.8, Z_{H2}=.19739, Z_{BPH}=1.0E-8, Z_{CHB}=1.0E-8, Z_{3,3-DMBPH}=1.0E-8, Z_{3-MCHT}=1.0E-8, Z_{H2S}=1.0E-8

Igualmente hemos realizado simulaciones usando cargas de catalizador de 1x10³ kgcat, 5x10³ kgcat y 1x10⁴ kgcat como lo muestran las figuras 5.14, 5.15, 5.16.

Cuando la carga de catalizador es de 1x10³ kgcat (figura 5.15) los cálculos son truncados en 700 K debido a la aparición de limitaciones de índole termodinámico. En esta simulación la reacción es notoria a partir de 470 K, sin embargo en la región de alta temperatura (entre 650 K y 700 K) existen importantes fluctuaciones de composición. La composición del 4,6-DMDBT cae desde 0.0007 fracción mol en 460 K hasta un mínimo de 0.0002 en 700 K. La composición del 3-MCHT presenta un crecimiento acelerado hasta un máximo de 0.0004 fracción mol. Por su parte el H₂S aumenta su composición de 0.0 fracción mol a 460 K hasta 0.0015 fracción mol en 700 K. Finalmente, el hidrógeno aumenta en composición hasta 0.2 fracción mol en 700 K.

Usando 5x10³ kgcat (figura 5.15), el punto de ruptura aparece en 470 K. La composición del 4,6-DMDBT cae de 0.0007 fracción mol en 470 K hasta llegar a 0.0002 en 640 K y el DBT se consume totalmente en 550 K. La composición del 3-MCHT aumenta de 0.0 en 470 K hasta llegar a un máximo de 0.00035 fracción mol. La composición del 3,3'-DMBPH llega a un máximo de .00013 en 640 K y posteriormente disminuye hasta 7.5E-5 en fracción mol en 700 K. El H₂S a su

vez aumenta su composición en fracción mol de prácticamente 0.0 en 470 K, hasta superar 0.0030 en 580 K sin fluctuaciones en la composición como ocurría en los tres anteriores casos de simulación. El H₂ (ver recuadro figura 5.14) aumenta su composición desde 0.05 fracción mol en 300 K hasta llegar a 0.2 en 700 K.

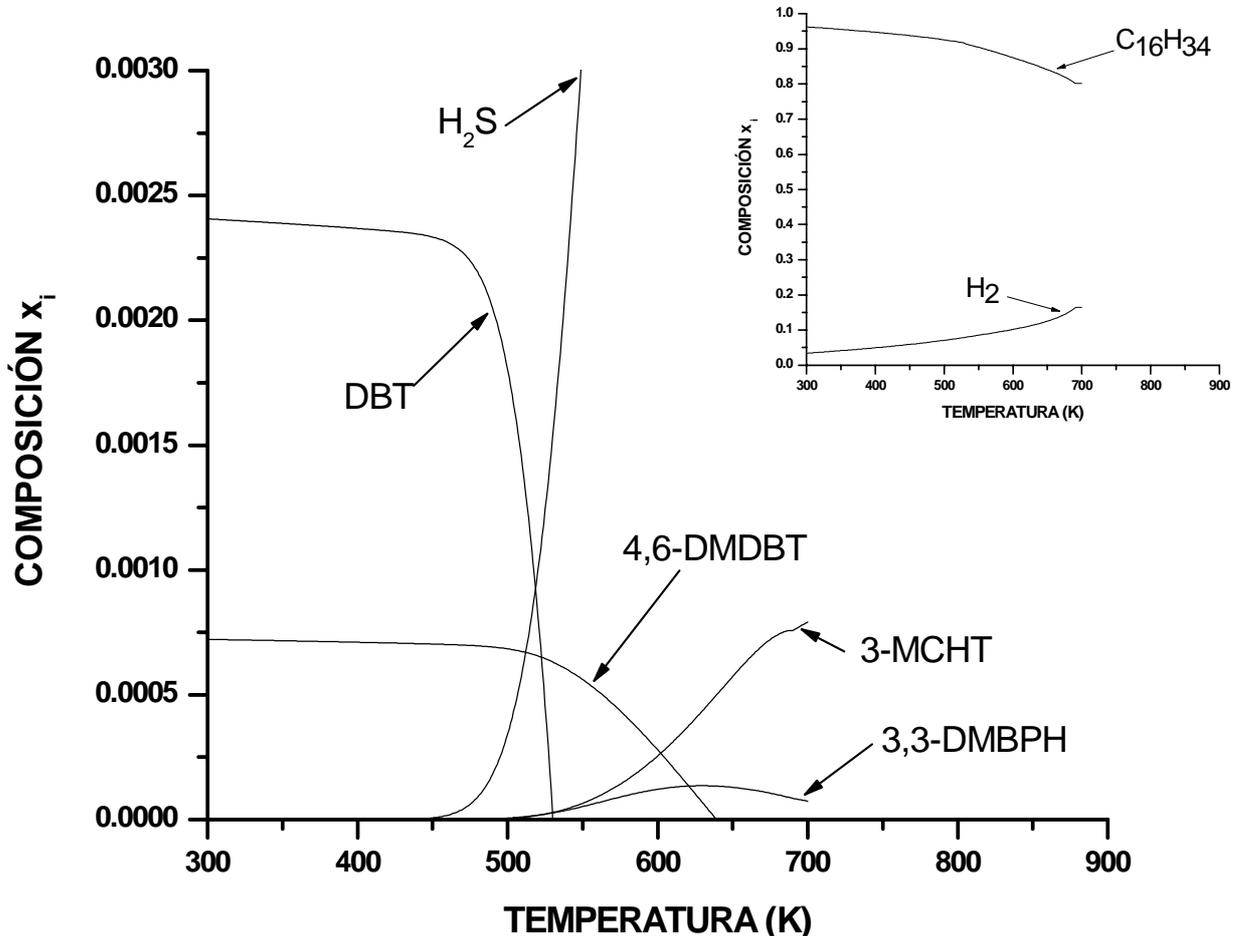


Fig.5.16. Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida
Cinética de Froment et.al. (ruta completa)
(acercamiento y escala completa)

H=1x10⁴ kgcat, P=38 atm, F=3600 kgmol/hr
z_{DBT}=.0020, z_{4,6-DMDBT}=0006, z_{HEXA}=.8, z_{H2}=.19739, z_{BPH}=1.0E-8, z_{CHB}=1.0E-8, z_{3,3-DMBPH}=1.0E-8, z_{3-MCHT}=1.0E-8, z_{H2S}=1.0E-8

En la figura 5.16 tenemos la simulación usando 1x10⁴ kgcat. El punto de ruptura ocurre a los 460 K, y el truncamiento de la simulación se da en 700 K. La eliminación del 4,6-DMDBT comienza a los 460 K donde tenemos una composición de 0.00068 fracción mol y decae la composición en una curva de suave pendiente hasta cero en fracción mol en 639 K. El 3-MCHT llega hasta 0.000034 fracción mol en 700 K, así como el H₂S supera 0.003 fracción mol en 550 K. A su vez, el 3,3'-DMBPH ya presenta un crecimiento apreciable a partir de los 550 K al aumentar de 0.0 fracción mol hasta .00013 a 630 K (un punto de inflexión en la curva) y posteriormente la pendiente de la curva disminuye para alcanzar la composición en fracción mol de 0.000058 en 700 K.

DISCUSIÓN PRELIMINAR

Comparando las figuras 5.14, 5.15, y 5.16 notamos cuán recalcitrante es el 4,6-DMDBT dado que necesitamos cantidades por encima de 5×10^3 kgcat para poder eliminar totalmente éste compuesto. Como ya se había comentado líneas atrás; el comportamiento de la fig. 5.14 es errático e inesperado, aunque la figura 5.10 del caso de simulación III para el 4-MDBT y DBT presenta un comportamiento parecido. Sin embargo, no llegamos a una conversión total del 4,6-DMDBT, y es evidente que temperaturas arriba de 700 K no favorecen la eliminación del azufre presente en la alimentación, debido a limitaciones termodinámicas de la mezcla.

Es importante también señalar la selectividad de los productos, favoreciéndose la reacción de hidrogenación por sobre la de hidrogenólisis, algo totalmente distinto a lo que ocurría en los casos de simulación I, II. Sin embargo éste comportamiento cambia usando más cantidad de catalizador, es decir incrementando más la magnitud de la velocidad de reacción. Además, la selectividad de los productos de reacción en estos diagramas es también muy sensible a la distribución en la alimentación, situaciones como mayor carga de azufrados en la alimentación.

GRÁFICOS DE CONVERSIÓN EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE CATALIZADOR.

En la figura 5.17 tenemos las curvas de conversión vs carga de catalizador para éste sistema, el comportamiento de las curvas es bastante parecido par el sistema que incluye a 4-MDBT, donde las circunstancias en que se determinaron las cinéticas son prácticamente las mismas. Todas las isoterms llegan a un 100 % de conversión.

Como ya lo hemos mencionado, temperaturas menores de 600 K representan grandes cantidades de catalizador para obtener altos niveles de conversión, una explicación de ésta tendencia precisa que recordemos la dependencia de las expresiones cinéticas con la temperatura y la cantidad de catalizador, si la temperatura es baja (como ocurre en éstas isoterms) elevar la velocidad de reacción implica una alta carga de catalizador para compensar éstas “bajas temperaturas”. Por otra parte tenemos que la pendiente de cada curva es muy parecida a excepción de la zona de baja carga de catalizador (10 a 100 kgcat), las curvas tienen el comportamiento cualitativo idéntico entre sí y comparando con el de los demás casos de simulación es muy parecido. Arriba de 600 K las curvas se acercan en la escala de carga de catalizador aunque un poco menos que lo que ocurre en el caso de simulación III. Es conveniente señalar que éstas curvas –al igual que en las otras simulaciones- presentan una gran pendiente que afecta a la sensibilidad de la conversión con la carga de catalizador.

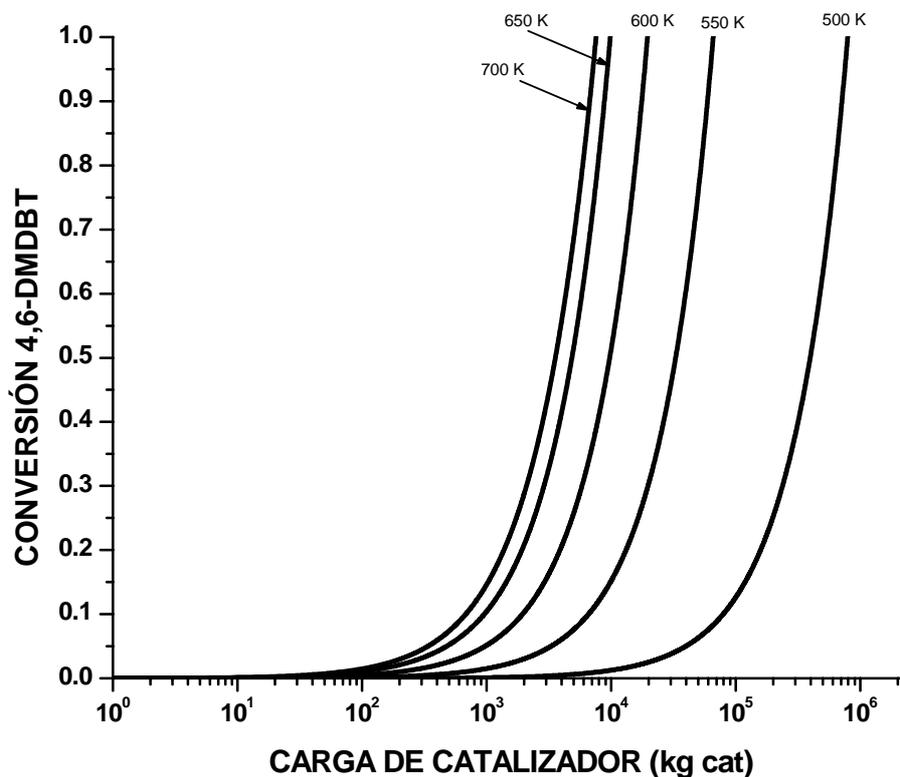


Fig. 5.17 Conversión vs carga de catalizador

$Z_{DBT}=0.0020$, $Z_{4,6-DMDBT}=0.0006$, $Z_{HEXA}=0.8$, $Z_{H_2}=1.9739$, $Z_{BPH}=1.0E-8$, $Z_{CHB}=1.0E-8$, $Z_{3,3-DMBPH}=1.0E-8$, $Z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $Z_{H_2S}=1.0E-8$

$P=30$ atm, $F=3600$ kgmol/hr

HDS DEL 4,6-DiMeDBT

Cinética de Froment et.al. (ruta completa)

FLASHES EN CASCADA

Aquí, hacemos un análisis de la distribución de los componentes en fase líquida para un sistema de flashes en cascada en un intervalo de temperatura dado. Este sistema de flashes en cascada se asemeja a la sección de agotamiento de una columna de destilación, donde la alimentación en cada flash es la salida de composición en fracción mol x_i del flash anterior. Presentamos dos tipos de gráficas: una donde se muestran los perfiles de composición x_i versus temperatura (T), y otro representando el perfil de partes por millón de azufre (ppm S) versus la temperatura. En la figura se hace una representación del esquema de operación propuesto con los flashes en cascada, donde las composiciones de salida de cada flash son graficadas a sus respectivas temperaturas.

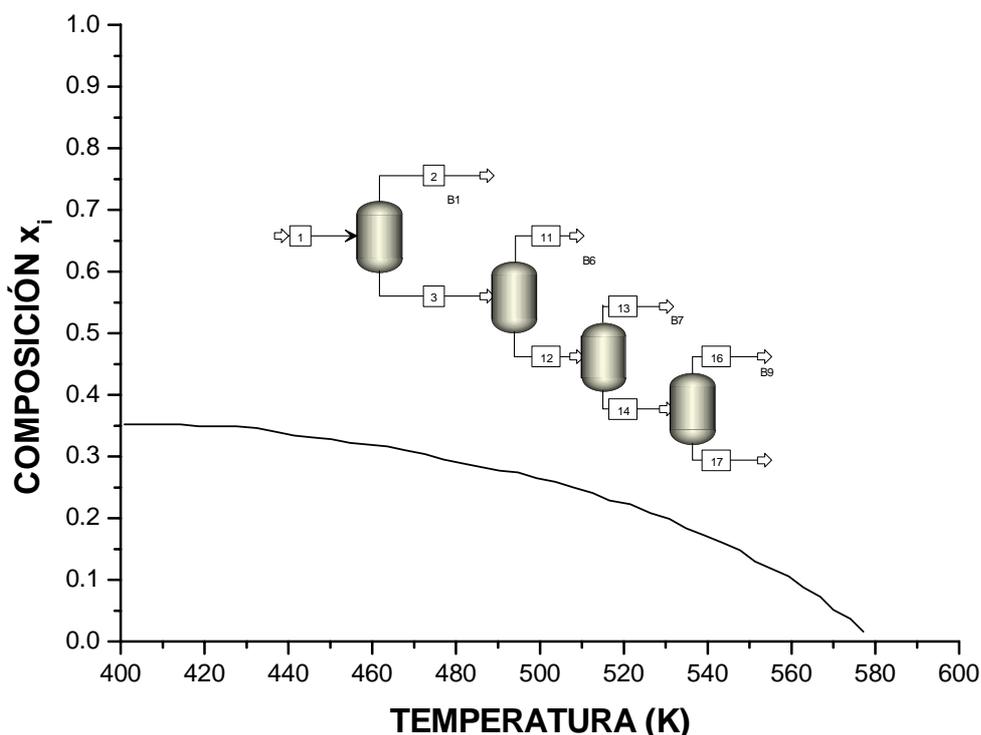


Figura 5.18 Representación esquemática de la simulación (flashes en cascada)

Caso de simulación I. HDS de DBT.

Cinética de Broderick y Gates.

En la figura 5.19 tenemos que el perfil de composición del DBT es una curva que cae suavemente a partir de 500 K hasta la eliminación total del DBT en 605 K. A su vez, los demás productos de reacción BPH, CHB, H₂S aumentan su composición por el efecto de la reacción química desde 480 K hasta un punto donde mantienen una composición estable de 0.0023, 0.00075 y 0.0033 fracción mol respectivamente, justo después de la eliminación total del DBT. Después de este punto, la mezcla es no reactiva y la distribución de los componentes en fase líquida no sufre cambios importantes. Por su parte el hidrógeno aumenta en composición y presenta una ligera disminución en 550 K, para volver a aumentar en composición hasta 0.080 en 650 K, aunque por la escala manejada éstas fluctuaciones se magnifican de más en su representación gráfica. Además en la figura 5.20 se presenta el

perfil de composición en función de las ppm S vs temperatura; y tenemos cómo la contribución del DBT en ppm S al sistema termina en aproximadamente 600 K. A su vez, el azufre pasa a H₂S en su totalidad a esta misma temperatura.

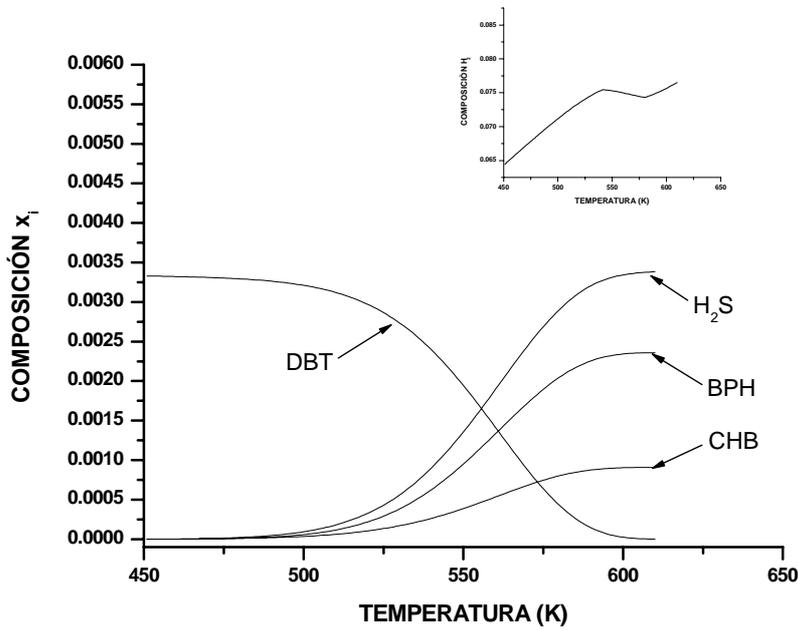


Fig. 5.19 Flashes en cascada x_i vs T. Cinética de Broderick y Gates. (acercamiento y región del H₂)
 $H = 5 \times 10^3$ kgcat, $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 38$ atm
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$,
 $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$,
 $z_{CHB} = 1.0E-8$

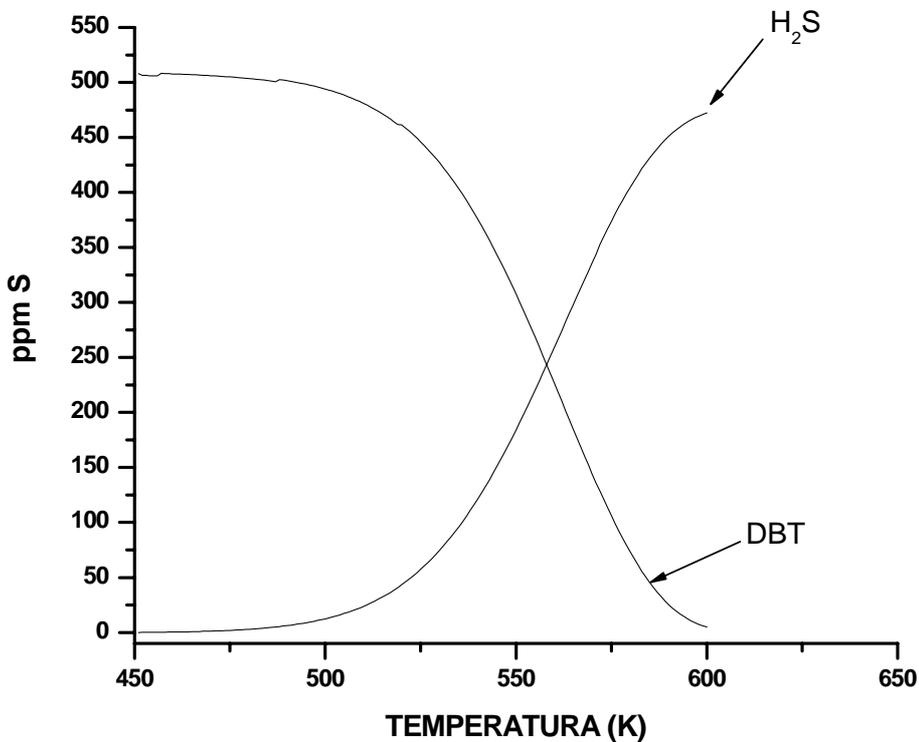


Fig. 5.20 Flashes en cascada. ppmS vs T. Cinética de Broderick y Gates.
 $H = 5 \times 10^3$ kgcat, $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 35$ atm
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$

Cinética de Vanrysselberghe y Froment.

En la figura 5.21 podemos apreciar la simulación usando la cinética de *Varysselberghe y Froment* para la HDS del DBT. La figura muestra un diagrama x_i vs T donde la curva de composición del DBT decrece con mayor celeridad que lo que sucede en la figura 5.18. El BPH, CHB y H_2S aumentan en composición desde prácticamente 0.0 fracción mol hasta 0.0025, 0.0006 y 0.0035 fracción mol en 600 K. Después de que se ha eliminado totalmente el DBT (aproximadamente en 500 K) el sistema no reactivo presenta un ligero aumento de composición de H_2S y un ligero decremento de BPH y CHB, aunque no es muy significativo debido a las escalas de composición usadas. El H_2 aumenta en composición desde 0.057 K en 450 K hasta llegar a 0.09 fracción mol en 600 K. La pendiente de la curva disminuye un poco entre 525 K y 575 K, una minúscula disminución.

En la figura 5.22, se presenta la misma simulación pero ahora en función de ppm S para la composición. Aquí, alcanzamos una contribución de cero ppm S debido al DBT a una temperatura de 560 K, después de esta temperatura las ppm S debido al H_2S aumentan de 500 ppm S a 550 ppm S.

