

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"Modelamiento y Estudio Del Comportamiento Del Reactor y Del Catalizador Para La Reformación De Naftas, En Las Etapas De Cloración Del Catalizador."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA PRESENTA: I.Q. GABRIEL GATICA DIAZ ESCOBAR

(Procesos)



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



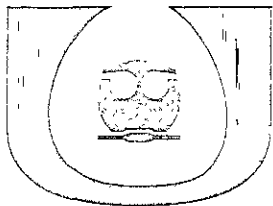
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNICAT



Unidad de Investigación en Catálisis

**JURADO:**

|                  |  |
|------------------|--|
| Presidente       | Dr. Mario Vizcarra Mendoza (UAM-I)       |
| Primer Vocal     | M. en C. Manuel Vázquez Islas (FQ-UNAM)  |
| Secretario       | Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ-UNAM)      |
| Primer Suplente  | Dr. Luis Cedeño Caero (FQ-UNAM)          |
| Segundo Suplente | M. en C. Rogelio Cuevas García (FQ-UNAM) |

**LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

Unidad de Investigación en Catálisis  
Departamento de Ingeniería Química,  
Facultad de Química, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Jorge F. Ramírez Solís

**ALUMNO:**

  
\_\_\_\_\_  
I.Q. Gabriel Gatica Díaz Escobar

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres Mario y Edith por todo su apoyo, cariño e interés mostrado en todo momento de mi vida.

A mi hermana Adriana por ser una gran persona así como por la valiosa ayuda que me brindo para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís, por haberme dado la oportunidad de realizar esta Tesis bajo su supervisión y por haberme aceptado como parte de la UNICAT

Al Ing. Rodolfo García Flores cuyo trabajo y esfuerzo fueron de gran ayuda para comprender mas a fondo esta Tesis.

A la Ing. Perla Castillo, al Dr. Luis Cedeño, al M. en C. Rogelio Cuevas por su amistad, además de sus consejos y ayuda prestada durante el tiempo que duró este proyecto.

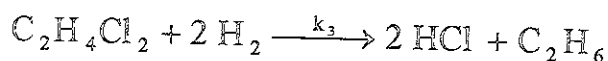
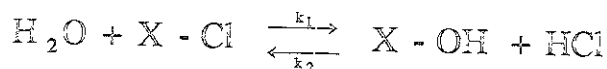
Al resto de los compañeros y amigos de la *Unidad de Investigación en Catálisis*.

Agradezco el apoyo financiero otorgado durante el desarrollo del presente trabajo a:

- o A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP)
- o Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por su apoyo económico dado durante seis meses durante el periodo comprendido de septiembre de 1998 a febrero de 1999, como parte del proyecto *FIES-96-08-III*.

## RESUMEN

Este proyecto tiene como objetivo principal representar el comportamiento dinámico del reactor de lecho empacado con partículas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cloradas durante la etapa de regeneración (cloración) del catalizador de reformación de naftas. Para lograr dicho fin se deberá desarrollar un programa que simule el sistema del reactor y el catalizador de reformación de naftas. Mediante este simulador se analizará el efecto de las variables cinéticas, de transporte y operacionales en el comportamiento dinámico del balance cloro-agua dentro del reactor de reformación de naftas según un modelo isotérmico que considera las reacciones involucradas durante la etapa de cloración del catalizador:



donde X es el sitio activo en la superficie del catalizador.

Los iones cloro (Cl) e hidroxilo (OH) se encuentran adsorbidos en la superficie del catalizador (X). Es importante indicar que aunque el propósito de este reactor sea la reformación de naftas, no se simulará aquí ninguna reacción de reformación, pues sólo se analizará la etapa de regeneración (cloración) del catalizador.

Se analizará el efecto de los parámetros de transporte que afectan el flujo convectivo y la difusividad, así como de los parámetros cinéticos a través del tiempo. Asimismo, se observará el efecto de los cambios en las características físicas del reactor como diámetros de partícula y longitud del reactor.

Por otro lado, se analizará el efecto que produce la variación de las concentraciones de reactivos (Cl,  $\text{H}_2\text{O}$ ) en la alimentación del reactor con respecto al tiempo, sobre el comportamiento del lecho empacado. Para ello se considerará que la entrada de los reactivos al reactor se da en forma intermitente, es decir como una entrada en escalón.