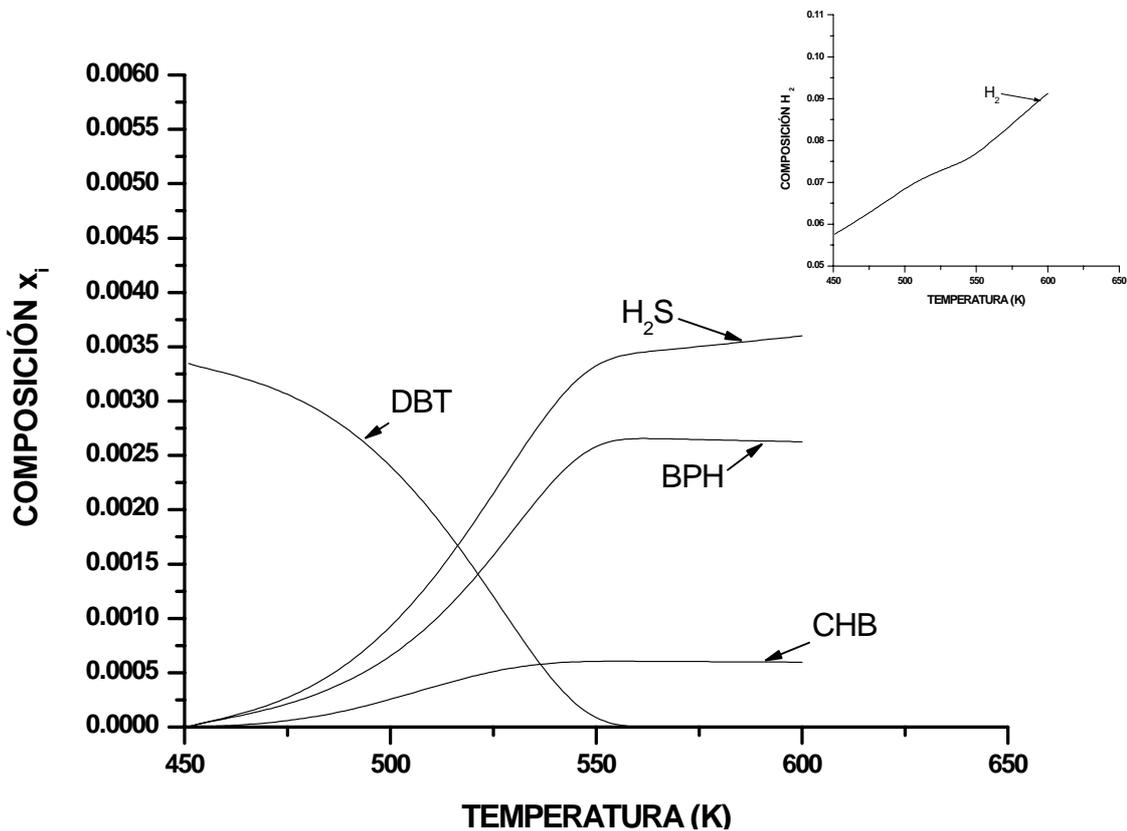


Fig. 5.21 Flashes en cascada. x_i vs T. Cinética de Froment et.al. (acercamiento y región del H_2)
 $H = 5 \times 10^3$ kgcat, $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 35$ atm
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$

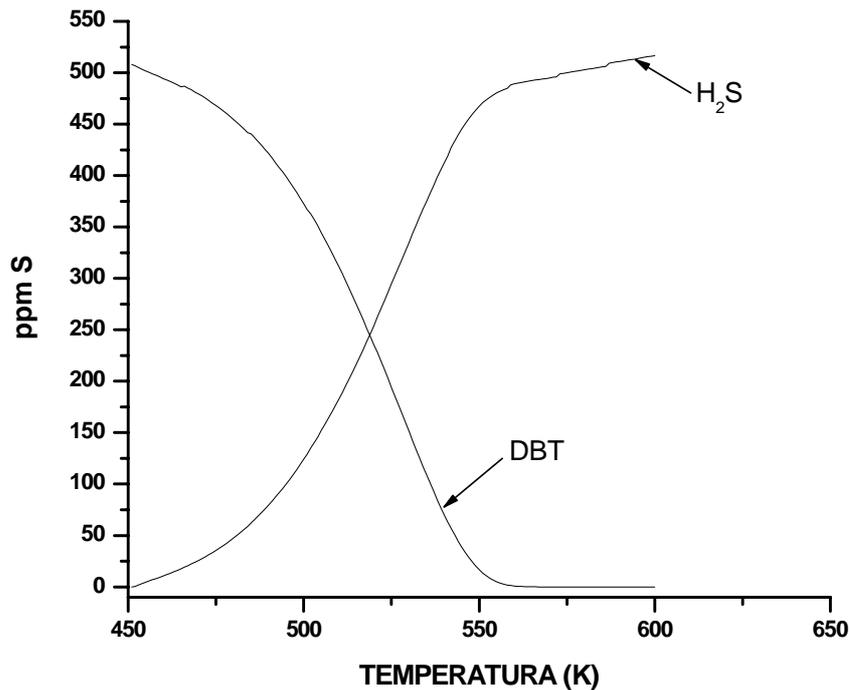


Fig. 5.22 Flashes en cascada. ppmS vs T. Cinética de Froment et.al.
 $H = 5 \times 10^3$ kgcat, $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 35$ atm
 $z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$

Caso de simulación II. HDS de DBT y 4-MDBT.

La figura 5.23 muestra la curva de composición en fracción mol x_i vs temperatura para el caso de simulación II. La composición de DBT cae aceleradamente de 0.0023 fracción mol hasta cero en 525 K. Por otra parte, el 4-MDBT (un compuesto más recalcitrante) decrece desde 0.0007 fracción mol hasta cero en 560 K. El 3-MBPH, 3-CHT, 3-MCHB, y H₂S aumentan en composición hasta un máximo de 0.0004, 0.0003, 0.00015 y 0.0032 fracción mol respectivamente en 600 K. El H₂ aumenta su composición en fase líquida de 0.06 fracción mol en 450 K hasta llegar a 0.11 fracción mol en 600 K, la curva de composición es una línea ligeramente curva que mantiene una tendencia uniforme y sin fluctuaciones. De igual forma que en las anteriores simulaciones, los cambios en la distribución de los componentes son mínimos en la zona no reactiva.

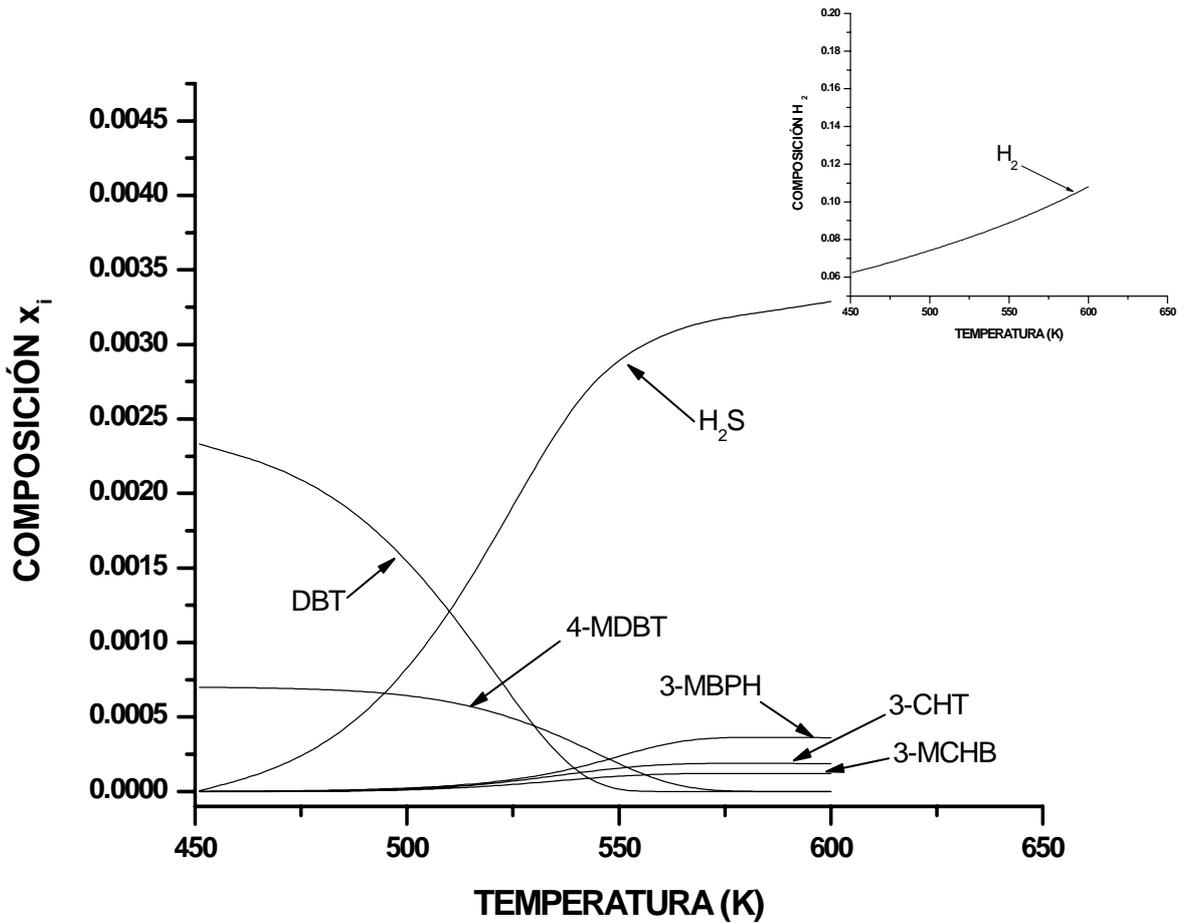


Figura 5.23 Flashes en cascada. x_i vs T. Cinética de Froment et.al (acercamiento y escala completa)

$P=38$ atm, $F= 3600$ kgmol/hr, $H=5 \times 10^3$ kgcat

$Z_{DBT}=0.002$, $Z_{4-MDBT}=0.0006$, $Z_{HEXA}=0.8$, $Z_{H_2}=0.19739$, $Z_{BPH}=1.0E-8$, $Z_{CHB}=1.0E-8$, $Z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $Z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $Z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $Z_{H_2S}=1.0E-8$

En función de ppm S, podemos ver de la figura 5.24 cómo a 550 K la contribución del DBT y 4-MDBT es muy pequeña, y nula a partir de 570 K. Sin embargo a estos 570 K, tenemos una contribución por H_2S en ppm S de 450 K. De hecho, el perfil de composición es el mismo que el de la figura 5.23, por lo que lo valioso de esta representación es la composición en ppm S. En el momento en que la reacción se “apaga” tenemos que el H_2S sigue contribuyendo a las ppm S del sistema debido a que cambian las condiciones de la mezcla al no haber reacción y el H_2S comienza a solubilizarse.

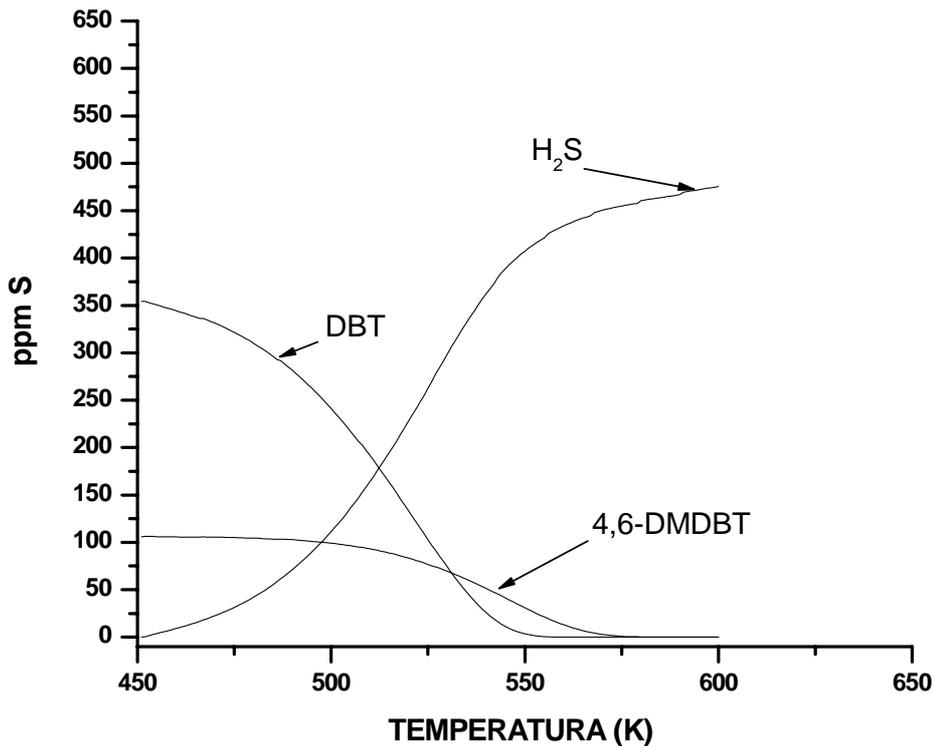


Figura 5.24 Flashes en cascada. ppmS vs T. Cinética de Froment et.al
 P=38 atm, F= 3600 kgmol/hr, H=1x10³ kgcat

Z_{DBT}=.002, Z_{4-MDBT}=.0006, Z_{HEXA}=.8, Z_{H2}=.19739, Z_{BPH}=1.0E-8, Z_{CHB}=1.0E-8, Z_{3-MBPH}=1.0E-8, Z_{3-MCHT}=1.0E-8, Z_{3-MCHB}=1.0E-8, Z_{H2S}=1.0E-8

Caso de simulación III. HDS del DBT y 4,6-DMDBT.

En la figura 5.25 tenemos el caso de simulación III con la cinética de *Vanrysselberghe-Le Gall-Froment* para la HDS del DBT y 4,6-DMDBT. El DBT es consumido en su totalidad en aproximadamente 530 K y el 4,6-DMDBT en 580 K. 580 K es la temperatura a la cual se apaga la reacción y después de este punto las composiciones de 3,3-DMBPH, 3-MCHT no experimentan grandes cambios. Sin embargo, el H₂S sigue aumentando en composición hasta llegar a 0.0045 fracción mol por solubilidad del mismo en fase líquida. Lo cual ocurre al acabar la reacción e iniciarse sólo equilibrio de fases en la mezcla no reactiva. La curva de composición del H₂ se muestra errática con ligeros cambios de pendiente y puntos de inflexión. La composición de H₂ aumenta desde 0.060 fracción mol en 450 K y 0.066 fracción mol en 600 K.

La figura 5.26 presenta el mismo análisis pero en función de ppm S, donde los perfiles de concentración son prácticamente los mismos que los de la figura 5.23. Después del consumo total de 4,6-DMDBT, el H₂S presenta un incremento final de contribución en ppm S al sistema, lo cual esta asociado a su mayor solubilidad y por lo tanto mayor presencia en términos de concentración de azufre al sistema.

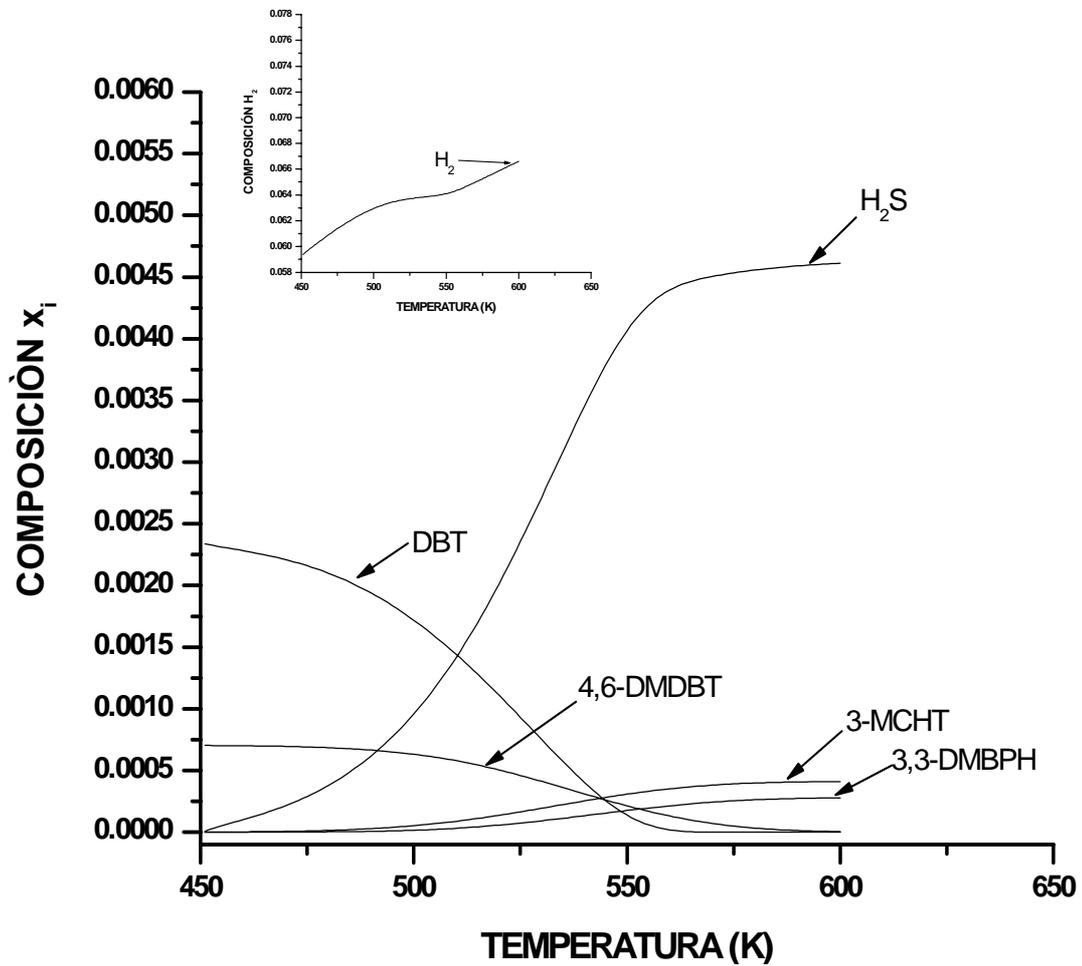


Fig.5.25 Flashes en cascada. x_i vs T.
 Cinética de Froment et.al. (acercamiento y región del H₂)
 $H=5 \times 10^3$ kgcat, $P=38$ atm, $F=3600$ kgmol/hr

$z_{DBT}=0.002$, $z_{4,6-DMDBT}=0.0006$, $z_{HEXA}=0.8$, $z_{H_2}=0.19739$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3,3-DMBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{H_2S}=1.0E-8$

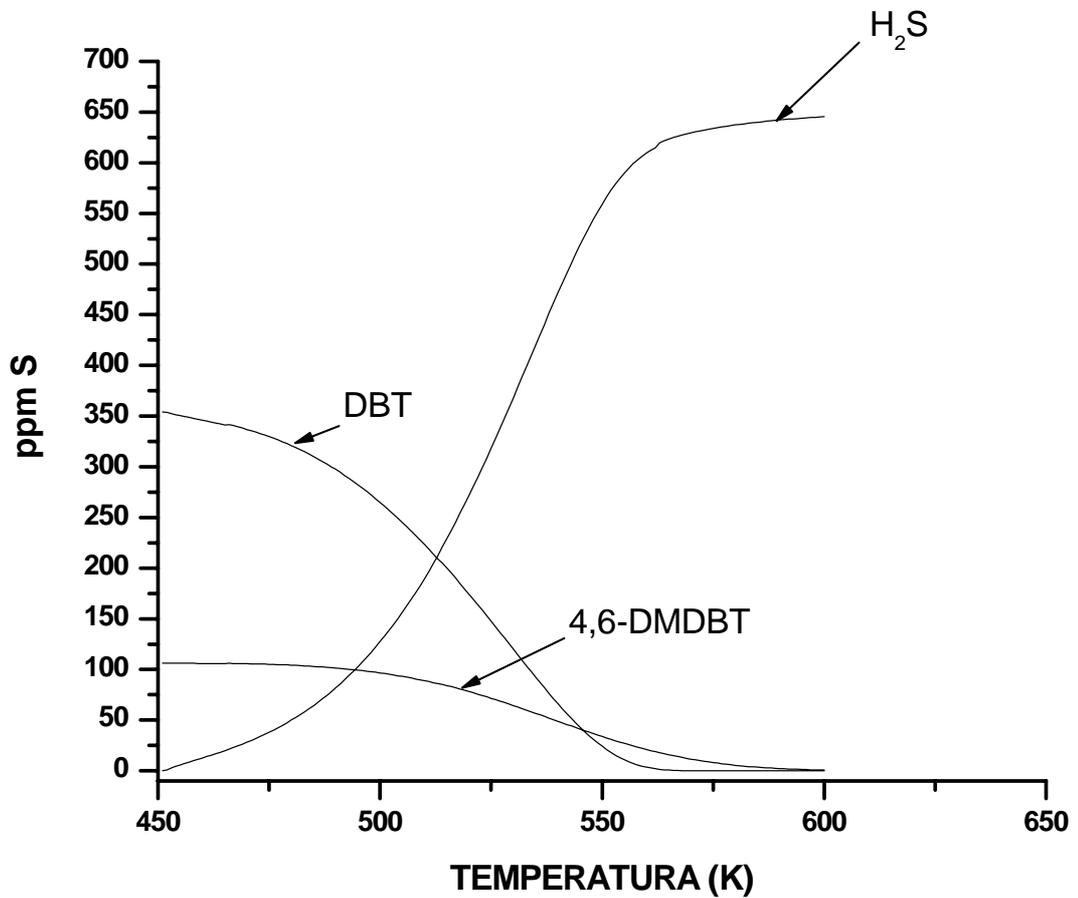


Fig.5.26. Flashes en cascada. ppmS vs T.
Cinética de Froment et.al.

H=5x10³ kgcat, P=38 atm, F=3600 kgmol/hr

Z_{DBT}=.002, Z_{4,6-DMDBT}=0006, Z_{HEXA}=.8, Z_{H₂}=.19739, Z_{BPH}=1.0E-8, Z_{CHB}=1.0E-8, Z_{3,3-DMBPH}=1.0E-8, Z_{3-MCHT}=1.0E-8, Z_{H₂S}=1.0E-8

EFFECTO DE LA PRESIÓN EN EL SISTEMA REACCIÓN-SEPARACIÓN

Presentamos una discusión de los efectos de la presión en nuestras simulaciones. Generalizando, podemos decir que estos efectos de presión son mínimos como mencionaremos más adelante. Hemos de presentar la discusión en base a diagramas de ppm S- x_{H_2} vs temperatura, involucrando solamente al DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en ambas fases a cuatro distintas presiones: 20, 35, 60 y 100 atm.