Sin duda, la catálisis es una pieza clave en la industria del petróleo. Cerca del 90% de los procesos químicos industriales incluyen la presencia de un catalizador. Entre ellos por supuesto se encuentra el proceso de reformación del petróleo.

La reformación catalítica es un proceso esencial para la fabricación de gasolinas de alto octano. En este proceso se llevan a cabo una compleja serie de reacciones químicas, las cuales mejoran la calidad de la gasolina natural. El cloro adsorbido en el catalizador, y por lo tanto un correcto balance cloro-agua, es básico para que algunas de estas reacciones de reformación se lleven a cabo. Una ligera variación en la concentración de cloro puede modificar en gran medida el rendimiento del reactor de reformación. Además, si el sistema de reacción no se maneja adecuadamente, la concentración de HCl puede salirse de los límites permitidos, alterando la actividad del catalizador o dañando a los equipos del proceso debido a su alta corrosividad.

A pesar de la importancia de estos procesos catalíticos, la búsqueda de nuevos catalizadores o la mejora de los ya existentes ha sido en la mayoría de los casos empírica, acompañada siempre por un extenso trabajo experimental. En los últimos años, y sobre todo gracias al uso de computadoras cada vez más potentes, esta búsqueda empírica-experimental, ha dado un cambio radical. Las computadoras, al simular los procesos y fenómenos de interés, han permitido avanzar en muy poco tiempo el trabajo que antes requería meses e incluso años de trabajo experimental. Así, es clara la gran importancia industrial que tiene el desarrollo de herramientas de simulación que ayuden a tomar decisiones en la operación de procesos químicos complejos.

De lo anterior surge la siguiente hipótesis:

*Al simular adecuadamente el comportamiento dinámico del reactor de reformación en la etapa de reoloración del catalizador, será posible predecir la cantidad y tiempo de residencia del agente clorante alimentado y/o recirculado necesarios para una completa regeneración de la  $\gamma$ -alúmina.*

El modelo propuesto en esta tesis describe el cambio de concentración de cada especie. La manera de modelar estas variaciones de concentración será mediante la formulación de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales en términos de variables adimensionales, en las cuales las variables independientes son la longitud del reactor y el tiempo. Este sistema de ecuaciones es no lineal y por ello requiere de métodos numéricos avanzados para su resolución, y por tanto de una computadora con gran capacidad para llevar a cabo estos

cálculos a una velocidad aceptable. En nuestro caso, este sistema se resuelve mediante el método de líneas y colocación ortogonal en elemento finito.

Cabe mencionar que el programa del simulador se desarrolló utilizando el compilador Visual C++ 4.0, ya que este compilador permite el enlace entre la biblioteca numérica del IMSL (de donde se obtuvo el método numérico usado) escrito en lenguaje FORTRAN y entre el código del resto del programa que fue escrito en lenguaje C++.

Por último, es necesario puntualizar en el hecho de que en su mayoría, los parámetros utilizados durante cada una de las simulaciones son valores aproximados o ajustados a partir de sistemas similares al estudiado. Paralelamente a esta tesis, en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) se estaban realizando los respectivos trabajos experimentales para encontrar los valores correspondientes a este sistema. Hasta el momento no se conoce adecuadamente el intervalo de valores de dichos parámetros, por lo que para el presente trabajo éstos se aproximaron tomando en cuenta los valores reportados de sistema de reacción similares como los de isomerización de parafinas  $C_5-C_6$ .