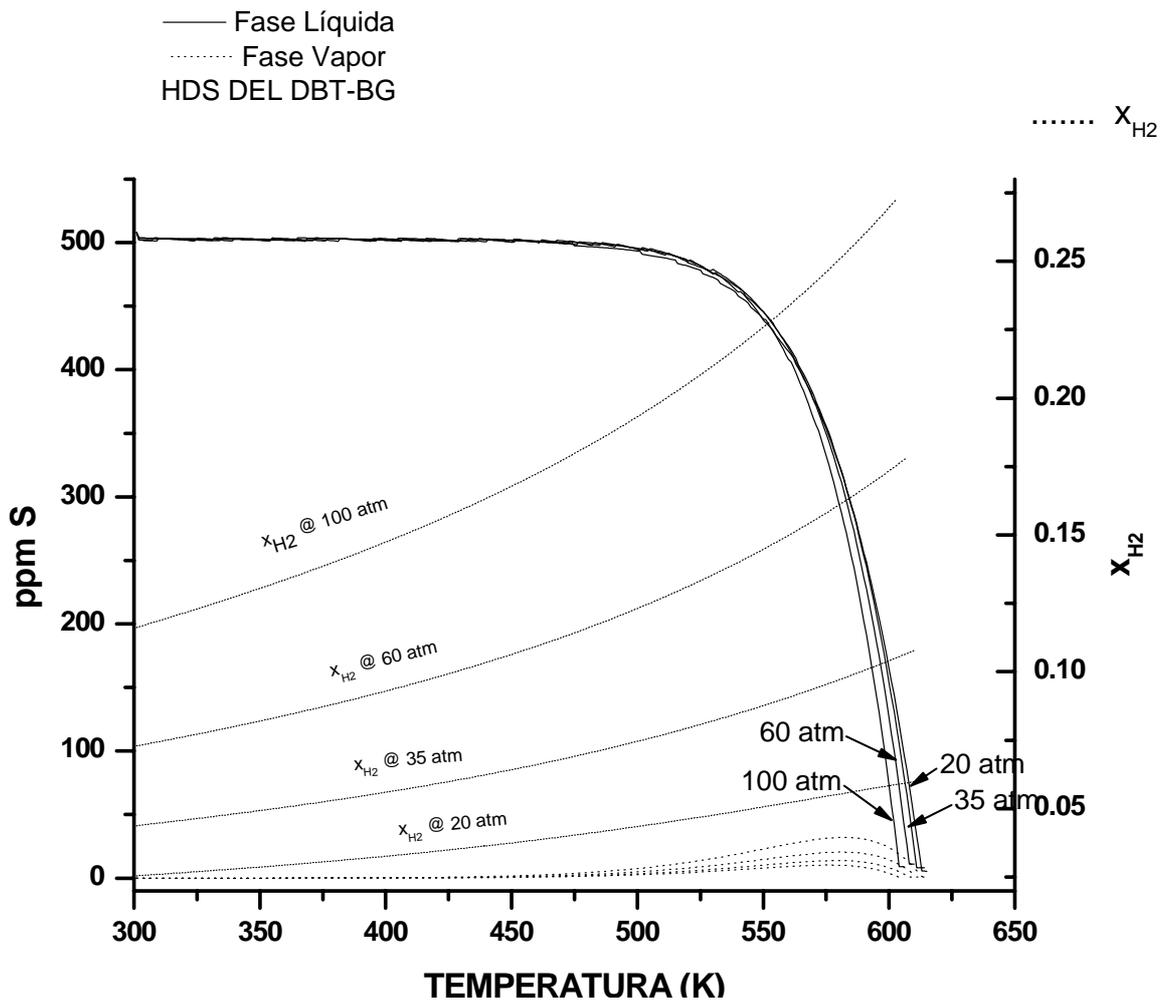


Fig. 5.27 Efecto de la presión en el comportamiento de la fase líquida Cinética de Broderick y Gates.

$H = 5 \times 10^3$ kgcat, $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 35$ atm

$z_{DBT} = .0025$, $z_{HEXA} = .7$, $z_{H_2} = .29749$, $z_{BPH} = 1.0E-8$, $z_{H_2S} = 1.0E-8$, $z_{CHB} = 1.0E-8$

La figura 5.27 muestra el caso de simulación I usando la cinética de Broderick y Gates. Todas las curvas parecen empalmarse entre 600 y 630 K. Todas ellas se juntan hasta llegar a 500 K y sin embargo después de esta temperatura se separan muy poco. Podemos hablar de lo que sucede en 600 K, donde las composiciones mínimas de DBT en ambas fases se alcanzan a 100 atm, prácticamente 0.0 ppm S en fase vapor y 80 ppm S en fase líquida. Lo que es discutible es la diferencia de composición de DBT. Si tomamos como referencia 35 atm, tenemos 110 ppm S en fase líquida y una diferencia de 30 ppm S entre el intervalo 35-100 atm, lo cual parece ser una excesiva presión para tal reducción en ppm S recordando las dificultades técnicas para trabajar a altas presiones y los costos económicos de tal acción. El hidrógeno se solubiliza a medida que estamos aumentando la presión, y es por ello que alcanzamos un poco más de conversión del compuesto azufrado que tal vez no parezca acorde a las cantidades de hidrógeno solubilizado sin embargo debemos tener en cuenta que así como se solubiliza el hidrógeno algo de H_2S también se está solubilizando lo que inhibe a su vez a la reacción. De 20 a 100 atm de presión tenemos diferencias de aproximadamente 0.2 en fracción mol.

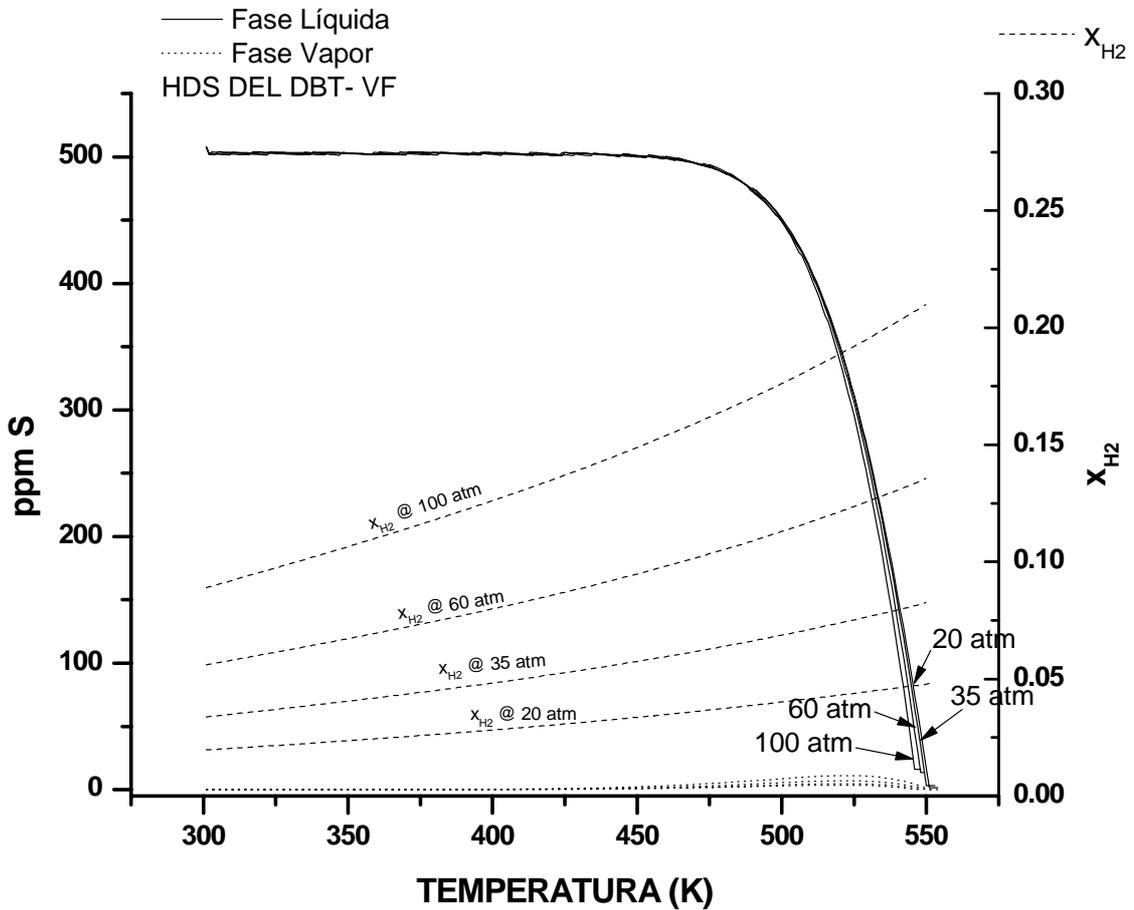
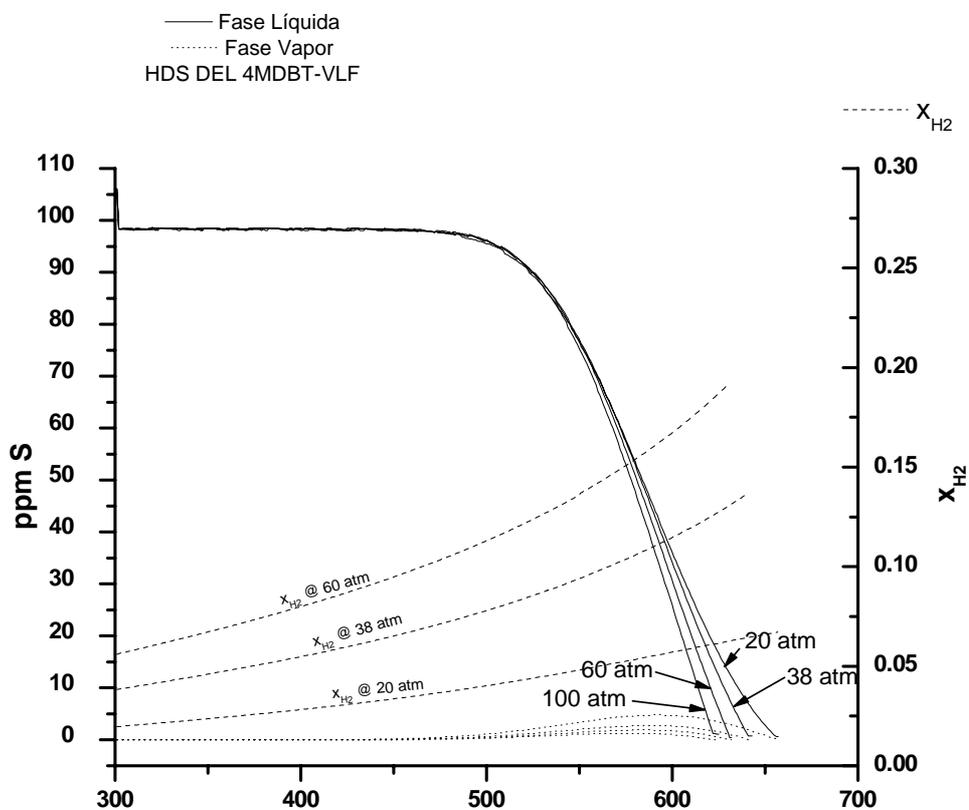


Fig. 5.28 Efecto de la presión en el comportamiento de la fase líquida .Cinética de Froment et.al.
 $H = 5 \times 10^3$ kgcat. , $F = 3600$ kgmol/hr, $P = 35$ atm
 $Z_{DBT} = .0025$, $Z_{HEXA} = .7$, $Z_{H_2} = .29749$, $Z_{BPH} = 1.0E-8$, $Z_{H_2S} = 1.0E-8$, $Z_{CHB} = 1.0E-8$

La figura 5.28 muestra el caso de simulación I usando la cinética de *Vanrysselberghe-Froment*. Aquí, las distintas curvas están aún más cerca entre sí que las de la figura 5.27. Sin embargo la tendencia es la misma; mayor presión mayor eliminación de DBT. Por ejemplo en 540 K, usando 35 atm de presión llegamos a 40 ppm S y usando 100 atm llegamos a 75 ppm S. La discusión parece enfocarse en el mismo sentido de que cambios tan bruscos de presión son un gasto energético demasiado importante para lograr estas mejoras en eliminación de organosulfurados pesados del diesel. Respecto a las curvas que muestran la composición del hidrógeno; podemos decir que el comportamiento cualitativo es muy parecido al de la figura 5.27, sin embargo las composiciones máximas de hidrógeno que se alcanzan a las diferentes presiones son menores, pues la mayor influencia de la velocidad de reacción en éste sistema consume más hidrógeno lo cual se nota en las curvas de composición del hidrógeno.



La figura 5.29 representa el caso de simulación II, la HDS del 4-MDBT. Las curvas de la fase líquida y vapor se empalman en 630, 645 Y 660 K para las respectivas presiones de 60, 35 y 20 atm. Las curvas de composición comienzan a disminuir en ppm S desde los 500 K hasta llegar en todos los casos a cero ppm S. Después de los 600 K las curvas se separan. Las curvas en fase vapor permanecen casi en cero ppm S salvo la curva de 20 atm de presión que en 600 K alcanza un máximo de 5 ppm S debido a que algo de DBT se va a fase vapor por efectos de la temperatura. Tomando como referencia 610 K; llegamos a 15 ppm S y usando

38 atm llegamos a 25 ppm S. De nueva cuenta podemos apreciar que son muy grandes las diferencias de presión necesarias para lograr una no tan significativa reducción en ppm S.

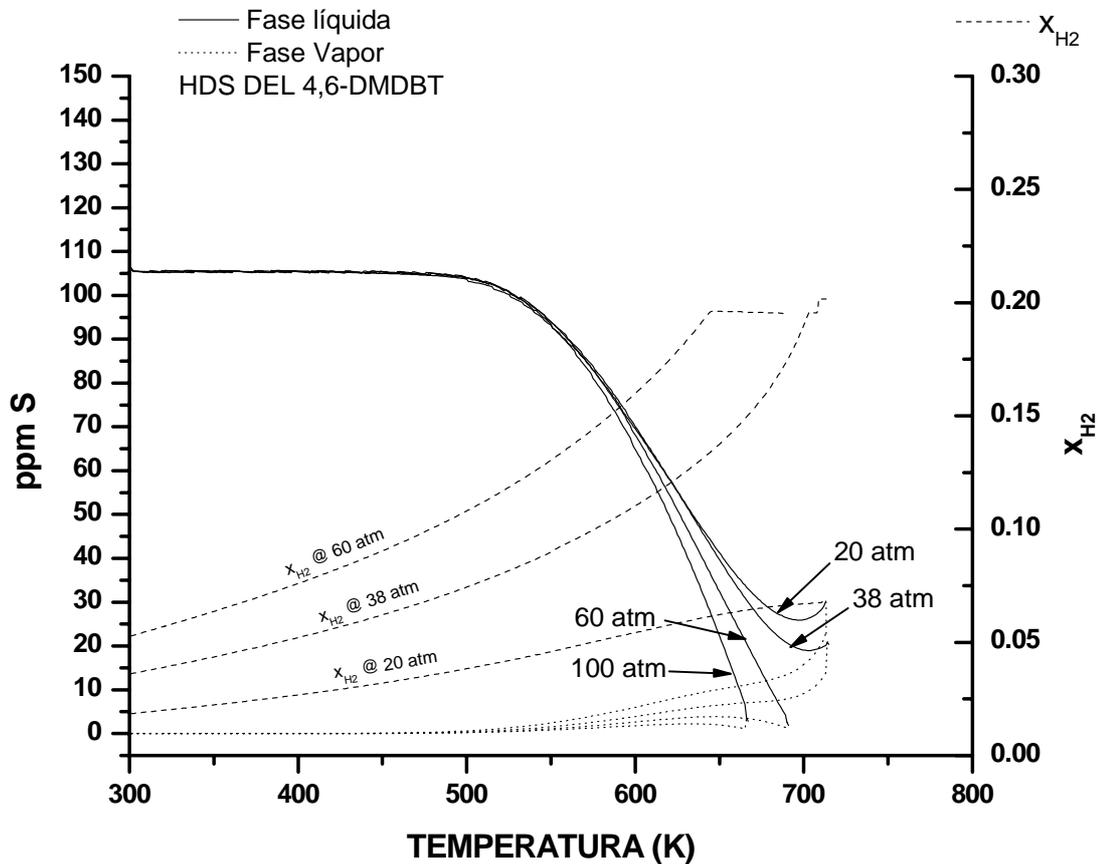


Fig.5.30 Efecto de la presión en el comportamiento de la fase líquida
Cinética de Froment et.al.

$H=5 \times 10^3$ kgcat, $P=38$ atm, $F=3600$ kgmol/hr

$Z_{DBT}=0.02$, $Z_{4,6-DMDBT}=0.006$, $Z_{HEXA}=0.8$, $Z_{H_2}=0.19739$, $Z_{BPH}=1.0E-8$, $Z_{CHB}=1.0E-8$, $Z_{3,3-DMBPH}=1.0E-8$, $Z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $Z_{H_2S}=1.0E-8$

Finalmente la figura 5.30 muestra el caso de simulación III, la HDS del 4,6-DMDBT. De entrada podemos apreciar un comportamiento errático de las curvas aproximadamente en 700 K. Esto ocurre por la proximidad del punto crítico de la mezcla reactiva. La situación es originada porque no hemos podido eliminar todo el 4,6-DMDBT sino hasta la cercanía (en la escala de temperatura) del punto crítico. Después de 650 K las curvas se “abren” ó separan de forma más apreciable que lo que se observa en las figuras 5.27, 5.28, 5.29. En 650 K, la diferencia de niveles de ppm S usando 38 atm es de 40 ppm S, lo cual pareciera ser mucha presión para disminuir tan poco la concentración del compuesto azufrado. Las curvas de composición del hidrógeno se comportan de forma muy parecida a las de la figura 5.29. Podemos concluir que los efectos de presión no son tan determinantes en la separación-reacción como lo es la temperatura, esto a partir de los resultados representados por las figuras 5.27, 5.28, 5.29 y 5.30. A su vez, debemos recalcar que aunque el efecto más

importante (y deseado) es la disminución en la concentración de azufre por DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, los efectos de presión no sólo se circunscriben a éste ámbito, sino que la elección de presiones para la simulación con el flash reactivo está basada en pruebas previas de simulación con el flash no reactivo para encontrar condiciones propicias de equilibrio de fases.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

1. Se ha realizado un estudio fundamental de simulación en términos del proceso de reacción-separación para la hidrodesulfuración profunda de una mezcla idealizada de diesel conteniendo DBT, 4-MDBT, y 4,6-DMDBT.
2. Se desarrolló una herramienta computacional para la simulación de un flash reactivo en estado estacionario, involucrando reacciones no equimolares y cinéticas de reacción de mayor complejidad y distintas a las usadas convencionalmente (Taylor y Krishna [2000]).
3. La falta de información de las propiedades termodinámicas para los compuestos organosulfurados pesados (4-MDBT y 4,6-DMDBT) presentes en el diesel requirió de un análisis detallado de las técnicas de contribución de grupos para estimar dichas propiedades termodinámicas para realizar nuestras simulaciones. Como un resultado fundamental del trabajo; se evidenció una región de alta temperatura que favorece la eliminación de los organosulfurados pesados del diesel, sin embargo existe otra región límite de temperatura por encima de la cual los equilibrios líquido-vapor dominan el sistema y la eliminación de organosulfurados decrece. Se pudo observar que para cada mezcla reactiva existe una cantidad límite de catalizador necesaria para eliminar al organosulfurado; si estos compuestos no son eliminados por debajo de 700 K, la mezcla reactiva es llevada a una zona de proximidad a su punto crítico, lo cual complica enormemente el proceso de reacción-separación. De ésta manera, también se realizaron pruebas de punto crítico en los diferentes casos de simulación -usando el método de *Heidemann-Khalil* (Heidemann-Khalil [1980])- para la mezcla no reactiva, lo que nos llevó a considerar que existen puntos críticos en cada una de las mezclas. En todo caso, no se tiene evidencia alguna de la existencia de ambas fases en ésta región de alta temperatura.
4. El análisis de los resultados de simulación nos ha permitido establecer directrices en relación al comportamiento de los componentes presentes en este sistema reactivo. La simplicidad del flash-reactivo nos ha llevado a probar el efecto de distintos parámetros de operación y diseño del sistema como temperatura, presión, carga de catalizador, cinéticas de reacción química sobre la eliminación de compuestos organosulfurados. También hemos podido identificar condiciones óptimas de operación de una etapa de reacción-separación para la eliminación completa del azufre.

Como trabajo futuro se considera lo siguiente:

- Realizar una búsqueda sistemática de técnicas para una estimación confiable de propiedades termodinámicas, tales como simulación molecular entre otras.
- Es importante realizar un estudio riguroso teórico de puntos críticos en mezclas reactivas, específicamente para éste sistema.
- Llevar a cabo la representación gráfica de los resultados de simulación usando el concepto de elementos formulado por *Pérez Cisneros* (1997).
- Probar el flash reactivo –en la medida de lo posible- con distintos modelos termodinámicos y diferentes solventes que promuevan mejores condiciones de equilibrio de fases.

APÉNDICE

A.1 MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

Equation Chapter 1 Section 1

MÉTODO DE JOBACK (1984) DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

El método de *Joback* es uno de los primeros métodos que muestra una gran diversidad de propiedades a estimar a diferencia de los métodos de contribución de grupos que le preceden, ya que éstos son bastantes específicos y calculan menos propiedades haciéndolos menos prácticos en comparación con el método de *Joback*.

PROPIEDADES CRÍTICAS (T_c , P_c , V_c).

T_b/T_c es modelado como una función cuadrática de la suma de contribución de grupos. Se usaron 409 compuestos para la determinación de tales contribuciones.

Para la P_c , en el método de *Joback* se ha propuesto $(1/P_c)^{1/2}$ y se ha modelado como una función lineal de la suma de contribución de grupos. Se usaron 398 compuestos para la determinación de las contribuciones.

El volumen crítico fue modelado como una función lineal de la suma de contribución de grupos. Se usaron 310 compuestos para la determinación de las contribuciones.

Los modelos propuestos son los siguientes:

$$T_c = T_b \left[0.584 + 0.905 \sum n_j \Delta_j - \left(\sum n_j \Delta_j \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{1}{P_c} = 0.113 + 3.20 \times 10^{-3} n_j + \sum n_j \Delta_j \quad (\text{A.2})$$

$$V_c = 17.5 + \sum n_j \Delta_j \quad (\text{A.3})$$

Tabla 1. Comparación de las propiedades críticas para diferentes métodos de contribución de grupos.

		<i>Lydersen</i> *	<i>Ambrose</i> *	<i>Klincewicz</i> *	<i>Joback</i>
Media de los errores absolutos	T_c	8.1	4.3	7.5	4.8
	P_c	3.3	1.8	3.0	2.1
	V_c	10.0	8.5	8.9	7.5
Promedio del % absoluto de los errores	T_c	1.4	0.7	1.3	0.8
	P_c	8.9	4.6	7.8	5.2
	V_c	3.1	2.8	2.9	2.3

T_c en [K], P_c en [bar], V_c en [cc/mol].

* *Lydersen* (1955), *Ambrose* (1980), *Klincewicz* (1982)

Discusión de los resultados.

Temperatura crítica. El método de *Ambrose* arroja el menor error. Sin embargo, el método es algo más complicado. El método de *Joback* presenta sólo un poco más de error pero el método es más fácil de usar, le sigue en precisión el método de *Klincewicz* y el de *Lydersen*.

Presión crítica. El método de *Ambrose* arroja el menor error. Otra vez el método de *Joback* es ligeramente mayor que el error promedio, le sigue en precisión el método de *Klincewicz* y el de *Lydersen*.

Volumen crítico. El método de *Joback* da el menor error promedio de todos los métodos. El método de *Ambrose* y de *Klincewicz* dan errores de la misma magnitud, pero es preciso decir que estos métodos son más complicados.

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE GAS IDEAL

Entalpía estándar de formación $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$.

El método propuesto modela $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ como una función lineal de la suma de contribución de grupos.

El modelo propuesto es el siguiente:

$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} = 16.31 + \sum n_j \Delta_j \tag{A.4}$$

Se presenta en la tabla 2 una comparación entre entalpías de formación estimadas por los métodos propuestos. Se usaron 29 compuestos en la comparación.

Tabla 2. Comparación de la estimación de $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$. Error, kcal/mol*

	Benson *	Verma y Doraiswamy*	Anderson, Beyer y Franklin*	Watson*	Joback
Media	1.1	2.5	2.2	4.5	2.2
Desviación Estándar	1.3	3.2	2.5	6.5	2.2

*Error= Estimado-Literatura

Benson (1969), Verma-Doraiswamy (1965), Anderson-Beyer-Franklin, Watson

Discusión.

Podemos ver que el método de *Benson* da la menor media y desviación estándar. El método propuesto y el método de *Anderson-Beyer-Watson*, dan la siguiente menor media. El método propuesto sin embargo, tiene la menor desviación estándar. El método de *Verma y Doraiswamy* tiene el más grande error promedio de estos tres métodos, pero es substancialmente mejor que el método de *Watson*.

Energía libre de Gibbs de formación $\Delta G_{f,298}^{\circ}$.

En el método propuesto $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ es modelado como una función lineal de la suma de la contribución de grupos. Se usaron 328 compuestos en la determinación de la contribución de grupos definidas por este método. El modelo propuesto es el siguiente:

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = 12.87 + \sum n_j \Delta_j \quad (\text{A.5})$$

El promedio de los errores absolutos asociados con la reproducción de la energía libre de *Gibbs* de formación para los 328 compuestos fue de 2.0 kcal/mol. La desviación estándar de los errores fue de 4.37 kcal/mol. El porcentaje de los errores absolutos fue de 54.7%.

La tabla 3 muestra una comparación de $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ estimado por el método de *Joback* y por el método de *Van Krevelen* y *Chermin*. Se usaron 20 compuestos.

Tabla 3. Error*, kcal/mol

	<i>Van Krevelen y Chermin</i> ¹	<i>Joback</i>
Media	3.1	1.1
Desviación estándar	4.1	1.6

*Error = Estimado-Literatura

¹ *Van Krevelen-Chermin*

Discusión.

El método de *Joback* da una mucho menor media y desviación estándar que el método de *Van Krevelen* y *Chermin*. Sin embargo, la magnitud del error es aún grande lo suficiente como para hacer prohibitivos los cálculos precisos de una constante de equilibrio.

Capacidades caloríficas.

El método de *Joback* modela C_p° como una ecuación cúbica en función de la temperatura. Cada uno de los cuatro coeficientes fue modelado como una función lineal de la suma de contribución de grupos. Se usaron 288 compuestos para la determinación de contribución de grupos para esta propiedad.

El modelo propuesto es el siguiente:

$$C_p^{\circ} = \left(\sum n_j \Delta_{j,a} - 9.06 \right) + \left(\sum n_j \Delta_{j,b} + 5.0 \times 10^{-2} \right) T + \left(\sum n_j \Delta_{j,a} - 9.34 \times 10^{-5} \right) T^2 + \left(\sum n_j \Delta_{j,b} + 4.92 \times 10^{-8} \right) T^3 \quad (\text{A.6})$$

Hay datos disponibles para C_p° a nueve temperaturas. Estas temperaturas están dadas en un intervalo desde 298 hasta 1000 K. A cada una de estas nueve temperaturas la capacidad calorífica fue estimada como una función lineal de la suma de contribución de grupos y se obtuvieron las

contribuciones de grupos. Los nueve valores para cada contribución de grupo fueron sometidos a una regresión respecto al cubo de la temperatura.

La tabla 4 presenta una comparación entre el método propuesto y los otros métodos discutidos previamente. Se usaron 28 compuestos.

Tabla 4. Error porcentual*

	<i>Benson</i>	<i>Rihani-Doraiswamy</i> ¹	<i>Thin et. al.</i> ²	<i>Joback</i>
Media	1.1	3.2	1.1	1.4
Desviación estándar	1.6	4.6	1.6	2.0

*Error porcentual = (estimado-literatura)/literatura x 100

¹ Rihani-Doraiswamy, ² Thin et. al.

Discusión.

Los métodos de *Benson*, y *Thin et.al* dan la misma media. La desviación estándar fue la menor de todos los métodos presentados. El método de *Benson* da sólo discretos estimados, y el método de *Thin et.al.* sólo es aplicable para hidrocarburos. El método de *Joback* y de *Rihani-Doraiswamy* arrojan polinomios cúbicos en temperatura y son aplicables para una amplia variedad de compuestos. De estos dos métodos el de *Joback* es significativamente mejor.

PUNTOS DE EBULLICIÓN Y DE CONGELACIÓN

Los métodos para la estimación del punto normal de ebullición, T_b , son generalmente pobres. La mayoría envuelven técnicas de contribución de grupos las cuales son planeadas por series homólogas permitiendo no más de un solo grupo funcional.

Los métodos para la estimación del punto normal de congelación, T_f , son muy imprecisos. La estimación es complicada debido a la extrema dependencia de T_f en la estructura de la molécula.

El modelo propuesto para T_b es el siguiente:

$$T_b = 198.18 + \sum n_j \Delta_j \tag{A.7}$$

El promedio de los errores absolutos asociados con la reproducción de T_b para 438 usados fue de 12.91 K. La desviación estándar de los errores fue de 17.85 K. El promedio del % absoluto de errores fue de 3.6%. La tabla 5 muestra una comparación entre los puntos de ebullición estimados y valores de la literatura para compuestos seleccionados al azar (28 compuestos).

Tabla 5. Error en la estimación de T_b .

	Valores de la literatura T_b [K]	Error*, K Método de Joback
Media		15
Desviación estándar		16

*Error = Estimado-Literatura

Discusión.

La media y la desviación estándar de la muestra de compuestos es ligeramente más alta que la media y desviación estándar para los 438 compuestos usados en el análisis. En general el método da mejores resultados que aquellos mostrados en la tabla. La T_f fue modelado como una función lineal de la suma de contribuciones de grupo. Fueron usados 388 compuestos en la determinación de contribuciones de grupo.

Los errores de reproducción son largos. El promedio de los errores absolutos asociados con la reproducción de los puntos de congelación para los 388 compuestos fue de 22.6 K. La desviación estándar de los errores fue de 24.68 K. El promedio del % absoluto de errores fue de 11.2%.

La tabla 6 muestra una comparación entre el estimado de los puntos de congelación y valores de literatura para compuestos seleccionados al azar (27 compuestos).

Tabla 6. Error en la estimación de T_f .

	Valores de literatura T_f [K]	Error*, K Método de Joback
Media		35
Desviación Estándar		23

*Error = Estimado-Literatura

Discusión.

La media y la desviación estándar de la muestra de compuestos presentados en la tabla 6 son más altos que la media y la desviación estándar para el conjunto total de compuestos. Esto implica que en general el método da mejores resultado que aquellos indicados por la tabla.

ENTALPÍAS DE VAPORIZACIÓN Y DE FUSIÓN

Entalpía de vaporización ΔH_v .

El método de *Joback* modela ΔH_v como una función lineal de la suma de contribuciones de grupos. Se usaron 368 compuestos en la determinación de las contribuciones de grupos. El modelo propuesto es el siguiente:

$$\Delta H_{vb} = 3657 + \sum n_j \Delta_j \quad (A.8)$$

El promedio de los errores absolutos asociados con la reproducción de la entalpía de vaporización para los 368 compuestos fue de 305.5 cal/mol. La desviación estándar de los errores fue de 429 cal/mol. El promedio del porcentaje de los errores absolutos fue de 3.88%.

La tabla 7 muestra una comparación entre entalpías de vaporización estimadas por el método propuesto y las estimadas por los métodos discutidos previamente.

Tabla 7. Comparación entre estimados de entalpías de vaporización.

% de los errores absolutos por el método de:						
	Compuestos	<i>Reidel</i> ¹	<i>Chen</i> ²	<i>Vetere</i> ³	Compuestos	<i>Joback</i>
Hidrocarburos saturados	22	0.9	0.4	0.4	22	1.6
Hidrocarburos insaturados	8	1.4	1.2	1.2	14	2.9
Cicloparafinas y aromáticos	12	1.3	1.2	1.1	16	1.2
Alcoholes	7	4.0	4.0	3.8	20	2.6
Nitrógeno y Compuestos azufrados	10	1.7	1.7	1.9	10	2.3
Compuestos halogenados	10	1.6	1.5	1.5	12	2.2

¹Reidel (1954), ²Chen (1965), ³Vetere (1973)

Discusión.

La tabla 7 muestra que el método propuesto da los más grandes errores porcentuales para la mayoría de las clases de compuestos. Si se conocen valores precisos de T_c , P_c y de T_b , uno no debería usar el método propuesto. Sin embargo, si estos métodos contienen posibles grandes errores ó deben ser estimados, es probable que el método propuesto sea el más simple, obteniendo ΔH_v de un método de contribución de grupos, y de precisión comparable. Igual que el punto normal de congelación, la entalpía de fusión es muy dependiente de la estructura molecular. La estimación de ΔH_m es entonces muy difícil.

El método propuesto modela ΔH_m como una función lineal de la suma de contribuciones de grupos. El modelo usado es el siguiente:

$$\Delta H_m = -211 + \sum n_j \Delta_j \quad (\text{A.9})$$

Sólo se usaron 155 compuestos en la determinación de las contribuciones de grupos mostrados en tablas. Los errores de reproducción son grandes. El promedio de los errores absolutos asociados con la reproducción de la entalpía de fusión para los 155 compuestos fue de 485.2 cal/mol. La desviación estándar de los errores fue de 661.4 cal/mol. El promedio del porcentaje absoluto de los errores fue de 38.7%.

VISCOSIDAD LÍQUIDA

La viscosidad líquida es muy difícil de estimar. Es deseable modelar la viscosidad como una función de la temperatura. Para lograr esto, la mayoría de los modelos toman ventaja de la cercana relación lineal entre $\ln(\eta_L)$ y $1/T$ a bajas temperaturas. Esta

relación así como las relaciones usadas en los métodos a discutir son enteramente empíricos.

El método propuesto (*Joback*) modela $\ln(\eta_L/PM)$ como una función lineal de $1/T$. La pendiente y el intercepto fueron entonces determinados por contribuciones de grupos. El modelo usado es el siguiente:

$$\ln\left(\frac{\eta}{PM}\right) = \frac{\left[\sum n_j \Delta_{j,a} - 597.82\right]}{T} + \left(\sum n_j \Delta_{j,b} - 4.294\right) \quad (\text{A.10})$$

Se usaron 119 compuestos en la determinación de contribuciones de grupos que se muestran en tablas. No hubieron datos disponibles de la viscosidad del nitrógeno ó compuestos que contienen azufre.

MÉTODO DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS DE MARRERO Y GANI (2001)

INTRODUCCIÓN.

La base para el diseño y simulación de muchas unidades de procesos químicos, son un conjunto de propiedades físicas y termodinámicas de compuestos en un proceso que conlleve alguna forma de transformación, aunque no siempre es posible encontrar valores experimentales de propiedades para los compuestos de interés en la literatura. Como no es práctico medir éstas propiedades debido a sus elevados requerimientos, los métodos de estimación son empleados generalmente en estas y otras situaciones similares.

DESARROLLO DEL NUEVO MÉTODO

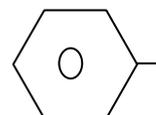
En el nuevo método propuesto por *Marrero y Gani* (2001), la estructura molecular de un compuesto es considerada como una colección de tres tipos de grupos. Los grupos de primer orden tienen la intención de describir una amplia variedad de compuestos orgánicos, mientras que el rol de los grupos de segundo y tercer orden es proveer una información más estructural acerca de fragmentos moleculares de compuestos cuya descripción es insuficiente a través de los grupos de primer orden. Entonces, la estimación es llevada a cabo en tres niveles sucesivos, donde el primer nivel provee una aproximación inicial que es mejorada en el segundo nivel, y un refinamiento posterior (si fuera necesario) en el tercer nivel. El objetivo fundamental de este esquema multinivel de estimación es mejorar en precisión, confiabilidad y el espectro de aplicación para un importante número de propiedades de componentes puros.

GRUPOS DE PRIMER ORDEN

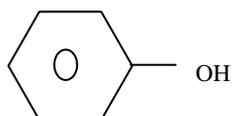
Para la identificación de los grupos de primer orden, nosotros asumimos el siguiente criterio:

- 1) Este grupo representa una gran variedad de clases químicas como:

Hidrocarburos aromáticos. Derivados de sustitución del benceno

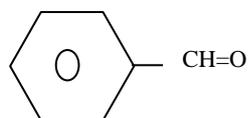


Fenoles.



Cetonas. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ 2-butanona

Aldehídos.



Benzaldehído

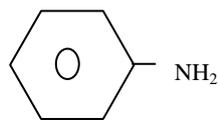
Ácidos. R-CO-OH

Ésteres. R-CO-OR

Éteres. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ dietil-éter

Aminas. $\text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}, \text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$

Anilinas.



anilina

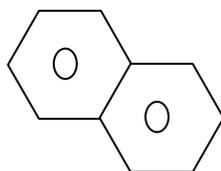
Y otros más.

2) Cada grupo deberá ser tan pequeño como sea posible, porque grupos muy grandes no son deseables. Aunque la definición de grupos excesivamente pequeños puede afectar adversamente el desarrollo del método.

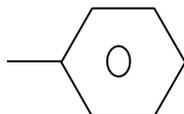
Ej. La descripción de ésteres no da buenos resultados si sólo usamos el grupo COO , sino que también pueden ser representados por los grupos CH_3COO , CH_2COO , CHCOO , y CCOO .

3) Se provee de una detallada representación de compuestos aromáticos de primer orden en un primer nivel de estimación. Existe un conjunto de grupos de primer orden de la forma aC-R , tales como aC-CO ó aC-COO para describir un amplio número de diferentes sustituyentes de aromáticos. Además se presentan otros grupos específicos tales como a-N y a-CH para representar piridinas y otros aromáticos conteniendo hidrógeno así como carbonos de aromáticos sin sustitución.

Además, tres diferentes correcciones de la forma aC han sido definidas para diferenciar entre: (a) átomos de carbono compartidos por diferentes anillos aromáticos unidos en el mismo sistema, por ejemplo el naftaleno



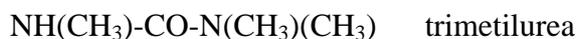
- (b) Átomos de carbono compartidos por tanto anillos aromáticos y anillos no aromáticos unidos en el mismo sistema, por ejemplo el indano.
- (c) Cualquier otro sustituyente en un carbón aromático que no caiga en las categorías de arriba, por ejemplo el bifenilo.



4) El conjunto de grupos de primer orden deberá permitir la distinción entre grupos ocurriendo en estructuras cíclicas y acíclicas. Para esto, se logran mucho mejores resultados de estimación para estructuras tanto cíclicas como acíclicas, grupos con anillos separados y grupos sin anillos.

5) Los grupos de primer orden deberán describir la molécula entera. En otras palabras, no deberán haber fragmentos de una molécula dada que no sea representada por grupos de primero orden, también deberá requerirse que ningún átomo de la molécula pueda ser incluido en más de un grupo, lo cual implica que a ningún grupo se le permitirá sobreponerse a cualquier otro grupo de primer orden.

Por ejemplo, la trimetilurea deberá ser representada por (1) NHCON y (3) CH₃, usar los grupos CH₃NH ó CH₃N sería equivocado debido a que los átomos de nitrógeno serían cubiertos más de una vez.



GRUPOS DE SEGUNDO ORDEN

El siguiente criterio ha sido considerado para la identificación de grupos de segundo orden:

1) En el segundo nivel de aproximación, pueden haber compuestos que no necesiten ningún grupo de segundo orden.

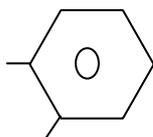
2) Contrario al caso de los grupos de primer orden, la molécula entera no necesita ser descrita con grupos de segundo orden. Los grupos de segundo orden tienen la intención de describir sólo fragmentos moleculares que no pudieron ser adecuadamente descritos por grupos de primer orden, y entonces arrojan un pobre estimado en el primer nivel.

Por ejemplo, grupos como HO-CH_n-COO, CH_m(NH_n)-COOH son definidos para proveer una mejor descripción de lactatos y aminoácidos, cuyos estimados con los grupos de primer orden son muy pobres. Otros grupos que no son completamente descritos por el primer nivel, son los sustituyentes alicíclicos tales como CH_{cyc}-OH, CH_{cyc}-NH₂, CH_{cyc}-COO, CH_{cyc}-COOH ó CH_{cyc}-SH.

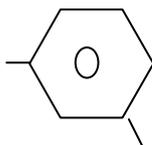
3) El conjunto de grupos de segundo orden deberá permitir la diferenciación entre isómeros. De acuerdo con esto, se proveen grupos específicos con éste objetivo en mente. Estos grupos permiten la

distinción de isómeros no sólo en alquenos y otras estructuras de cadena abierta, sino también en compuestos aromáticos para los cuales, grupos especiales tales como:

AROMRINGS s1s2



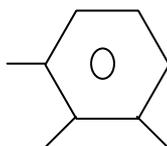
AROMRINGS s1s3



AROMRINGS s1s4



AROMRINGS s1s2s3



AROMRINGS s1s2s4



4) La contribución de cualquier grupo de primer orden deberá ser independiente de la molécula en la cual el grupo ocurre. Nosotros definimos el “peso” de un grupo como la suma de pesos atómicos de los átomos envueltos en tal grupo. Se asume que grupos pesados contienen mayor información acerca de la estructura molecular que los grupos más ligeros.

Por ejemplo

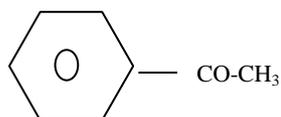
$(\text{CH}_3) (\text{CH}_3) (\text{CH}_3)\text{-C-CO-CH}_3$ 3,3 dimetil-2-butanona

descripción correcta: (1) CH_3CO , (3) CH_3 (1) C

descripción incorrecta: (1) CCO (4) CH₃

Excepciones:

Una es el caso de los sustituyentes aromáticos para los cuales grupos de la forma aC-R deben ser usados, por ejemplo el caso de la acetofenona:



Descripción correcta: (1) AC-CO (5) ACH (1) CH₃

Descripción incorrecta: (1) CH₃CO (1) AC (5) ACH

La otra excepción ocurre para ureas y amidas, para los cuales, se proveen grupos funcionales específicos:

Por ejemplo, el caso de 1-3 dimetilurea



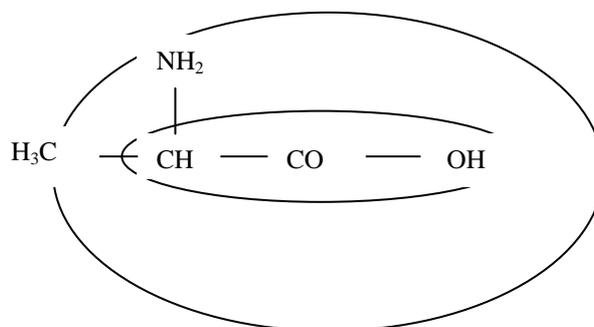
Descripción correcta: (1) NHCONH (2) CH₃

Descripción incorrecta (1) CONHCH₃ (1) CH₃

Sin embargo el grupo específico amida es ligeramente más pesado que el grupo urea.

5) Se permite que los grupos de segundo orden se sobrepongan unos con otros. Esto es, un átomo específico de la molécula puede ser incluido en más de un grupo, contrariamente al caso de los grupos de primer orden. Es necesario sin embargo, prevenir la situación en la cual, un grupo se sobrepone completamente a otro grupo, dado que podría conducir a una descripción redundante del mismo fragmento molecular.

Por ejemplo, en el caso de la L-alanina hay una superposición completa dado que el grupo CHm(NHn)-COOH contiene el grupo CHm-COOH



Obviamente, ésta situación no deberá ser permitida y consecuentemente la regla principal para la asignación de grupos de segundo orden, es que, si un grupo cubre completamente a otro grupo, el primero debe ser escogido sobre el segundo.

Por ejemplo, para el 2-amino-1-butanol $\text{HO-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ el único grupo de segundo orden es CHm(OH)CHn(-) el grupo CHOH no está permitido en éste caso.

GRUPOS DE TERCER ORDEN

Los criterios usados para la identificación de los grupos de tercer orden son análogos a aquellos usados para los de segundo orden excepto por los tipos de compuestos que son representados por la estimación de tercer orden. Éste grupo permite una detallada representación de sistemas de anillos aromáticos fusionados, y de anillos no aromáticos fusionados, además de sistemas de anillos no fusionados unidos por cadenas en las cuales pueden ocurrir diferentes grupos funcionales.

EL MODELO PROPUESTO

El modelo de estimación de propiedades tiene la forma de la siguiente ecuación:

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j + z \sum_k O_k E_k \quad (\text{A.11})$$

donde C_i , D_j y E_k representan las contribuciones de cada grupo de orden n .

N_i , M_j , O_k son las veces que ocurre la contribución de cada grupo de orden n .

El lado izquierdo de ésta ecuación es una función $f(x)$ de la propiedad objetivo X . La selección de ésta función ha sido basada en el siguiente criterio:

- 1) la función debe de lograr aditividad en las contribuciones C_i , D_j y E_k .
- 2) Debe exhibir el mejor ajuste posible de los datos experimentales.
- 3) Deberá proveer una buena capacidad de extrapolación y entonces, un amplio espectro de aplicabilidad.
- 4)

Los símbolos T_{m1i} , T_{b1i} , T_{c1i} , P_{c1i} , V_{c1i} , G_{f1i} , H_{f1i} , H_{v1i} , H_{fus1i} representan las contribuciones (C_i) de los grupos de primer orden para las propiedades correspondientes. Similarmente, T_{m2i} , T_{b2i} , T_{c2i} , P_{c2i} , V_{c2i} , G_{f2i} , H_{f2i} , H_{v2i} , H_{fus2i} y T_{m3i} , T_{b3i} , T_{c3i} , P_{c3i} , V_{c3i} , G_{f3i} , H_{f3i} , H_{v3i} , H_{fus3i} representan las contribuciones (D_j) y (E_k) de grupos de segundo y tercer orden, respectivamente. T_{m0} , T_{b0} , T_{c0} , P_{c0} , V_{c0} , G_{f0} , H_{f0} , H_{v0} , H_{fus0} son parámetros adicionales ajustables de los modelos de estimación ó constantes universales.