## NOMENCLATURA

|              |       |   |
|--------------|-------|---|
| $Al_2O_3$    | ..... | Fórmula química de la alúmina (óxido de aluminio)   |
| $C_2H_4Cl_2$ | ..... | Fórmula química del dicloroetano  |
| $C_2H_6$     | ..... | Fórmula química del etano   |
| $C_k$        | ..... | Concentración de la especie k [mmol/cm <sup>3</sup> ]   |
| $C_k^0$      | ..... | Concentración inicial (t ó s = 0) de la especie k [mmol/cm <sup>3</sup> ]                         |
| Cl           | ..... | Cloruros adsorbidos en la superficie del catalizador [mmol/cm <sup>3</sup> ]                      |
| $C_p$        | ..... | Capacidad calorífica de cada especie [FL/MT]  |
| $d / dr$     | ..... | Diferencial respecto a la coordenada radial [1/cm]  |
| $d / dt$     | ..... | Diferencial respecto al tiempo [1/min]  |
| $d / ds$     | ..... | Diferencial respecto a la coordenada axial (adimensional)   |
| $d / dz$     | ..... | Diferencial respecto a la coordenada axial [1/cm]   |
| DCE          | ..... | Dicloroetano en la fase fluida [mmol/cm <sup>3</sup> ]  |
| $D$ o $D_e$  | ..... | Coefficiente de difusividad de la especie [m <sup>2</sup> /s]                                     |
| $d_p$        | ..... | Diámetro de partícula [cm]  |
| $D_s$        | ..... | Diferencial respecto a s  |
| $D_{ss}$     | ..... | Diferencial cuadrática respecto a s   |
| $E_k$        | ..... | Perturbaciones en escalón de la concentración de la especie k                                     |
| Et           | ..... | Etano en la fase fluida [mmol/cm <sup>3</sup> ]   |
| $H_2$        | ..... | Hidrógeno en la fase fluida [mmol/cm <sup>3</sup> ]   |
| $H_2O$       | ..... | Agua en la fase fluida [mmol/cm <sup>3</sup> ]  |
| HCl          | ..... | Ácido clorhídrico en la fase fluida [mmol/cm <sup>3</sup> ]                                       |
| $k_1$        | ..... | Constante de velocidad de desorción de cloro [cm <sup>3</sup> /mmol min]                          |
| $k_2$        | ..... | Constante de velocidad de adsorción de cloro [cm <sup>3</sup> /mmol min]                          |
| $k_3$        | ..... | Constante de velocidad de descomposición de DCE [(cm <sup>3</sup> /mmol) <sup>2</sup> , min]      |
| $k_{e,L}$    | ..... | Conductividad térmica de cada especie [FL/LTG]  |
| $k_i$        | ..... | Constante de velocidad para la reacción i.  |
| $K_i$        | ..... | Constante de equilibrio para la reacción de adsorción —desorción ,<br>donde $K_i = k_{i-1} / k_i$ |
| L            | ..... | Longitud total del reactor [cm]   |



|                                   |       |  |
|-----------------------------------|-------|--|
| LHSV                              | ..... | Espacio - velocidad.   |
| OH                                | ..... | Concentración de iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador [mmol/cm <sup>3</sup> ] |
| Pe <sub>M,b</sub> Pe <sub>k</sub> | ..... | Número de Peclet másico de la especie  |
| P <sub>k</sub>                    | ..... | Presión parcial de la especie k [N/m <sup>2</sup> ]  |
| Pt                                | ..... | Símbolo químico del platino  |
| Q                                 | ..... | Flujo de alimentación al reactor [cm <sup>3</sup> /min]  |
| r                                 | ..... | Radio del reactor [cm]   |
| Re                                | ..... | Símbolo químico del renio  |
| r <sub>i</sub>                    | ..... | Rapidez de velocidad para la reacción i. [mmol/min]  |
| s                                 | ..... | Longitud adimensional del reactor.   |
| T                                 | ..... | Temperatura de reacción [K]  |
| t                                 | ..... | Tiempo (adimensional si aparece en las gráficas) [min]   |
| u                                 | ..... | Velocidad de flujo. [cm/min]   |
| X                                 | ..... | Sitio activo en la superficie catalítica   |
| Z                                 | ..... | Intervalos de longitud en el reactor.  |
| ΔH <sub>r,i</sub>                 | ..... | Entalpía de reacción para cada reacción en la especie i [FL/M]                                       |
| Φ <sub>i</sub>                    | ..... | Concentración adimensional de la especie   |
| α, β, γ                           | ..... | Coefficientes de la ecuación de condición de frontera.   |
| δ                                 | ..... | Intervalo arbitrario de tiempo.  |
| θ <sub>v</sub>                    | ..... | Huecos vacíos en la superficie catalítica  |
| ρ                                 | ..... | Densidad [mmol/cm <sup>3</sup> ]   |
| ρ <sub>f</sub>                    | ..... | Densidad de la fase fluida [mmol/cm <sup>3</sup> ]   |
| ρ <sub>ref.</sub>                 | ..... | Densidad de referencia de la fase fluida o sólida [mmol/cm <sup>3</sup> ]                            |
| ρ <sub>s</sub>                    | ..... | Densidad de la fase sólida [mmol/cm <sup>3</sup> ]   |
| τ                                 | ..... | Tiempo adimensional.   |