La determinación de los parámetros ajustables de los modelos, esto es, las contribuciones C_i , D_j , y E_k , han sido divididos en un procedimiento de regresión de tres pasos:

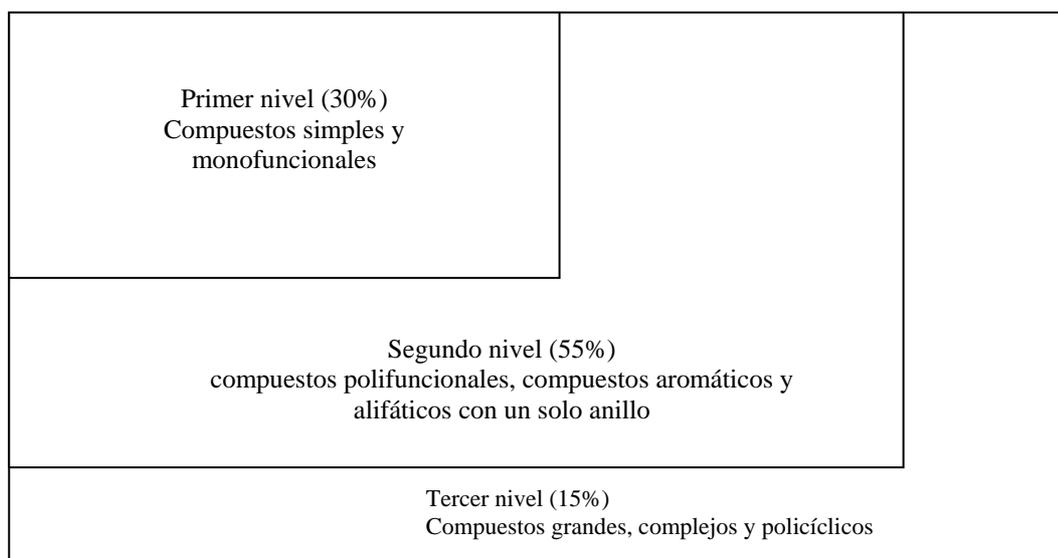
- 1) Una regresión es llevada a cabo para determinar las contribuciones (C_i) de los grupos de primer orden y las constantes universales de los modelos, mientras que w y z son fijados en cero. Esto es, la ecuación es truncada en un solo término lo que nos permite realizar una regresión del tipo de mínimos cuadrados para conocer los parámetros ajustables y el valor de la contribución para una propiedad determinada para un grupo de átomos definido dado que se supone que conocemos los valores experimentales de la propiedad y el número de ocurrencias para el grupo definido al que pertenece el compuesto.
- 2) Entonces, w es fijado en la unidad, z es fijado en cero y se lleva a cabo otra regresión usando C_i y las constantes universales calculadas en el paso previo para determinar las contribuciones (D_j) de los grupos de segundo orden.
- 3) Finalmente, tanto w y z son asignados a la unidad y usando las constantes universales de los modelos (C_i y D_j obtenidos como resultados de los pasos previos), las contribuciones (E_k) de los grupos de tercer orden, son determinadas.

Este esquema de regresión asegura la independencia entre contribuciones de primer, segundo y tercer orden. Las contribuciones de los niveles altos actúan como correcciones de las aproximaciones de los niveles más bajos.

Los datos experimentales usados en la regresión han sido obtenidos de una base de datos de valores de propiedades desarrollados en CAPEC-DTU a través de una búsqueda sistemática de diversas fuentes de datos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La idea clave detrás de este nuevo método es considerar que un primer nivel de aproximación es suficiente para estimar satisfactoriamente los valores de propiedades de compuestos relativamente simples, mientras que para propiedades de compuestos más complejos, se necesitan compuestos adicionales para obtener estimaciones más precisas. Esta aproximación multinivel es ilustrada en la siguiente figura, en la cual cada región simboliza un tipo específico de compuesto. La primera región contiene compuestos simples y monofuncionales, los cuales son representados usando sólo grupos de primer orden. La segunda región incluye compuestos aromáticos y alicíclicos con sólo un anillo así como un considerable número de compuestos alicíclicos polifuncionales, los cuales son descritos a través de sólo grupos de primero y segundo orden. Compuestos largos, complejos y heterocíclicos, los cuales necesitan grupos de tercer orden para ser satisfactoriamente representados, son incluidos en la tercera región. Los valores porcentuales dados por la figura para cada región relacionan el número de compuestos usados en la elaboración de éste método para la correspondiente región.



CONCLUSIONES

Comparado con otros métodos de estimación corrientemente usados, el método propuesto exhibe una mejorada precisión y un considerablemente más amplio rango de aplicabilidad para tratar con compuestos químicos, bioquímicos y relacionados con el medio ambiente. La principal diferencia entre aquéllos métodos y éste, es el tamaño de los compuestos que se están usando. Éstos resultados indican que es mejor tener un conjunto de pequeños grupos de segundo orden para las moléculas pequeñas y complejas y un conjunto grande de grupos de tercer orden para los compuestos grandes y polifuncionales.

B. LA ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG ROBINSON

Equation Section 2

La formulación de ésta ecuación está basada en la modificación al término correspondiente a la presión atractiva de la ecuación semiempírica de *Van der Waals*. En el estudio de *Peng y Robinson* (1976) es evidente como ésta aportación mejora significativamente la predicción de presiones de vapor para sustancias puras y relaciones de equilibrio K_i para mezclas.

A diferencia de las ecuaciones de estado que usan varias constantes como la de *Benedict-Webb-Rubin*, que requieren el uso de procedimientos de iteración para resolverse en función de alguna propiedad mientras que las ecuaciones más simples como la de *Soave-Redlich-Kwong* (SRK) y *Peng-Robinson* (PR) pueden ser reducidas a ecuaciones cúbicas y las raíces pueden ser resueltas analíticamente.

Peng y Robinson en 1976 introdujeron una nueva ecuación de estado con dos constantes. Algunas de sus más importantes características son:

- Es una ecuación relativamente sencilla que representa razonables intervalos de tiempo para los cálculos computacionales.
- Los parámetros son expresados en función de T_c , P_c , y ω .
- El modelo presenta un buen desempeño en la vecindad del punto crítico.
- Las reglas de mezclado no emplean más de un parámetro de interacción binaria κ_{ij} .

La ecuación tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$$

$$= \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (\text{B.1})$$

en su forma estándar:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (\text{B.2})$$

Parámetros:

$$a = 0.45724R^2T_c^2 / P_c \quad (\text{B.3})$$

$$b = .07780RT_c / P_c \quad (\text{B.4})$$

$$\alpha = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (\text{B.5})$$

$$A = a\alpha P / R^2 T^2 = 0.45724\alpha P_r / T_r^2 \quad (\text{B.6})$$

$$B = bP / RT = 0.07780P_r / T_r \quad (\text{B.7})$$

Forma polinomial:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (\text{B.8})$$

Para mezclas multicomponentes (reglas de mezclado):

$$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (\text{B.9})$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (\text{B.10})$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - \kappa_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (\text{B.11})$$

$$A = \sum \sum y_i y_j A_{ij} \quad (\text{B.12})$$

$$B = \sum y_i B_i \quad (\text{B.13})$$

$$A_{ij} = (1 - \kappa_{ij}) (A_i A_j)^{0.5} \quad (\text{B.14})$$

$$\kappa_{ij} = 0 \quad (\text{B.15})$$

Valores de κ_{ij} * para la mezcla DBT, C₁₆H₃₄, H₂, BPH, CHB, H₂S:

	DBT	C₁₆H₃₄	H₂	BPH	H₂S	CHB
DBT	0.0	0.003986	0.0	0.0003524	0.045	0.0
C₁₆H₃₄	0.0003986	0.0	0.2921	0.005571	0.045	0.0
H₂	0.0	0.2921	0.0	0.0	0.75	0.0
BPH	0.0003524	0.005571	0.0	0.0	0.045	0.0
H₂S	0.045	0.045	0.75	0.045	0.0	0.0
CHB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

* Fuente: HYSYS fluid package v1.1.6

C. ANÁLISIS CINÉTICO

Equation Section 3

Dentro de las cinéticas que usaremos para los cálculos a efectuar tenemos dos para el DBT, las cinéticas de *Broderick-Gates* y de *Vanrysselberghe-Froment*. Asimismo tenemos la cinética de *Vanrysselberghe-Le Gall-Froment* para la HDS del 4-MDBT y del 4,6-DMDBT.

A continuación se presentan los aspectos más relevantes de los análisis cinéticos, así como las cinéticas de reacción que se han usado en los cálculos de simulación.

HDS del DBT.

Cinética de Broderick-Gates [*Broderick-Gates (1981)*].

Una de los primeros estudios de la cinética de reacción para la HDS del DBT es el trabajo hecho por éstos autores.

Catalizador: catalizador sulfurado $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Reactor: microrreactor de flujo en lecho empacado

Solvente: hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)

Temperatura de reacción: 548-598 K

Presión de reacción: 1.8×10^7 Pa = 177.642 atm

Procedimiento experimental.

Se ha usado un microrreactor de flujo de lecho empacado de alta presión modificado para permitir la saturación de la mezcla con H_2S . Se prepara y se carga en el autoclave la solución de reactivo conteniendo DBT y BPH en el solvente (n-hexadecano). Después de que la solución ha sido purgada con la mezcla gaseosa, el reactivo es mezclado y saturado con hidrógeno ó con hidrógeno más H_2S a ciertas presiones parciales predeterminadas. Inmediatamente después de sulfurar el catalizador, el reactor es enfriado y comienza el flujo de la mezcla reactiva. La presión es mantenida en cierto valor para asegurarnos que no se forme gas en el reactor. Posteriormente el reactor es operado con conversiones diferenciales de DBT para proveernos de datos de velocidad de reacción.

Condiciones experimentales.

Una pequeña cantidad de catalizador del orden 10^4 - 10^5 es mezclado con un inerte (Alundum). El catalizador es presulfurado en el reactor a presión atmosférica y 673 K. La mezcla reactiva es saturada con hidrógeno y H_2S a las presiones predeterminadas por unos 15 minutos. Los cálculos que se tienen de concentración de hidrógeno y H_2S en el reactor por solubilidad a bajas presiones, son extrapolados a las presiones de operación del reactor. Las concentraciones de los reactivos usados para correlacionar la velocidad de reacción fueron calculadas en el líquido a la temperatura y presión del reactor. Las presiones parciales de hidrógeno fueron variadas de 3.4×10^6 a 1.6×10^7 Pa (0.076 - 0.30 kgmol/m^3), las concentraciones de DBT fueron variadas de 0.008 a 0.13 kgmol/m^3 y se investigaron 3 concentraciones de BPH (0.0 , 0.016 y 0.08 kgmol/m^3), la temperatura controlada a 548, 573 y 598 K para cada combinación de reactivos y productos bajo estudio. A través de cada corrida, la velocidad de reacción fue repetidamente monitoreada bajo las condiciones estándar de 573 K, 9.7×10^6 Pa de presión parcial de hidrógeno (0.19 kgmol/m^3), 0.032 kgmol/m^3 , 1.6×10^4 Pa de presión parcial de H_2S (0.02 kgmol/m^3).

Experimentos preliminares sin una alimentación de H_2S arrojan valores de velocidad de reacción que fluctúan y disminuyen, comportamiento que se muestra irreproducible a lo largo de las corridas. La adición de al menos 0.02 kmol/m^3 de H_2S de solución de reactivo fue necesaria para estabilizar el catalizador.

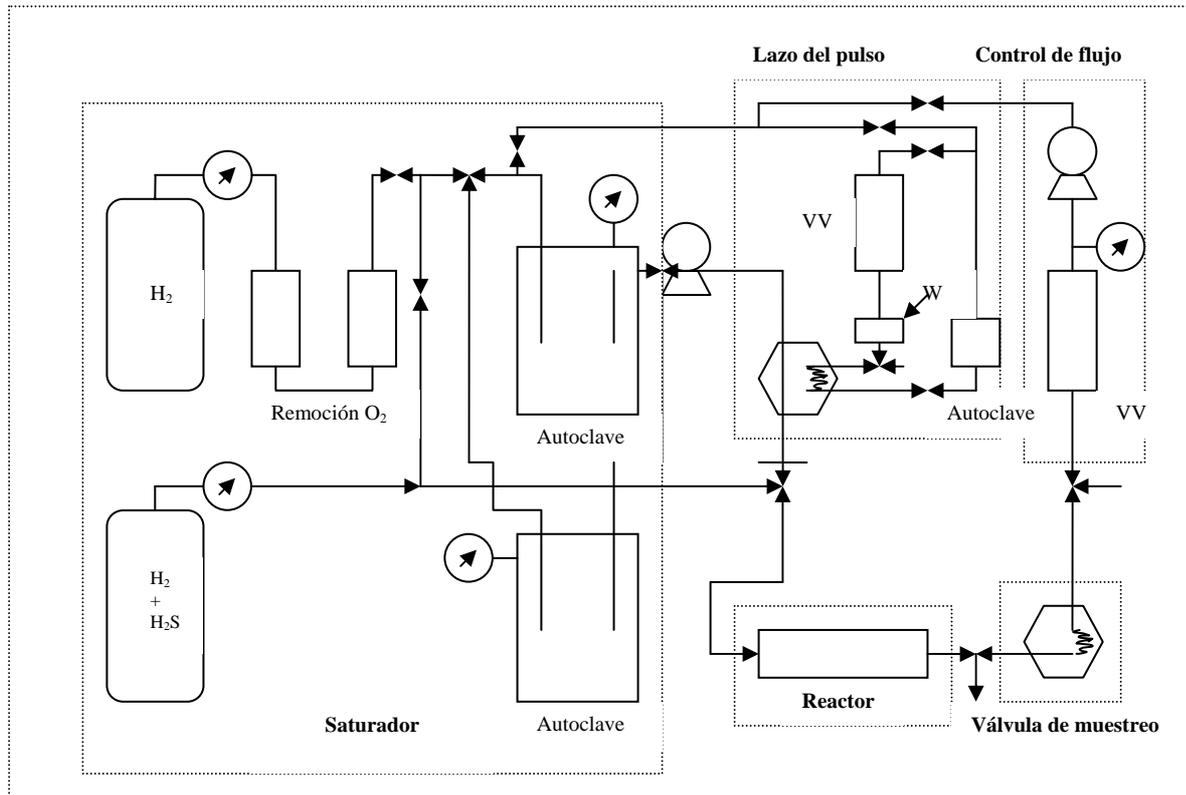


Figura C.1 Diagrama de flujo del sistema del microrreactor (Eliezer et.al. 1977)

Descripción del sistema.

El reactor opera con partículas sólidas de catalizador y reactivo en fase líquida (incluyendo hidrógeno disuelto y posiblemente H_2S disuelto). El sistema normalmente opera en estado estacionario, sin embargo, alternativamente los reactivos pueden ser introducidos en pulsos. El objeto del diseño es permitir el contacto de la corriente líquida de hidrocarburos que contiene H_2 disuelto, con una pequeña cantidad de catalizador sólido en un reactor isotérmico teniendo un patrón de flujo simple y bien caracterizado.

El reactor.

El reactor es un niple con sujetadores de alta presión que sujetan discos de acero inoxidable en los límites para contener las partículas del catalizador. El lecho del catalizador tiene un diámetro de 0.032 cm , una longitud de 3.8 cm , y un volumen de 0.31 cm^3 .

Sulfuración in situ del catalizador.

Para lograr una actividad reproducible del catalizador sulfurado, es importante evitar que el catalizador activado tenga contacto con aire (*de Beer* 1975). Se usan dos válvulas de tres vías, a la entrada y a la salida del reactor: 1) un patrón de flujo permite pasar al líquido de la alimentación bombeada a través del reactor y recolectarse en un volumen vacío al final del sistema 2) Se permite que una mezcla de H₂S-H₂ (para la sulfuración del catalizador) ó helio (para purgar el lecho del catalizador antes de la sulfuración) pasar a través del reactor y del respiradero como podemos ver en la figura A.1 .

Contactor gas-líquido.

El propósito del aparato de contacto gas-líquido es saturar la alimentación de hidrocarburos con H₂. El H₂ fluye hacia un autoclave con mezclador que contiene hidrocarburos en fase líquida.

Bomba de alimentación.

La alimentación saturada proveniente del autoclave es filtrada y suministrada a una bomba de alta presión. La bomba mantiene la velocidad de flujo deseado en el intervalo de 0.5-600 cm³/hr contra presiones arriba de 420 atm.

Red de formación de pulsos.

Se diseñó un aparato contactor de gas-líquido de 25 cm³ para la formación de una reserva de acarreador con reactivos a ser saturados con H₂. El aparato es un cilindro que tiene un diámetro interior y una altura de 3.2 cm. El volumen vacío (VV en la figura) contiene H₂ a una presión excediendo la presión de saturación, y el líquido es introducido en el lazo del pulso de la muestra por medio de la alta presión del cilindro con H₂. Después el pulso es interceptado por la corriente fluyendo estacionariamente del acarreador desde la bomba de alimentación y se introduce en el reactor. Una mirilla de cristal (W) permite al operador determinar cuando el pulso del lazo está lleno.

Sistema de control de flujo.

La alimentación de la bomba se mantiene dentro de la velocidad de flujo deseada contra cualquier presión arriba de 420 atm, pero ordinariamente los reguladores no proveen suficiente control a éstas condiciones. Por lo tanto, una segunda bomba está incluida en el sistema para proveer la necesaria compensación en la presión. La bomba es conectada en un volumen vacío (VV) para ser presurizado con H₂ por medio de la bomba.

A partir de datos de conversión diferencial las ecuaciones cinéticas son:

- Para la hidrogenólisis:

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{k' K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^2 \left(1 + K_{H_2} C_{H_2}\right)} \tag{C.1}$$

Los parámetros de la ecuación son:

$$k' = 7.87 \times 10^5 \exp(-1.26 \times 10^8 / RT) \text{ kgmol}/(\text{kgcat} \cdot \text{seg}) \quad (\text{C.2})$$

$$K_{DBT} = 1.8 \times 10^{-1} \exp(1.9 \times 10^7 / RT) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.3})$$

$$K_{H_2} = 4.0 \times 10^3 \exp(-3.5 \times 10^7 / RT) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.4})$$

$$K_{H_2S} = 7.0 \times 10^{-1} \exp(2.2 \times 10^7 / RT) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.5})$$

T es en K y R en J/kgmol*K

- Para la hidrogenación:

$$r_{\text{hidrogenación}} = \frac{k' K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} \quad (\text{C.6})$$

Con los siguientes parámetros:

$$k' K_{H_2} = 4.22 \times 10^4 \exp(-1.16 \times 10^8 / RT) \text{ kgmol}/(\text{kgcat} \cdot \text{seg}) \quad (\text{C.7})$$

$$K_{DBT} = 2.0 \exp(6.0 \times 10^6 / RT) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.8})$$

T es en K y R en J/kgmol*K

Cinética de Vanrysselberghe-Froment [Vanrysselberghe-Froment (1996)].

Catalizador: catalizador sulfurado CoMo/Al₂O₃

Reactor: reactor multifásico Robinson-Mahoney (CSTR)

Solvente: Parapur (5.23 %-peso n-decano, 48.42 %-peso n-undecano, 33.64 %-peso n-dodecano, 12.52 %-peso n-tridecano, 0.19 %-peso n-tetradecano)

Temperatura de reacción: 513-573 K

Presión de reacción: 50-80 bar

Procedimiento experimental.

El hidrocarburo líquido es alimentado en el reactor con una bomba de alta presión. Los gases y la alimentación líquida son precalentados y mezclados antes de entrar al reactor. A su vez la sección del efluente es también calentada para evitar condensación. La reacción es llevada a cabo en un reactor multifásico *Robinson-Mahoney* (ver figura A.2), se considera que el reactor tiene un mezclado perfecto. El efluente del reactor consiste en fases líquido y gas a alta temperatura y presión. Ambas fases son separadas

por medio de un ciclón. El líquido es recolectado en un contenedor. La corriente de productos gaseosos entra a un eliminador de neblina para recuperar las gotas de líquido que son adicionadas a la fase líquida ya recuperada. El ciclón, el contenedor de líquido y el rompe-niebla son mantenidos a la misma presión y temperatura del reactor para evitar cambios de composición en ambas fases. Se condensan las fracciones pesadas de líquido es enfriado y flasheado a condiciones ambientales. Los gases ligeros, disueltos en la fase líquida, son desorbidos parcialmente y recolectados.

Descripción del reactor multifásico Robinson-Mahoney.

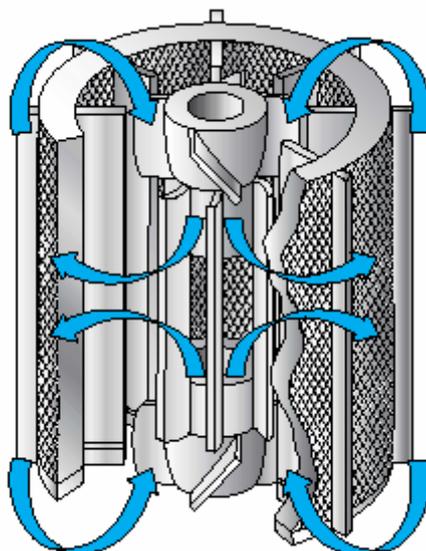


Figura C.2 Reactor multifásico Robinson-Mahoney (autoclave engineers division of snap-tite inc.)

Descripción: La canasta fija anular de catalizador tiene baffles por dentro y por fuera para controlar los vórtices. El eje rotatorio está equipado con dos impulsores que mueven fluido del centro del anulo hacia arriba y hacia abajo además de de hacia fuera del lecho de catalizador. El diseño libre de gradientes y con capacidad de circulación de larga duración par múltiples fases ha hecho a éste tipo de reactor el más ampliamente usado para realizar investigaciones de catalizadores heterogéneos con líquidos.

Reactivos: Líquido/Sólido, Gas/Líquido/Sólido, Vapor/Líquido/Sólido.

Reacciones típicas: Licuefacción, hidrotratamiento, prueba de catalizadores.

Presión máxima de operación: 372-400 bar.

Temperatura máxima de operación: 343°C.

Velocidad máxima de agitación: 1000-5000 RPM.

Condiciones experimentales.

Los experimentos fueron llevados a cabo usando una solución de 2 % peso de DBT (0.35 % de azufre) disuelto en PARAPUR. El PARAPUR es una mezcla parafínica que contiene 5.23 % peso de n-decano, 48.42 % peso de n-undecano, 33.64 % peso de n-dodecano, 12.52 % peso de n-tridecano y 0.19 % peso de n-tetradecano. Los experimentos fueron llevados a cabo a presiones totales entre 50-80 bar y a temperaturas entre 513 y 573 K. La velocidad de flujo molar F°_{DBT} fue variada de entre 1.74×10^{-6} y 4.04×10^{-6} kmol/hr y la relación molar entre hidrógeno e hidrocarburos H_2/HC , entre 1.1 y 4.1. El número total de experimentos fue de 98.

Después de sulfurar y estabilizar el catalizador con la mezcla líquida a 533 K, $P_T=50$ bar, $F^{\circ}_{DBT}=1.97 \times 10^{-6}$ kmol/hr, $H_2/HC=4.1$. A las condiciones mencionadas no ocurre desactivación del catalizador ni hidrocracking.

Ecuaciones cinéticas

- Hidrogenólisis:

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3} \quad (C.9)$$

Parámetros:

$$k_{DBT,\sigma} = 2.44336 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{122770}{RT}\right) \quad \text{kgmol/kgcat}\cdot\text{hr} \quad (C.10)$$

$$K_{DBT,\sigma} = 75.6868 \quad \text{m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.11)$$

$$K_{H_2,\sigma} = 3.36312 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113232}{RT}\right) \quad \text{m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.12)$$

$$K_{BPH,\sigma} = 3.84984 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{48214}{RT}\right) \quad \text{m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.13)$$

$$K_{H_2S,\sigma} = 1.47118 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{105670}{RT}\right) \quad \text{m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.14)$$

- Para hidrogenación:

$$r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} K_{DBT,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH} C_{BPH}\right)^3} \quad (C.15)$$

Parámetros

$$k_{DBT,\tau} = 2.86757 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{186190}{RT}\right) \text{ kgmol/kgcat}\cdot\text{hr} \quad (\text{C.16})$$

$$K_{DBT,\tau} = 2.50395 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{76840}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.17})$$

$$K_{H_2,\tau} = 1.40255 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{142693}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.18})$$

$$K_{BPH,\tau} = 4.96685 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{37899}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.19})$$

HDS DEL 4-MDBT

Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment [Vanrysselberghe-Le Gall-Froment(1998)].

Procedimiento experimental.

Los detalles del procedimiento experimental son idénticos al del DBT con la cinética de *Froment et.al.*

Condiciones experimentales.

Los experimentos fueron llevados a cabo con una solución conteniendo 2 % peso de DBT y 0.27 % peso de 4-MDBT en PARAPUR, bajo las siguientes condiciones de operación: temperaturas, 533-593 K; presión total, 80 bar; H₂/HC=1.4-4.2. La velocidad de flujo molar F^o_{4-MDBT} entre 2.13x10⁻⁷ y 4.86x10⁻⁷ kmol/hr. El número total de experimentos realizados fue de 12.

Catalizador: catalizador sulfurado CoMo/Al₂O₃

Reactor: reactor multifásico *Robinson-Mahoney* (CSTR)

Solvente: Parapur (5.23 %-peso n-decano, 48.42 %-peso n-undecano, 33.64 %-peso n-dodecano, 12.52 %-peso n-tridecano, 0.19 %-peso n-tetradecano)

Temperatura de reacción: 533-593 K

Presión de reacción: 80 bar

Expresiones cinéticas.

Para hidrogenólisis:

$$r_{4-MDBT,\sigma} = \frac{k_{4-MDBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} K_{4-MDBT,\sigma} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,\sigma} C_{4-MDBT} + K_{3-MeBPH,\sigma} C_{3-MeBPH}\right)^3} \quad (\text{C.20})$$

Parámetros:

$$k_{4-MDBT,\sigma} = 1.31506 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{133302}{RT}\right) \text{ kmol/kgcat}\cdot\text{hr} \quad (\text{C.21})$$

$$K_{4-MDBT,\sigma} = 23.4677 \text{ m}^3/\text{kgmol} \quad (\text{C.22})$$

$$K_{H_2,\sigma} = 3.36312 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113232}{RT}\right) \text{ m}^3/\text{kgmol} \quad (\text{C.23})$$

$$K_{BPH,\sigma} = 3.84984 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{48214}{RT}\right) \text{ m}^3/\text{kgmol} \quad (\text{C.24})$$

$$K_{H_2S,\sigma} = 1.47118 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{105670}{RT}\right) \text{ m}^3/\text{kgmol} \quad (\text{C.25})$$

$$K_{DBT,\tau} = 2.50395 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{76840}{RT}\right) \text{ m}^3/\text{kgmol} \quad (\text{C.26})$$

la constante de adsorción del 3-MBPH no es significativamente diferente de cero.

Para la hidrogenación:

$$r_{4-MDBT,\tau}^1 = \frac{k_{4-MDBT,\tau}^1 K_{H_2,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{H_2S,\tau} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} + K_{3-MeBPH,\tau} C_{3-MeBPH}\right)^3} \quad (\text{C.27})$$

$$r_{4-MDBT,\tau}^2 = \frac{k_{4-MDBT,\tau}^2 K_{H_2,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{H_2S,\tau} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} + K_{3-MeBPH,\tau} C_{3-MeBPH}\right)^3} \quad (\text{C.28})$$

Parámetros:

$$k_{4-MDBT,\tau}^1 = 4.25112 \times 10^{24} \exp\left(-\frac{269460}{RT}\right) \text{ kgmol/kgcat}\cdot\text{hr} \quad (\text{C.29})$$

$$k_{4-MDBT,\tau}^2 = 7.24809 \times 10^{23} \exp\left(-\frac{263603}{RT}\right) \text{ kgmol/kgcat}\cdot\text{hr} \quad (\text{C.30})$$

$$K_{4-MDBT,\tau} = 6.03699 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{83802}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.31})$$

$$K_{H_2,\tau} = 3.36312 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113232}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.32})$$

$$K_{BPB,\tau} = 3.84984 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{48214}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.33})$$

$$K_{H_2S,\tau} = 1.47118 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{105670}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.34})$$

$$K_{DBT,\tau} = 2.50395 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{76840}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.35})$$

la constante de adsorción del 3-MBPH no es significativamente diferente de cero.

HDS DEL 4,6-DMDBT

Cinética de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment [Vanrysselberghe-Le Gall-Froment(1998)].

Procedimiento experimental.

Los detalles del procedimiento experimental son idénticos al del DBT con la cinética de *Froment et.al.*

Condiciones experimentales.

Los experimentos fueron llevados a cabo con una solución que contiene 2 % peso de DBT y 0.067 ó 0.286 % peso de 4,6-DMDBT en PARAPUR. La velocidad de flujo molar F_{DBT}^0 fue variada entre 1.71×10^{-6} y 3.92×10^{-6} kmol/hr y la velocidad de flujo molar $F_{4,6-DMDBT}^0$ entre 4.95×10^{-8} y 4.86×10^{-7} kmol/hr. La temperatura fue variada entre 533 y 593 K, la relación H_2/HC entre 1.1 y 4.0 y la presión total entre 60 y 80 bar. El número total de experimentos fue de 24.

Catalizador: catalizador sulfurado CoMo/Al₂O₃

Reactor: reactor multifásico Robinson-Mahoney (CSTR)

Solvente: Parapur (5.23 %-peso n-decano, 48.42 %-peso n-undecano, 33.64 %-peso n-dodecano, 12.52 %-peso n-tridecano, 0.19 %-peso n-tetradecano)

Presión de reacción: 533-593 K

Presión de reacción: 60-80 bar

Expresiones cinéticas.

Para hidrogenólisis:

$$r_{4,6-DMDBT,\sigma} = \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} K_{4-MDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + K_{3,3'-DMBPH,\sigma} C_{3,3'-DMBPH}\right)^3} \quad (C.36)$$

Parámetros:

$$k_{4,6-DMDBT,\sigma} = 6.44560 \times 10^7 \exp\left(-\frac{106223}{RT}\right) \text{ kgmol/kgcat}\cdot\text{hr} \quad (C.37)$$

$$K_{4,6-DMDBT,\tau} = 18.0397 \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.38)$$

$$K_{H_2,\sigma} = 3.36312 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113232}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.39)$$

$$K_{BPH,\sigma} = 3.84984 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{48214}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.40)$$

$$K_{DBT,\tau} = 2.50395 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{76840}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.41)$$

La constante de adsorción del 3,3'-DMBPH no es significativamente diferente de cero.

- Para la hidrogenación:

$$r_{4,6-DMDBT,\tau} = \frac{k_{4,6-DMDBT,\tau} K_{H_2,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} + K_{3,3'-DMBPH,\tau} C_{3,3'-DMBPH}\right)^3} \quad (C.42)$$

Parámetros:

$$k_{4,6-DMDBT,\tau} = 3.68208 \times 10^{27} \exp\left(-\frac{299042}{RT}\right) \text{ kgmol/kgcat}\cdot\text{hr} \quad (C.43)$$

$$K_{4,6-DMDBT,\tau} = 1.58733 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{90485}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.44)$$

$$K_{H_2,\tau} = 3.36312 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{113232}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (C.45)$$

$$K_{BPH,\tau} = 3.84984 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{48214}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.46})$$

$$K_{DBT,\tau} = 2.50395 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{76840}{RT}\right) \text{ m}^3 / \text{kgmol} \quad (\text{C.47})$$

La constante de adsorción del 3,3'-DMBPH no es significativamente diferente de cero.

D. DATOS TERMODINÁMICOS

Para realizar los cálculos de equilibrios de fases requerimos ciertos valores de propiedades termodinámicas, específicamente los que usaremos en la ecuación de estado de *Peng-Robinson*.

Tabla D.1

Datos termodinámicos obtenidos por los métodos de Joback y Marrero y Gani¹

	Tc (K)		Pc (bar)		Tb (K)		ω	
	<i>Joback</i>	<i>Marrero y Gani</i>						
DBT	879.30	882.92	37.59	44.51	587.98	585.00		0.400
H₂*	33.19	33.19	12.958	12.958	20.39	20.39	-0.216	-0.216
C₁₆H₃₄	717.13	716.43	13.18	14.85	565.48	547.28	0.714	0.714
H₂S*	373.53	373.53	88.457	88.457	212.8	212.8	0.092	0.092
BPH	780.03	826.03	34.28	41.75	527.32	532.87	0.369	0.369
CHB	750.83	744.01	29.73	28.80	520.19	512.06	0.383	0.383
4-MDBT	876.23	895.76	32.95	38.99	615.84	593.17	0.534	0.322
3-MBPH	800.99	835.13	30.22	36.55	555.18	547.20	0.425	0.259
3-CHT	785.26	756.86	26.43	26.09	548.05	527.74	0.402	0.392
3-MCHB	774.44	751.73	25.95	25.48	538.40	522.92	0.375	0.371
4,6-DMDBT	898.94	907.91	29.12	34.58	643.70	601.05	0.584	0.278
3,3-DMBPH	824.77	843.87	26.85	32.41	583.04	560.66	0.474	0.269
3-MCHT	798.79	764.17	23.25	23.33	566.26	537.88	0.423	0.389

* Vía experimental

¹Hemos usado el programa Propred del simulador ICAS de la Universidad Técnica de Dinamarca, que contiene los algoritmos de las ecuaciones para estimar las propiedades, así como la base de datos con todos los grupos definidos por el método.

E. ANÁLISIS POR SEPARADO DE LAS RUTAS DE REACCIÓN DE HDS.

EFECTO DE LA REACCIÓN QUÍMICA EN EL COMPORTAMIENTO DE LAS FASES.

Hemos decidido hacer éste análisis por separado de las rutas de reacción para identificar cómo afecta cada ruta de reacción en el comportamiento de las fases. Es evidente que se esperan diferencias sustanciales en los perfiles de composición de los BPHs y de los CHBs, productos de reacción de las rutas de hidrogenólisis e hidrogenación respectivamente. Además es posible determinar cómo cada ruta de reacción presenta limitaciones numéricas características del sistema reactivo. Esto es importante en el proceso total de reacción de HDS, para entender cómo y por qué los cálculos de simulación son truncados, situaciones tales como identificar que ruta agota en primera instancia los reactivos. El análisis de la distribución de las fases, ya ha sido discutido con la ruta de reacción completa en el capítulo 4.

Condiciones de operación del sistema.

Alimentaciones:

- $Z_{\text{DBT}}=.0025$, $Z_{\text{HEXA}}=.7$, $Z_{\text{H}_2}=.29749$, $Z_{\text{BPH}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{\text{H}_2\text{S}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{\text{CHB}}=1.0\text{E-}8$
- $Z_{\text{DBT}}=.0001$, $Z_{4\text{-MDBT}}=.0025$, $Z_{\text{HEXA}}=.8$, $Z_{\text{H}_2}=.19739$, $Z_{\text{BPH}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{\text{CHB}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{3\text{-MBPH}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{3\text{-MCHT}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{3\text{-MCHB}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{\text{H}_2\text{S}}=1.0\text{E-}8$
- $Z_{\text{DBT}}=.0001$, $Z_{4,6\text{-DMDBT}}=.0027$, $Z_{\text{HEXA}}=.8$, $Z_{\text{H}_2}=.19679$, $Z_{\text{BPH}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{\text{CHB}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{3,3\text{-DMBPH}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{3\text{-MCHT}}=1.0\text{E-}8$, $Z_{\text{H}_2\text{S}}=1.0\text{E-}8$

Flujo de alimentación: 3600 kgmol/hr

Presión: 35 atm-HDS del DBT, y 38 atm-HDS 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Caso de simulación I. (DBT).

Cinética química de Broderick y Gates.

En la figura E.1 se comparan las simulaciones de forma separada, tanto para la hidrogenólisis (columna izquierda de la figura) como para la hidrogenación (columna derecha de la figura) usando tres distintas cargas de catalizador: 1×10^3 kgcat, 5×10^3 kgcat y 1×10^4 kgcat. En total se presentan seis simulaciones, y solamente en el inciso *b* de la figura no llegamos a una eliminación completa del DBT. El comportamiento cualitativo de las simulaciones *a*, *b*, *c*, *d*, *e* y *f* hasta antes de la eliminación total de DBT, es prácticamente el mismo considerando los productos favorecidos por cada ruta de reacción. Ya hemos mencionado que las simulaciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones de operación y de alimentación, con el objeto de poder establecer una comparación y un análisis adecuados.

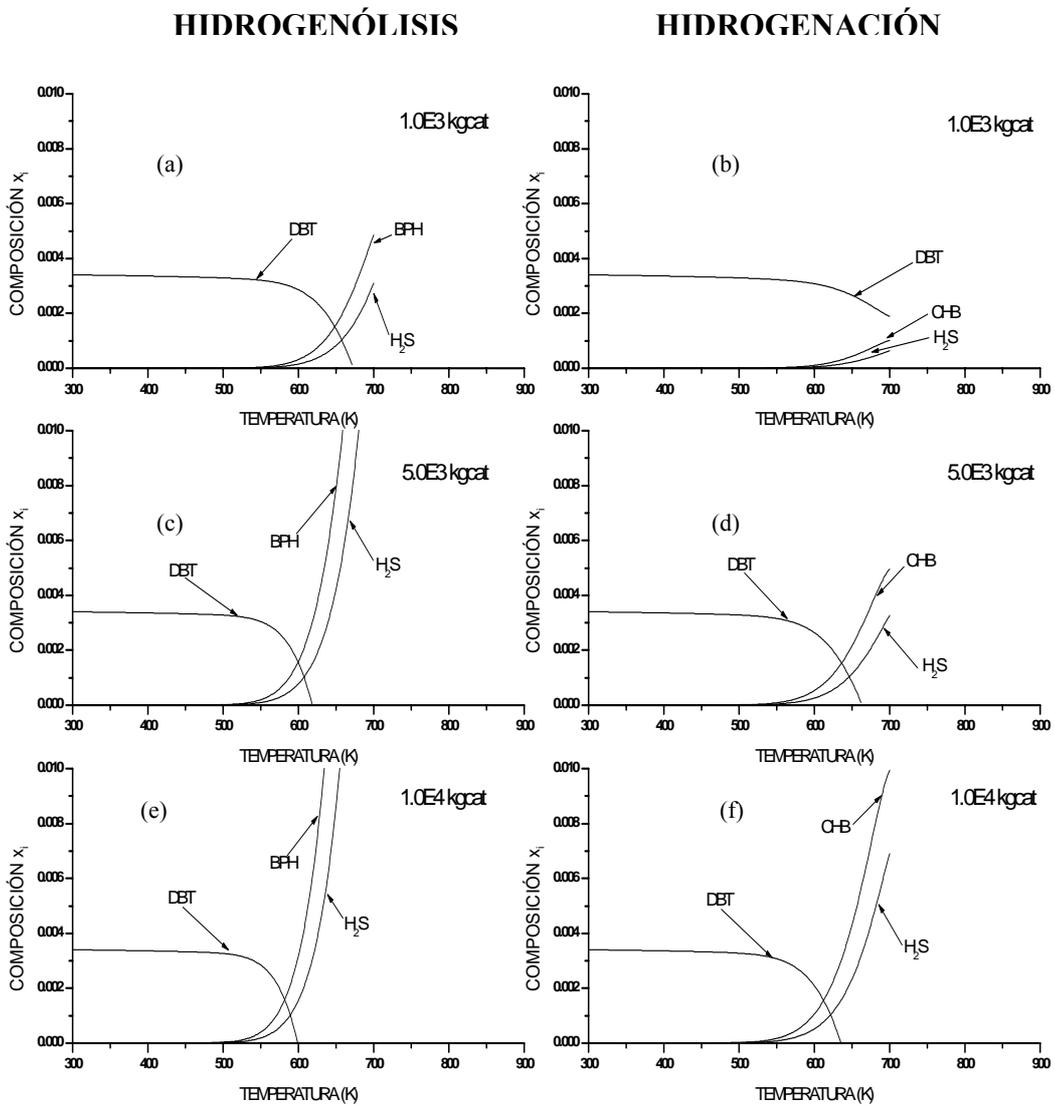


Figura E.1 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. (DBT). Cinética de Broderick y Gates.

$F=3600$ kgmol/hr, $P=35$ atm

$z_{DBT}=.0025$, $z_{HEXA}=.7$, $z_{H_2}=.29749$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{H_2S}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$

En todas las simulaciones, la velocidad de desaparición para el DBT en la ruta de reacción química de hidrogenólisis es mayor que la que presenta la hidrogenación, lo que contribuye de manera importante para una más “rápida” eliminación total del DBT en el sistema. Éste término de rapidez está asociado a los valores de composición alcanzados con respecto a la escala de temperatura que estamos trabajando. Si comparando, tomamos por ejemplo las simulaciones *a* y *b* de la figura E.1 y nos desplazamos al flash reactivo que ocurre en 671 K, tenemos que todo el DBT en fase líquida ha sido eliminado para el inciso *a* (hidrogenólisis) no siendo así en el inciso *b* (hidrogenación). Aún sí pudiéramos llegar a conversiones totales de DBT, la importancia de este análisis radica en identificar cómo para la hidrogenólisis esto ocurre a menor temperatura comparando sistemas bajo las mismas condiciones de operación y alimentación (simulaciones *c-d* y *e-f*).

Ya hemos mencionado que el comportamiento cualitativo de estas simulaciones es prácticamente el mismo salvo para el inciso *b*. Comparando las simulaciones *c* y *d* tenemos que las eliminaciones completas de DBT ocurren a 620 K y 660 K respectivamente, 40 K menos requiere la hidrogenólisis. Lo que ocurre en la comparación de los incisos *e-f* es muy parecido; en la hidrogenólisis se elimina totalmente el DBT a aproximadamente 600 K y para la hidrogenación ocurre a 635 K, una diferencia de temperatura de 35 K.

Cinética química de Vanrysselberghe-Froment.

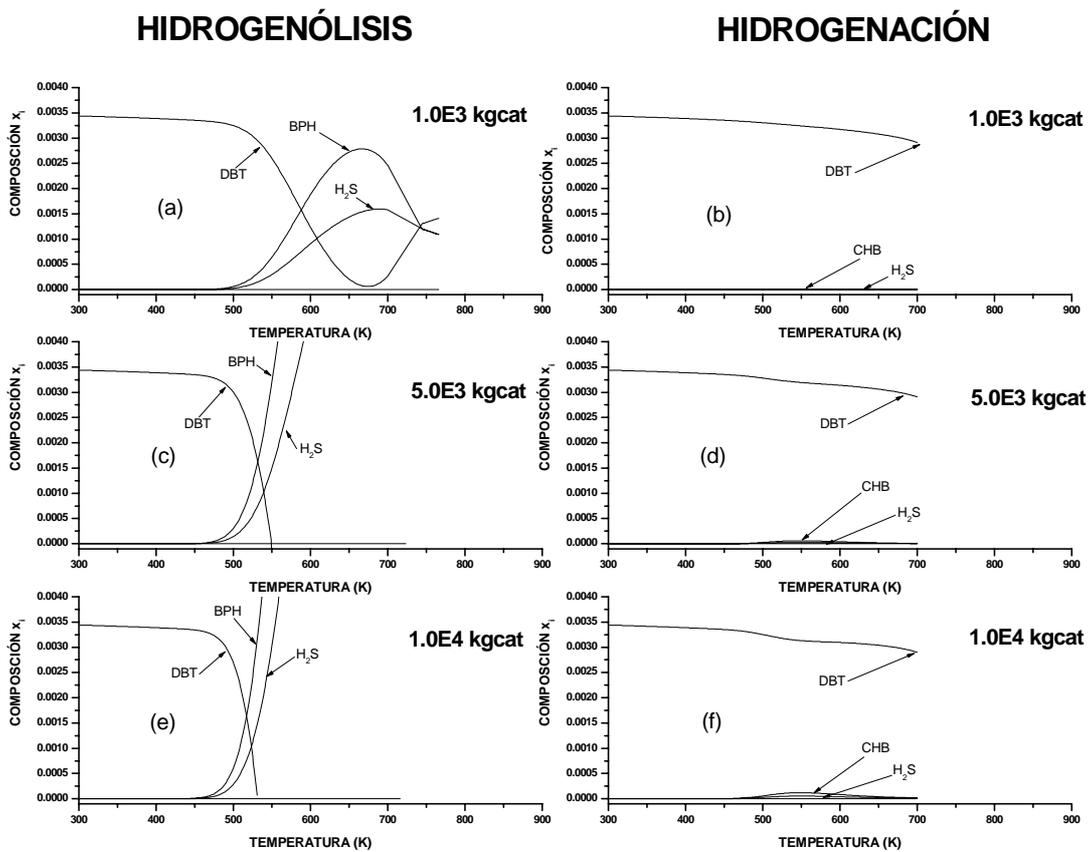


Fig. E.2 Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida. (DBT). Cinética de Froment et.al.

$$F=3600 \text{ kgmol/hr, } P=35 \text{ atm}$$

$$z_{DBT}=.0025, z_{HEXA}=.7, z_{H_2}=.29749, z_{BPH}=1.0E-8, z_{H_2S}=1.0E-8, z_{CHB}=1.0E-8$$

En la figura E.2 tenemos simulaciones con cargas de catalizador de 1×10^3 kgcat, 5×10^3 kgcat y 1×10^4 kgcat. Tanto para la ruta de hidrogenólisis (incisos *a*, *c* y *e*) como para la ruta de hidrogenación (incisos *b*, *d* y *f*). De una análisis global podemos argumentar que tenemos aún una mayor diferencia entre el comportamiento originado por la hidrogenólisis y la hidrogenación que el presentado usando la cinética de *Broderick y Gates*. De las simulaciones representando sólo hidrogenación, con ninguna de las cargas de catalizador obtenemos una eliminación total de DBT, esto ilustra la baja velocidad de reacción que aporta la hidrogenación al sistema. Entonces tenemos que las simulaciones *b*, *d* y *f* son truncadas en 700 K pues se presentan limitaciones numéricas originadas por la vecindad del punto crítico de la mezcla reactiva.