---

|   |       |                                      |
|---|-------|--------------------------------------|
| F | ..... | Se refiere a unidades de Fuerza      |
| L | ..... | Se refiere a unidades de Longitud    |
| M | ..... | Se refiere a unidades de Masa        |
| T | ..... | Se refiere a unidades de Temperatura |
| θ | ..... | Se refiere a unidades de tiempo      |

## CONTENIDO GENERAL

|   |     |
|---|-----|
| RESUMEN   | I   |
| NOMENCLATURA  | IV  |
| CAPÍTULO 1. <u>Generalidades</u>                        | 1   |
| CAPÍTULO 2. <u>Planteamiento del Problema</u>           | 26  |
| CAPÍTULO 3. <u>Análisis de Sensibilidad Paramétrica</u> | 45  |
| CAPÍTULO 4. <u>Resultados. Análisis y Discusión</u>     | 57  |
| CONCLUSIONES  | 91  |
| APÉNDICE A. <u>Motores de Combustión Interna</u>        | 94  |
| APÉNDICE B. <u>Descripción del Programa de Cálculo</u>  | 96  |
| APÉNDICE C. <u>Listado del Programa de Cálculo</u>      | 99  |
| APÉNDICE D. <u>Ejemplo de un Reporte del Cálculo</u>    | 139 |
| REFERENCIAS.  | 143 |

# CAPÍTULO 1.

## CONTENIDO

|   |          |
|---|----------|
| <b>1 GENERALIDADES.....</b>   | <b>2</b> |
| 1.1 INTRODUCCIÓN.....   | 2        |
| 1.1.1 La Gasolina Natural.....                                      | 2        |
| 1.1.2 La Gasolina Comercial.....                                    | 3        |
| 1.1.2.1 La gasolina y el octanaje.....                              | 4        |
| 1.1.3 Procesos para mejorar las gasolinas.....                      | 5        |
| 1.2 EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS.....             | 6        |
| 1.2.1 Antecedentes del proceso.....                                 | 6        |
| 1.2.2 La Reformación Catalítica.....                                | 6        |
| 1.2.3 Reacciones de reformación.....                                | 7        |
| 1.2.4 Procesos de reformación actuales.....                         | 9        |
| 1.2.5 Descripción del proceso típico de reformación catalítica..... | 10       |
| 1.3 EL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN.....                              | 12       |
| 1.3.1 La catálisis heterogénea en los procesos industriales.....    | 12       |
| 1.3.2 Catalizadores de reformación.....                             | 13       |
| 1.3.3 El carácter ácido en las reacciones de reformación.....       | 14       |
| 1.3.4 Desactivación del catalizador.....                            | 18       |
| 1.3.4.1 Otros venenos.....  | 18       |
| 1.4 PROCESO DE REGENERACIÓN.....                                    | 19       |

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 Esquema generalizado de las reacciones de reformación.....                 | 9  |
| Figura 1.2. Proceso típico de reformación de naftas.....                              | 10 |
| Figura 1.3 Corte transversal de un reactor catalítico típico.....                     | 12 |
| Figura 1.4 Superficie de la alúmina sin clorar.....                                   | 16 |
| Figura 1.5 Superficie de la alúmina clorada.....                                      | 16 |
| Figura 1.6 Corte transversal del la sección de reacción de reformación de naftas..... | 22 |
| Figura 1.7 Flujo del hidrocarburo.....  | 23 |
| Figura 1.8 Flujo del catalizador.....   | 24 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |   |
|--|---|
| Tabla 1.1 Octanaje de algunos hidrocarburos.....                 | 5 |
| Tabla 1.2 Composición típica de la alimentación y reformado..... | 7 |

# CAPÍTULO 1.

## 1 GENERALIDADES

### 1.1 INTRODUCCIÓN.

La creciente necesidad de los automóviles actuales por consumir gasolina de alto octano, que genera mejores rendimientos en el motor y un uso mas eficiente del combustible, ha estimulado el uso de la reformación catalítica. De allí se desprende la importancia de realizar un estudio para conocer más a fondo el comportamiento del reactor y el catalizador de reformación catalítica.