Para las simulaciones considerando hidrogenólisis tenemos que a excepción del inciso *a* siempre llegamos a una eliminación total del DBT lo cual ocurre a 550 K, 535 K para las cargas de catalizador respectivas de 5×10^3 kgcat y 1×10^4 kgcat. Usando 1×10^3 kgcat (inciso *a*) tenemos un punto de inflexión en la pendiente de la curva de composición para el DBT, BPH y H_2S , en aproximadamente 580 K, lo que disminuye los aumentos y decrementos de composición en la región de alta temperatura, esto es, a partir de los 650 K y hasta los 684 K. Las simulaciones *c* y *e* (cargas de catalizador de 5×10^3 kgcat y 1×10^4 kgcat) presentan un comportamiento de los componentes muy parecido cualitativamente; pendientes de las curvas de composición con el mismo trazado y unos 22 K de diferencia de temperatura para alcanzar una eliminación completa del DBT.

Entonces, la hidrogenólisis domina la reacción química en el sistema acoplado y no debe sorprendernos el parecido de las gráficas de simulación de los incisos *a*, *c* y *e* con los de las simulaciones equivalentes con el sistema reactivo acoplado.

Caso de simulación II. (4-MDBT)

Cinética química de *Vanrysselberghe-Le Gall- Froment*.

En la figura E.3 tenemos las simulaciones equivalentes a las que presentamos en las figuras E.1 y E.2 solo que están hechas para el 4-MDBT. A simple vista podemos notar que para cargas por arriba de 5×10^3 kgcat la ruta de reacción de hidrogenólisis domina en el sistema acoplado. De igual forma como sucedía con ambas cinéticas para el DBT usando 1×10^3 kgcat, tanto para la hidrogenólisis (inciso *a*) como para la hidrogenación (inciso *b*) tenemos limitaciones numéricas de índole termodinámico pues parece ser que a altas temperaturas (arriba de 650 K) los equilibrios entre fases dominan en el sistema separación-reacción. Sin embargo se nota un poco más el efecto de la hidrogenólisis (inciso *a*) con una caída de composición del DBT más pronunciada entre 520 K y 700 K. Usando 5×10^3 kgcat tenemos casi la eliminación total de DBT considerando solo la hidrogenólisis (inciso *c*) entre 550-700 K. Mientras que en la hidrogenación nos enfrentamos a las mismas limitaciones numéricas del inciso *b*. Y usando 1×10^4 kgcat llegamos a una eliminación total del DBT en 600 K para la hidrogenólisis (inciso *e*) y un truncamiento de la simulación por efectos termodinámicos en 700 K (inciso *f*).

Podemos concluir de este sistema, que la hidrogenólisis domina el sistema reactivo y favorece de forma más importante la eliminación de DBT y 4,6-DMDBT.

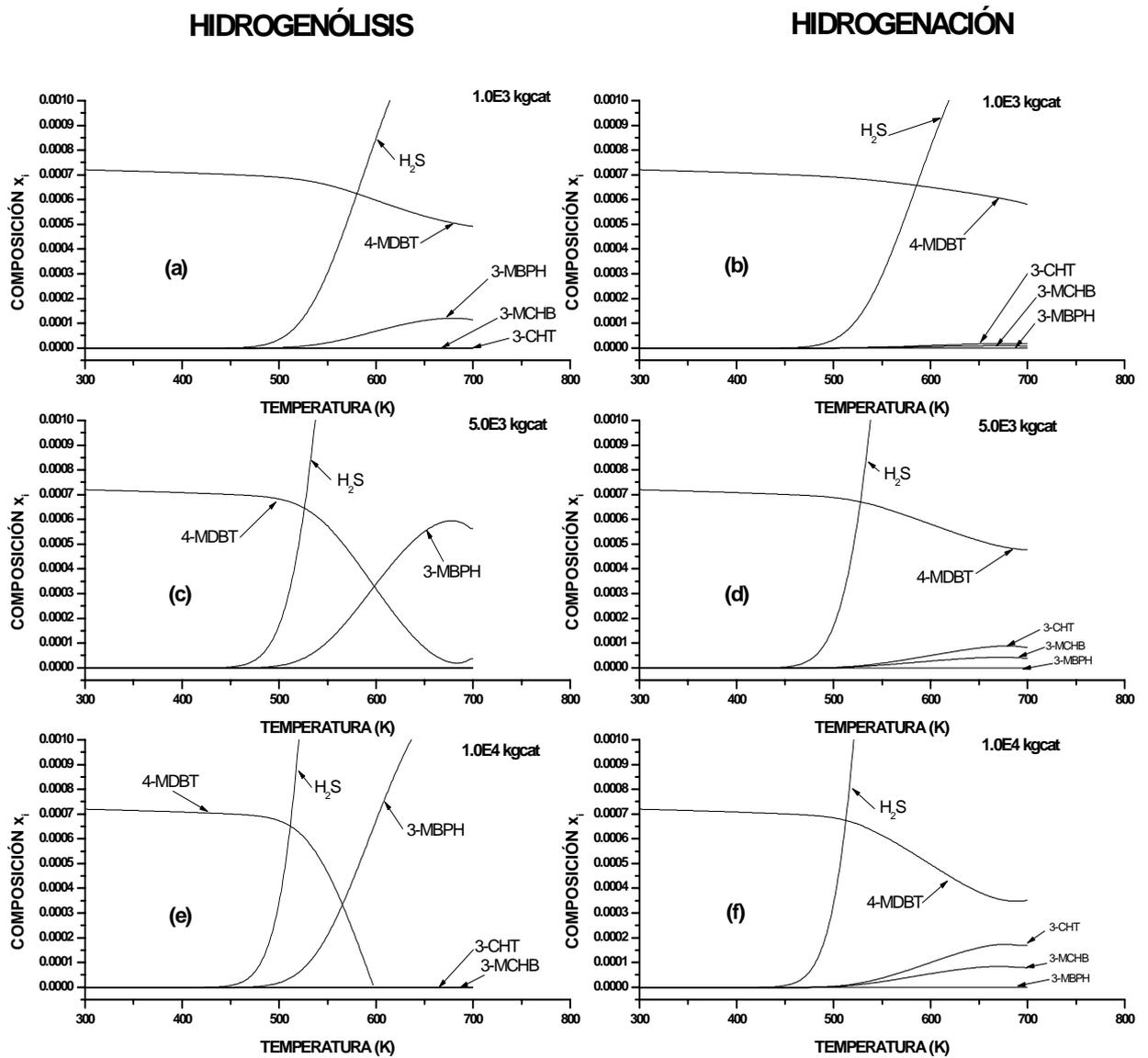


Fig.E.3. Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida
CINÉTICA DE FROMENT et.al. (RUTA COMPLETA)

F=3600 kgmol/hr, P=38 atm

$z_{DBT}=0.0020$, $z_{4-MDBT}=0.0006$, $z_{HEXA}=0.8$, $z_{H_2}=0.19739$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-CHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $z_{H_2S}=1.0E-8$

Caso de simulación III. (4,6-DMDBT)

Cinética química de Vanrysselberghe-Le Gall-Froment.

La figura E.4 presenta las simulaciones para hidrogenólisis e hidrogenación usando 1×10^3 kgcat, 5×10^3 kgcat y 1×10^4 kgcat. De entrada podemos observar cómo para este sistema reactivo y a estas condiciones, la hidrogenación está dominando la reacción acoplada. De hecho, sólo usando 1×10^4 kgcat (inciso f) podemos llegar a una eliminación total del 4,6-DMDBT. Usando una carga de catalizador de 1×10^3 kgcat tanto para la hidrogenólisis (inciso a) como para la hidrogenación

(inciso *b*) el efecto de la velocidad de reacción es prácticamente nulo, y aún lo es usando 5×10^3 kgcat considerando hidrogenólisis (inciso *c*). En la gráfica de simulación (inciso *d*) considerando hidrogenación y 5×10^3 kgcat; vemos una apreciable caída en composición del 4,6-DMDBT a partir de los 550 K, y la producción de H_2S y 3-MCHT hasta que llegamos a una zona de alta temperatura y aparecen limitaciones numéricas que truncan los cálculos. Para altas cargas de catalizador (1×10^4 kgcat) considerando hidrogenólisis (inciso *e*) se presenta una ligera disminución en la composición del 4,6-DMDBT pero aún muy pequeña en comparación con la que se presenta para la hidrogenación (inciso *f*) donde a partir de los 500 K comienza la disminución del 4,6-DMDBT hasta su eliminación total en 660 K. Evidentemente, el 3-CHT y el H_2S son los únicos productos de reacción.

Este comportamiento del sistema, refiriéndonos a la ruta de reacción predominante, está sujeto en primera instancia a la expresión cinética usada, la cual se sustenta obviamente en evidencia experimental.

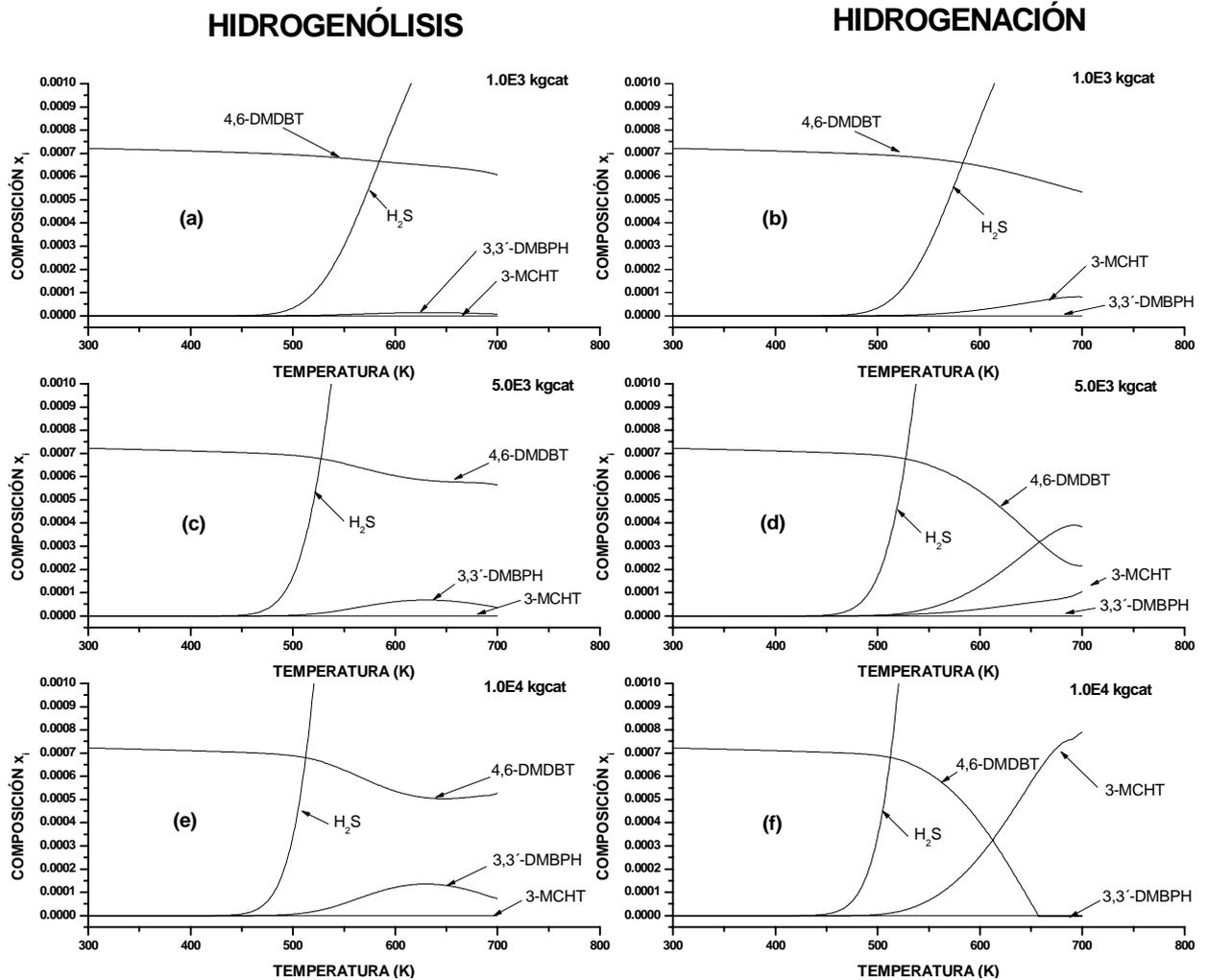


Fig.E.4. Efecto de la carga de catalizador en el comportamiento de la fase líquida
CINÉTICA DE FROMENT et.al. (RUTA COMPLETA)

F=3600 kgmol/hr, P=38 atm

$Z_{DBT}=0.002$, $Z_{4,6\text{-DMDBT}}=0.0006$, $Z_{HEXA}=0.8$, $Z_{H_2}=0.19739$, $Z_{BPH}=1.0E-8$, $Z_{CHB}=1.0E-8$, $Z_{3,3\text{-DMBPH}}=1.0E-8$, $Z_{3\text{-MCHT}}=1.0E-8$, $Z_{H_2S}=1.0E-8$

F. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD (AS)

El análisis de sensibilidad se refiere a identificar los efectos que provocan las propiedades termodinámicas usadas en la simulación, específicamente T_c , P_c y ω . Para realizar éste análisis se han hecho simulaciones afectando cada una de éstas propiedades para el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT, en un $\pm 10\%$ con respecto al valor determinado –y usado- usando Propred de ICAS. Como lo mencionamos, realizamos una simulación por propiedad de cada compuesto y comparamos las tendencias del comportamiento de las fases con las simulaciones ya hechas usando los valores de las propiedades reportados en el apéndice D. A continuación se muestran las variaciones en las propiedades termodinámicas del 4-MDBT y 4,6-DMDBT en la tabla F.1. Debemos recordar que estas simulaciones ocurren en el flash ordinario es decir, sin reacción química.

	T_c (K)	P_c (bar)	T_b (K)	ω
4-MDBT	895.76	38.99	593.17	0.534
+10%	985.3	42.8	652.4	0.58
-10%	806.1	35.0	533.8	0.48
4,6-DMDBT	907.91	34.58	601.05	0.584
+10%	998.7	38.0	661.1	0.64
-10%	817.1	31.12	540.9	0.52

Tabla F.1. Variaciones en los valores de las propiedades termodinámicas del 4-MDBT y 4,6-DMDBT. +10% y -10%.

AS del 4-MDBT

Temperatura crítica T_c .

La temperatura crítica T_c calculada con Propred es de 895.76 K. El efecto de la temperatura crítica en la simulación de éste sistema usando +10% (985.3 K) y -10% (806.1 K) se nota principalmente en el comportamiento de la fase líquida del 4-MDBT que está representado por la figura F.1. Sólo se presenta el efecto en el 4-MDBT.

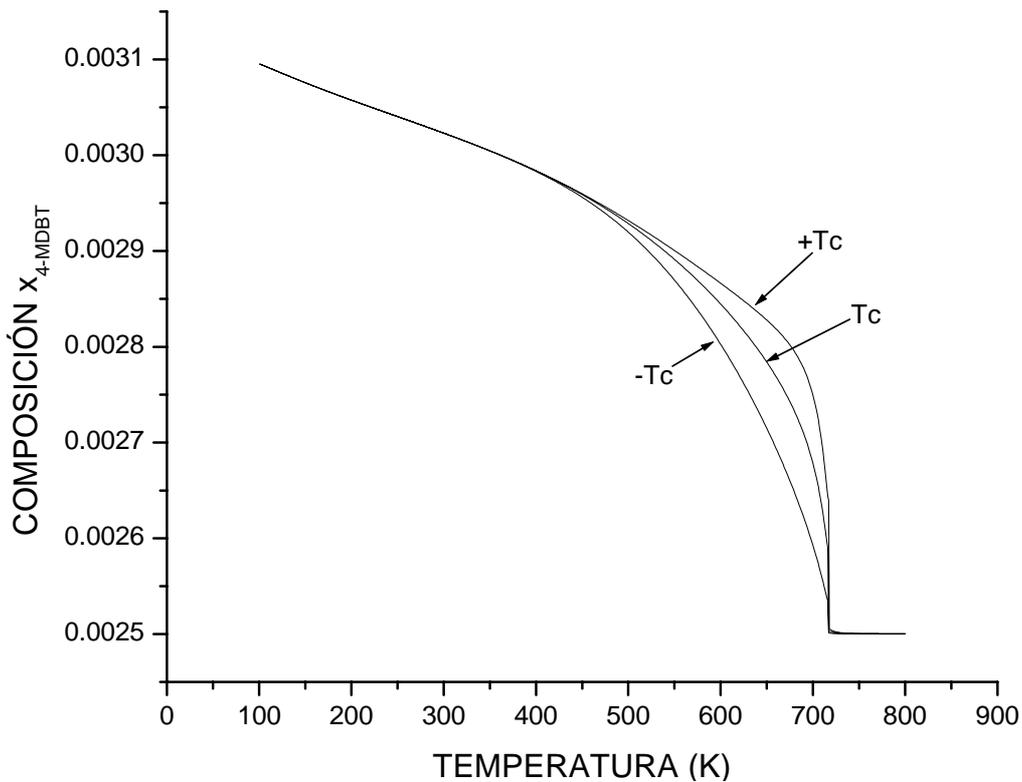


Figura F.1 Efecto de las propiedades termodinámicas en la simulación. Temperatura crítica.

$P=38$ atm, $F= 3600$ kgmol/hr

$z_{DBT}=0.0001$, $z_{4-MDBT}=0.0025$, $z_{HEXA}=0.8$, $z_{H2}=0.19739$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $z_{H2S}=1.0E-8$

Como podemos apreciar en la figura F.1 se desplaza la composición de DBT en fase líquida algunas milésimas de fracción mol. Un incremento en la T_c está asociado con un ligero incremento en la fracción mol de la composición en fase líquida, a su vez, un decremento en T_c está asociado con una ligera disminución en fracción mol de la composición en fase líquida. Estas variaciones son bastante pequeñas, del orden de 1×10^{-3} en fracción mol. Estas variaciones de la T_c no desplazan el punto crítico de la mezcla. Podemos argumentar que una T_c más alta que la T_c calculada implica una mayor resistencia a estar en fase vapor, lo cual se observa en la figura F.1 con respecto a composiciones en fase líquida. Lo mismo sucede pero en orden inverso, usando una T_c menor que la calculada.

Presión crítica P_c .

La figura F.2 representa el comportamiento del 4-MDBT en fase líquida, hemos hecho dos simulaciones; una incrementando 10% en la magnitud de la P_c en la simulación, y otra disminuyendo 10%. El efecto del cambio en los valores de ésta propiedad se notan principalmente –lo cual parece lógico– en la composición en fracción mol del 4-MDBT, el comportamiento de los demás componentes en fase líquida para la escala de temperaturas propuestas prácticamente no cambia.

AS en el 4-MDBT. Para el 4-MDBT, las diferencias en composiciones son minúsculas, milésimas de fracción mol. De esto podemos notar que las fracciones mol son mayores para el caso donde disminuimos el valor de la P_c , y mayores cuando disminuimos el valor de la propiedad. El comportamiento cualitativo del 4-MDBT en fase líquida aparentemente no cambia con respecto a la simulación usando el valor calculado de P_c .

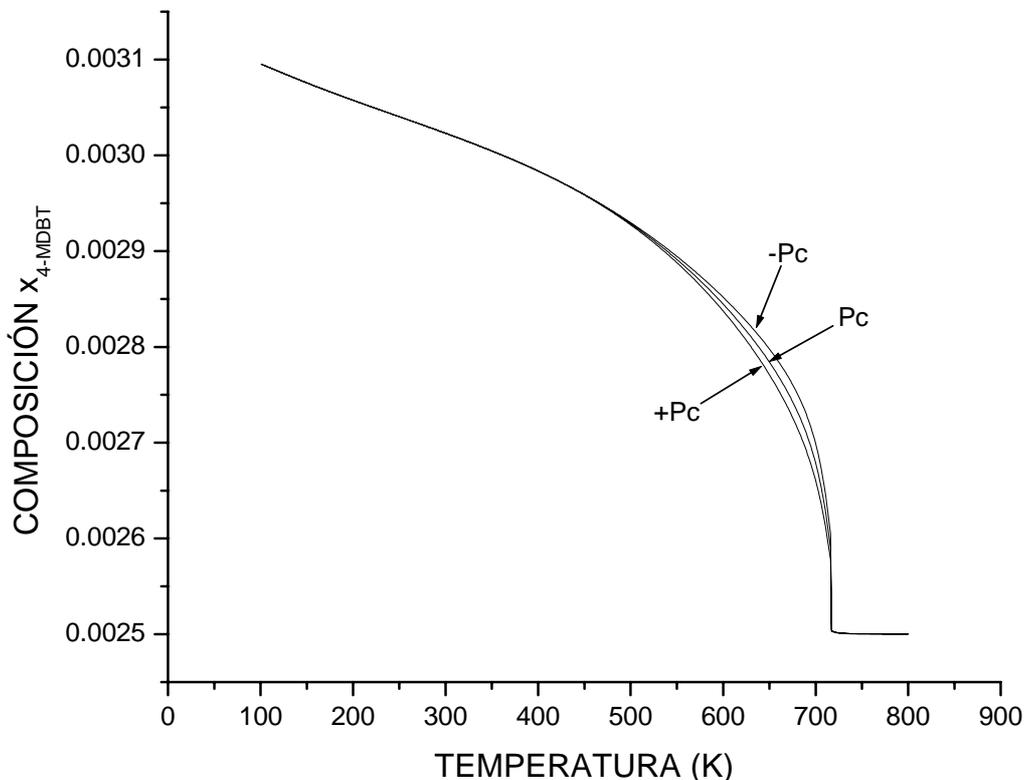


Figura F.2 Efecto de las propiedades termodinámicas en la simulación. Presión crítica.

$P=38$ atm, $F= 3600$ kgmol/hr

$z_{DBT}=.0001$, $z_{4-MDBT}=.0025$, $z_{HEXA}=.8$, $z_{H2}=.19739$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $z_{H2S}=1.0E-8$

Factor acéntrico ω .

De igual forma que para la T_c y P_c , nos enfocamos a la composición del 4-MDBT ya que para los demás componentes no existe una apreciable diferencia con la simulación hecha con la propiedad calculada. Sin embargo las diferencias en la composición del 4-MDBT son prácticamente insignificantes y tampoco se desplaza el punto crítico de la mezcla. En la figura F.3 podemos observar el comportamiento del 4-MDBT en la fase líquida para el intervalo de temperatura propuesto.

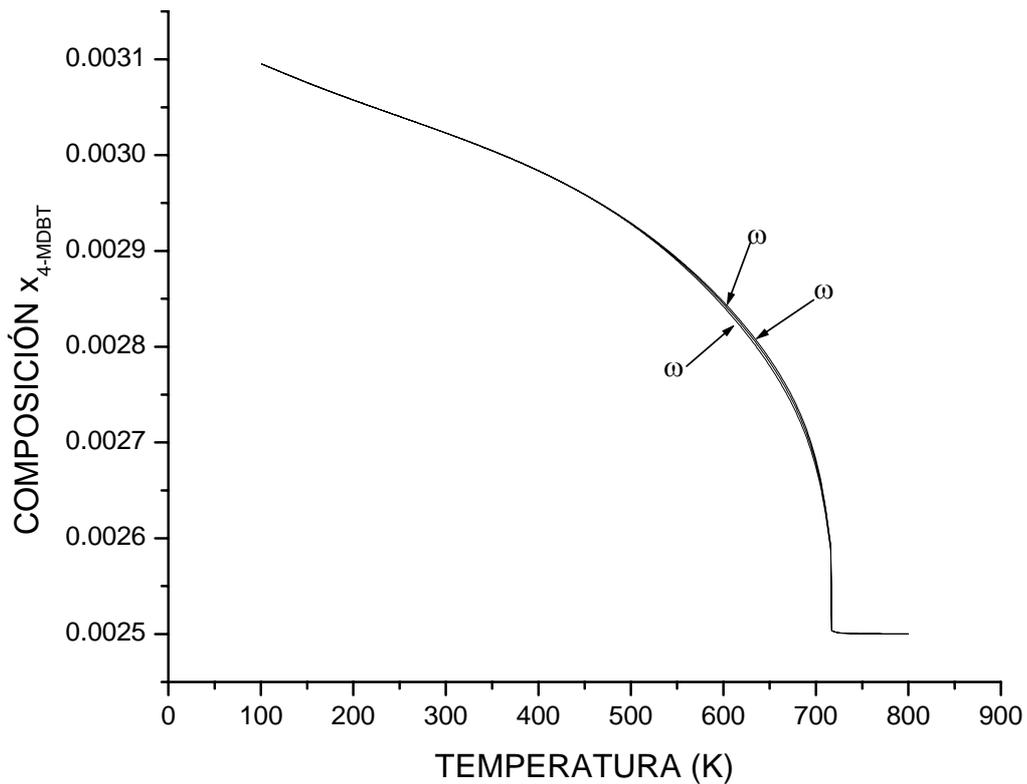


Figura F.3 Efecto de las propiedades termodinámicas en la simulación. Factor acéntrico.

$P=38 \text{ atm}$, $F= 3600 \text{ kgmol/hr}$

$z_{DBT}=.0001$, $z_{4-MDBT}=.0025$, $z_{HEXA}=.8$, $z_{H2}=.19739$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$,

AS EN EL 4,6-DMDBT
Temperatura crítica T_c .

Las diferencias significativas sobre la sensibilidad del sistema con ésta propiedad, se encontraron para el 4,6-DMDBT. Las variaciones encontradas con respecto a la simulación usando del valor calculado, son de dos tipos: 1) Composición en fracción mol 2) Punto crítico de la mezcla.

Respecto a la composición en fracción mol, las variaciones son del orden de 1×10^{-2} ó sea que hablamos de centésimas de fracción mol, estas diferencias se notan en mayor medida en el intervalo entre 600 K y 700 K. En la figura F.4 podemos ver que para $+T_c$ (+10% respecto al valor calculado) la composición llega a mayores valores que para T_c (el valor calculado), y que $-T_c$ (-10% respecto al valor calculado) tiene menores valores de composición que en la simulación usando el valor calculado. Aún así, no parece haber un efecto tan significativo en las gráficas usando la escala propuesta para representar los resultados de las simulaciones.

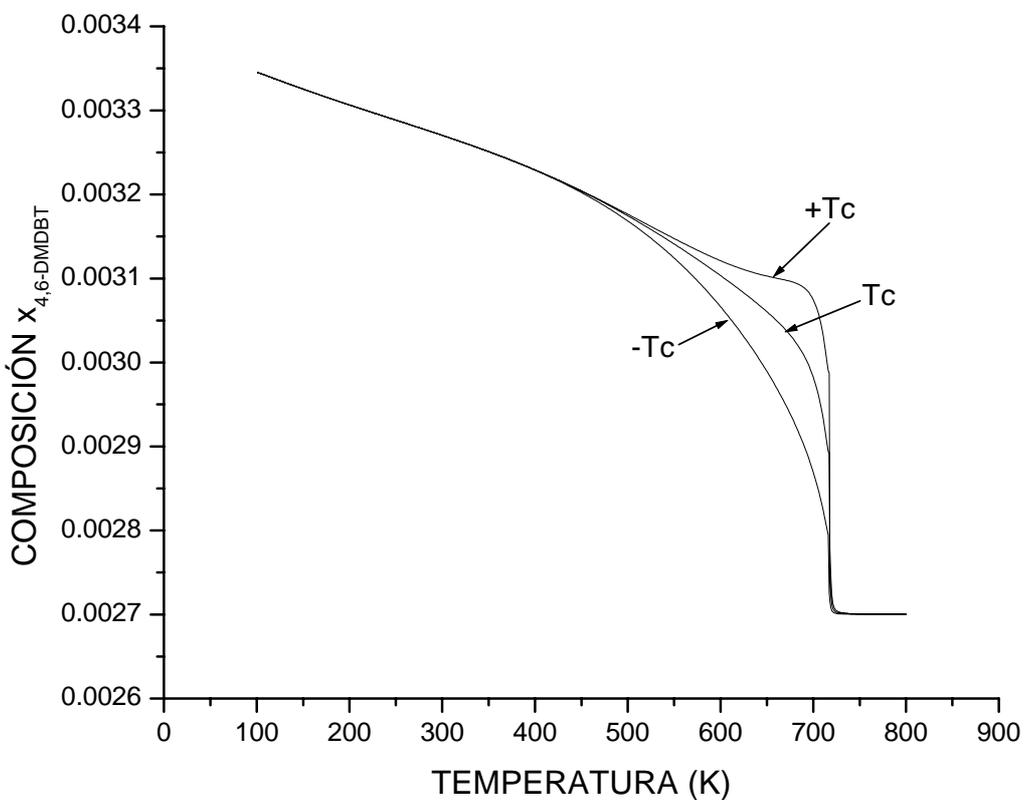


Figura F.4 Efecto de las propiedades termodinámicas en la simulación. Temperatura crítica.

$P=38$ atm, $F= 3600$ kgmol/hr

$z_{DBT}=.0001$, $z_{4-MDBT}=.0027$, $z_{HEXA}=.8$, $z_{H_2}=.19679$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $z_{H_2S}=1.0E-8$

Presión crítica P_c .

Las simulaciones son casi idénticas, representando las simulaciones en una menor escala podemos encontrar diferencias menores en fracción mol, pero en éste caso las diferencias son de centésimas de fracción mol (1×10^{-3}), como se aprecia en las simulaciones, la presión no juega un papel tan preponderante como la temperatura en el comportamiento de las fases, lo cual se nota también aquí aunque estemos hablando de presiones críticas. En la figura F.5, observamos éstas minúsculas diferencias en fracción mol principalmente en el intervalo de 550 K a 700 K.

Factor acéntrico ω .

Aquí las diferencias son prácticamente inapreciables. Ni siquiera disminuyendo la escala notamos diferencias en el comportamiento de los componentes en fase líquida. Acaso, como notamos en la figura F.6, observamos variaciones casi imperceptibles en en las fracciones mol de 4,6-DMDBT.

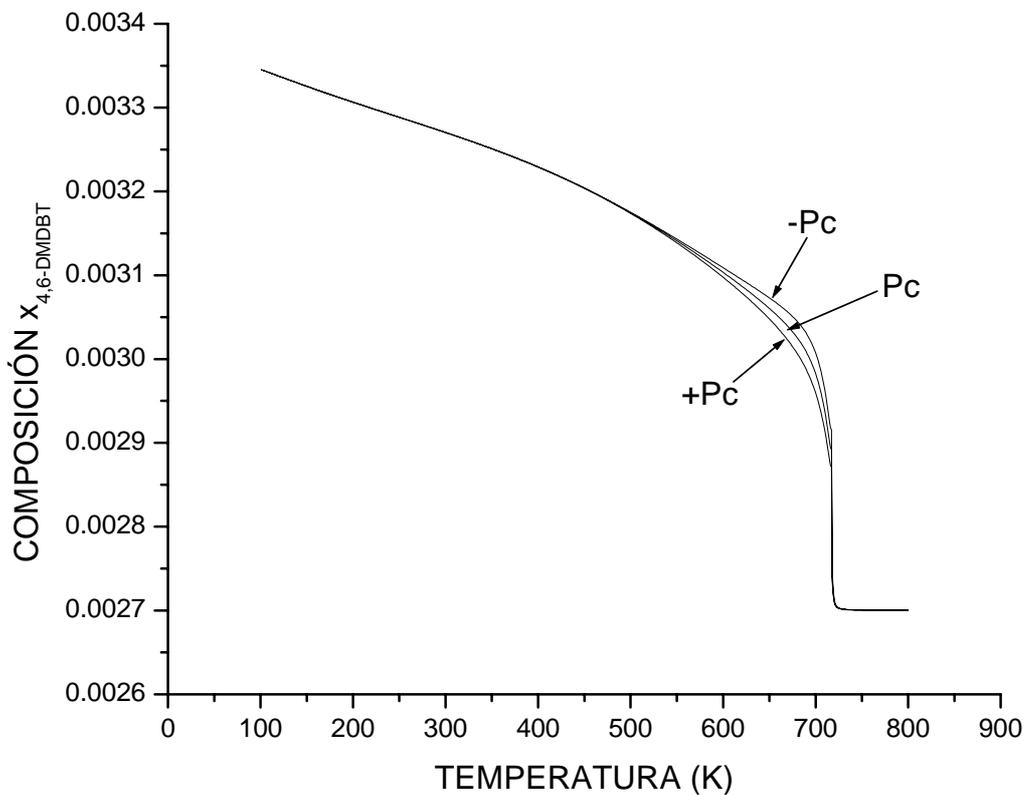


Figura F.5 Efecto de las propiedades termodinámicas en la simulación. Presión crítica.

$P=38$ atm, $F= 3600$ kgmol/hr

$z_{DBT}=.0001$, $z_{4-MDBT}=.0027$, $z_{HEXA}=.8$, $z_{H2}=.19679$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $z_{H2S}=.1.0E-8$

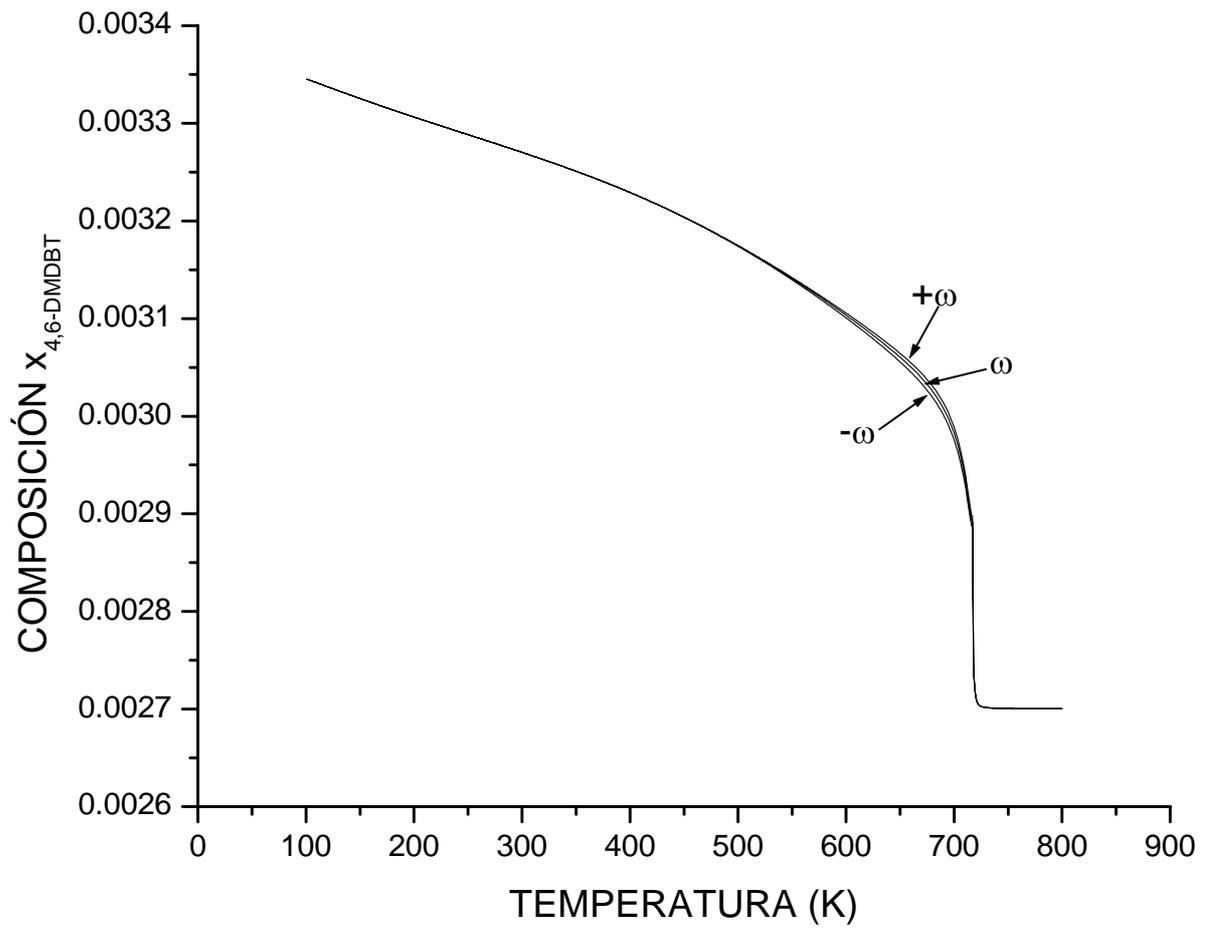


Figura F.6 Efecto de las propiedades termodinámicas en la simulación. Factor acéntrico.

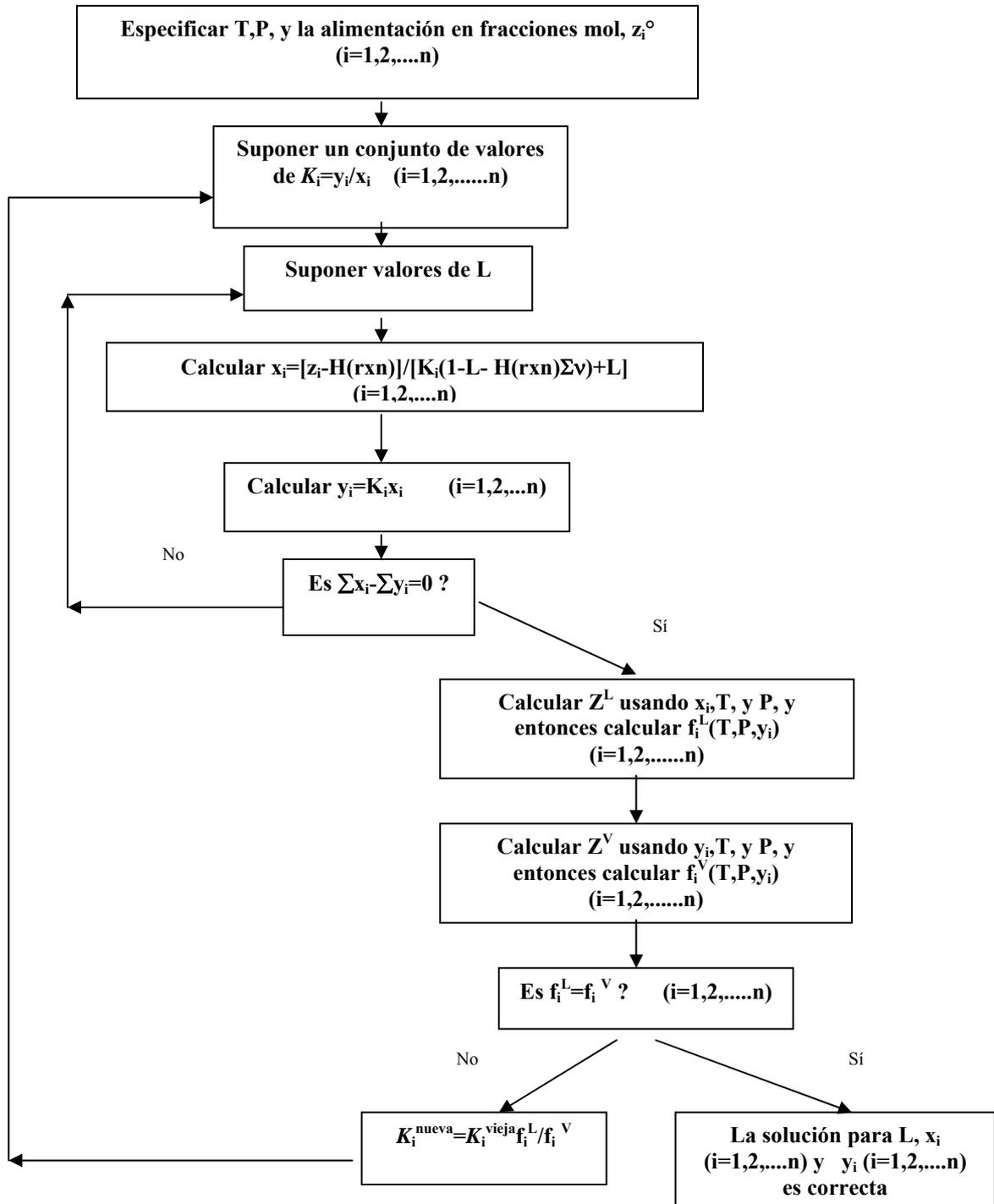
P=38 atm, F= 3600 kgmol/hr

$z_{DBT}=0.0001$, $z_{4-MDBT}=0.0027$, $z_{HEXA}=8$, $z_{H_2}=0.19679$, $z_{BPH}=1.0E-8$, $z_{CHB}=1.0E-8$, $z_{3-MBPH}=1.0E-8$, $z_{3-MCHT}=1.0E-8$, $z_{3-MCHB}=1.0E-8$, $z_{H_2S}=1.0E-8$

G. ESQUEMA DE SOLUCIÓN: DIAGRAMA DE FLUJO

El algoritmo de solución y el método de convergencia son tomados de *Sandler S. (1999)*. Este algoritmo de solución está basado en suposiciones iniciales para las relaciones de equilibrio $K_i=y_i/x_i$ y de la fracción de líquido L .

El algoritmo de solución del flash reactivo isotérmico a partir de un modelo ϕ/ϕ es:



REFERENCIAS

- Aguilar R., Huitzil-Meléndez P., Cano-Domínguez J.L., Pérez Cisneros E.S., 2002, *Thermodynamic analysis of the deep Hydrodesulfurization of diesel through reactive distillation*, European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE), May 2003.
- Ambrose, D., 1978, *Correlation and Estimation of Vapor-Liquid Critical Properties: I. Critical Temperatures of Organic Compounds*, NPL Rep. Chem. 92, Nat. Physical Lab., Teddington UK.
- Ambrose, D., 1980, *Vapor-Liquid Critical Properties: II. Critical Pressure and Critical Volume*, NPL Rep. Chem. 107, Nat. Physical Lab., Teddington UK.
- Benson S.W., 1968, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York
- Broderick D.H., Gates B.C., 1981, *Hydrogenolysis and Hydrogenation of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The Reaction Kinetics*, AIChE J., 27, 4, 663.
- Charles River Associates, Inc., and Baker and O'Brien, Inc., August 2000, *An assessment of the Potential Impacts of Proposed Environmental Regulations on U.S. Refinery Supply of Diesel Fuel*, CRA No. D02316-00, p. 26.
- Chevron Inc. U.S., web site: www.chevron.com
- Energy Information Administration, March 2000, *Gas-to-Liquids Technology: The Current Picture*, International Energy Outlook 2000, DOE/EIA-0494(2000) (Washington, DC), pp. 59-60.
- Energy Information Administration, May 2001, *Transition to ultra-low-sulfur Diesel Fuel*, Washington, DC, web site www.eia.doe.gov.
- Eliezer K.F., et.al., 1977, *A flow microrreactor for study of high pressure catalytic hydroprocessing reactions*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 3, 380.
- Fogler H.S., 1992, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Granados-Aguilar A.S., Viveros-García T., Ochoa-Tapia J.A., Pérez Cisneros E.S., 2003, *A Reactive Distillation Process for Deep Hydrodesulfurization of Diesel: Thermodynamics Analysis*, European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE), May 2004.
- Heidemann R.A., Khalil A.M, 1980, *The Calculation of Critical Points*, AIChE J., 26 (5), 769
- Houalla, M. et.al., 1978, *Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The Reaction Network*, AIChE J., 24, 1015.

- Kabe T., Ishihara A., Qian W., 1999, *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Kodansha Tokyo.
- King, J., 1980, *Separation processes*, McGraw –Hill, New York.
- Klincewicz, K.M., and R.C. Reid, 1984, *Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods*, AIChE J., 30 (1), 137
- Kyle, B.G., 1992, *Chemical and Process Thermodynamics*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs NJ.
- Levy R.E. et al., March 18-20, 2001, “UniPure’s ASR-2 Diesel Desulfurization Process: A Novel, Cost-effective Process for Ultra-Low Sulfur Diesel,” presented at the National Petrochemical and Refining Association 2001 Annual Meeting (New Orleans, LA.).
- Lydersen, A.L., 1955, *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds*, Coll. Eng. Univ. Wisconsin, Engineering Experimental Station Rept. 3, Madison, Wi.
- Marrero J., Gani R., 2001, *Group Contribution Based Estimation of Pure Component, Fluid Phase Equilibria*, 183-184, pp 183-208.
- National Petroleum Council (USA), June 2000, *U.S. Petroleum Refining: Assuring the Adequacy and Affordability of Cleaner Fuels*, p. 75.
- Peng D.Y., Robinson D.B., 1976, *A new two constant equation of state*, Ind.Eng. Fundam., 15, 1,59.
- Pérez Cisneros E., 1997, *Modelling, Design and Analysis of Reactive Separation Processes*. Ph.D. thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, DK.
- Joback, K.G., 1984, M. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.,U.S.A.
- Sandler S.I. (1999), *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd. Ed., Wiley, New York
- Seader J.D., Henley E.J., 1998, *Separation Process Principles*, 1st. Ed., Wiley, New York.
- Siirola J.J., 1995, An Industrial Perspective on Process Synthesis, A.I.Ch.E. Symposium Series No. 304, Vol. 91, 222-233.
- Taylor, R., Krishna R., 2000, *Modelling Reactive Distillation*, Chem. Eng. Sci., 55, 5183.

- U.S. Environmental Protection Agency, December 2000, *Heavy-Duty Engine and Vehicles Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements*, EPA420-F-00-057 Washington, DC.
- U.S. Environmental Protection Agency, December 2000, *Regulatory Impact Analysis: Heavy Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Requirements*, EPA420-R-00-026 Washington, DC, Chapter IV, pp. IV-31–IV32.
- Van Hasselt B.W., Lebens P.J.M., Calis H.P.A., Kapteijn F., Sie S.T., Moulijn J.A., van den Bleek C.M., 1999, *A numerical comparison of alternative three-phase reactors with a conventional trickle-bed reactor. The advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization*, Chem. Eng. Sci., 54, 4791.
- Vanrysselberghe V., Froment G.F., 1996, *Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics*. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3311.
- Vanrysselberghe V., Le Gall R., Froment G., 1998, *Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics*, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1235.
- Weeden S., March 12, 2001, *Financial Commitments Brighten 2001 GTL Prospects*, Oil & Gas Journal.