En este proyecto se simulara el comportamiento dinámico del reactor y del catalizador de reformación de naftas, y se estudiará el efecto de modificar ciertas condiciones y parámetros sobre este reactor y el catalizador durante la etapa de cloración de este último. Entre los parámetros a modificar para realizar el análisis paramétrico de este proceso se incluirán parámetros cinéticos, difusionales y de transporte, así como cambios en las concentraciones iniciales y de alimentación de los distintos reactivos involucrados.

#### 1.1.1 La Gasolina Natural

La fracción del petróleo que corresponde a la gasolina natural o nafta (pesada) es una compleja mezcla de hidrocarburos que ebulle desde 120°C hasta 200°C. Los hidrocarburos que se encuentran en este intervalo de ebullición son aquellos que tienen entre 4 y 12 átomos de carbono en su estructura molecular. No es posible particularizar respecto a la composición de las gasolinas, ya que éstas pueden variar enormemente en su composición, aún aquellas que poseen el mismo número de octano pueden ser algo distintas. La gasolina natural o primaria está compuesta por el número adecuado de carbonos, pero la forma en que están colocados dentro de la molécula no le imparten un buen octanaje. A principios del siglo, la obtención de gasolina de calidad era cuestión de suerte. La naturaleza proporcionaba los ingredientes, casi siempre parafinas (hidrocarburos lineales y cíclicos), pero diluidos con otros componentes contenidos en el petróleo crudo. [32, 20, 41]

En la década de los 30's, la demanda de gasolina de mejor calidad (gasolinas de alto

octano) se incrementó, por lo que se buscó la forma de mejorar el octanaje de las fracciones del petróleo que caían dentro del intervalo de ebullición de la gasolina, así como aumentar la cantidad producida de la misma. En la actualidad la gasolina es un producto hecho por el hombre, o sea, que es sintética. Las principales razones para producirla son:

- ❖ Los crudos tienen un máximo de 25-30% de gasolina natural, con índices de octano de 40 a 60, los cuales son demasiado bajos para usarse en los motores modernos de combustión interna. Esto se debe a la estructura molecular de los hidrocarburos que la constituyen.
- ❖ La cantidad de gasolina primaria o natural contenida en los crudos es insuficiente para satisfacer la gran demanda provocada por los cientos de millones de vehículos que circulan diariamente por las carreteras y calles del mundo entero. [32, 41]

### 1.1.2 La Gasolina Comercial

Así pues, la gasolina que compramos en las gasolineras se hace mezclando diferentes porcentajes de gasolinas con composiciones muy variadas provenientes de distintos procesos de las refinerías, siendo las principales fuentes:

- Fracción del petróleo correspondiente a la gasolina natural
- Craqueo catalítico
- *Reformación catalítica*
- Isomerización
- Hidrocraqueo
- Alquilación
- Oxigenados (TAME y MTBE) - aditivos

El proceso de mezclado de los componentes es muy simple, pero es mucho más difícil determinar cuánto de cada componente agregar a la mezcla para conseguir el octanaje deseado. [32]

El octanaje es una propiedad clave de las gasolinas, a lo largo de este capítulo se ha mencionado mucho sobre esta característica, y debido a su importancia, resulta

indispensable explicar a que se refiere este término y su relevancia respecto a la fabricación de gasolinas.

---

### 1.1.2.1 LA GASOLINA Y EL OCTANAJE

Un motor está diseñado para que la gasolina gasificada sea admitida al pistón y, luego de ser comprimida, explote por la acción de una chispa de la bujía. No son adecuadas aquellas gasolinas que explotan por el sólo hecho de comprimirlas, pues se queman prematuramente. Esto produce que el pistón se extienda antes que el cigüeñal haya completado su ciclo. El resultado es un golpeteo constante o “cascabeleo” que descompone el motor. Así pues, entre menor octanaje tenga la gasolina mayor será la facilidad con la que ésta explote a causa de la compresión y producirá un mayor cascabeleo [Véase Apéndice A].

El número de octano es una forma muy común de expresar el poder antidetonante de las naftas. Se puede definir el número de octano como el porcentaje de isooctano (2,2,4 trimetil pentano) en una mezcla de isooctano y n-heptano que iguala la intensidad de detonación del combustible bajo ensayo, cuando ambos combustibles operan en una misma máquina tipo de laboratorio. De forma arbitraria, se ha asignado el octanaje de cero al n-heptano, el cual trabaja muy mal en los motores de combustión, y de cien al 2,2,4-trimetil pentano (isómero del octano  $C_8H_{18}$ ). Cada hidrocarburo tiene un octanaje característico. La mayoría se encuentra entre el cero y el cien, pero hay casos de octanajes negativos (peores que el n-heptano) o mayores a cien (mejores que el 2,2,4-trimetil pentano). Los isómeros lineales tienen el peor octanaje, siendo que al ir aumentando las ramificaciones el octanaje mejora. Así también, los hidrocarburos bencénicos (aromáticos) poseen un octanaje elevado (Tabla 1.1).

Como se podrá dar uno cuenta, en la detonancia influye la estructura. Así los hidrocarburos parafínicos de cadena directa, excepto los de menor peso molecular ( $CH_4$  a  $C_4H_{10}$ ) tienen el número de octano más bajo y la tendencia a la detonancia aumenta rápidamente con el largo de la cadena. Los hidrocarburos parafínicos ramificados, en oposición a los de cadena lineal, tienen los más altos números de octano. Así tenemos que el heptano normal tiene graduación octánica 0 por lo que tiene poco valor como combustible, mientras que cuando se le modifica la estructura isómera 2,2,3 trimetil-butano, la graduación octánica es superior a 100 octanos. [22]

| Hidrocarburo                | Índice de Octano |
|-----------------------------|------------------|
| n – pentano                 | 62               |
| n – heptano                 | 0                |
| n – octano                  | -17              |
| 3 – metil heptano           | 35               |
| 2,3 – dimetil hexano        | 79               |
| 2,2,4 – trimetil pentano    | 100              |
| 2,2,3,3 – tetrametil butano | 103              |
| benceno                     | 106              |

**Tabla 1.1 Octanaje de algunos hidrocarburos**

### 1.1.3 Procesos para mejorar las gasolinas.

Como se explicó anteriormente, la gasolina natural no posee el octanaje requerido por los motores de combustión actuales. Para mejorar la calidad de esta gasolina existen dos tipos de procesos en las refinerías, que son la isomerización y la reformación. Ambos requieren catalizadores.

En el primer caso los hidrocarburos lineales de los que está compuesta la gasolina natural se ramifican, lo que permite que se incremente su octanaje.

En el segundo proceso, el de reformación, se llevan a cabo transformaciones más complejas. Se tiene que el proceso de **reformación** no sólo favorece la ramificación de los hidrocarburos como en el caso anterior, sino que también les permite ciclizarse, formando anillos de seis átomos de carbono, y después perder átomos de hidrógeno dándonos los hidrocarburos cíclicos llamados aromáticos. Estos últimos son esencialmente compuestos de elevado octanaje. Al final de este proceso, la gasolina reformada, es decir, la proveniente de la reformación catalítica de la gasolina natural, está compuesta de hidrocarburos ligeros (ramificados) y pesados (aromáticos) que cumplen con las especificaciones de una apropiada volatilidad y un elevado número de octano, ambas, propiedades necesarias para un buen arranque de motor. En la reformación catalítica, el cambio en el punto de ebullición de la mezcla que pasa a través de esta unidad es relativamente pequeño ya que las moléculas de hidrocarburo no se descomponen sino que su estructura se reacomoda para formar aromáticos de alto número de octano. Por tanto, la

reformación catalítica incrementa principalmente el octano de la gasolina más que aumentar su rendimiento. [23, 25, 41]

## ..... **1.2 EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTA.**

### 1.2.1 Antecedentes del proceso

La gasolina directa pesada (destilada) o nafta pesada, generalmente tiene números de octano muy bajos, y cualquier proceso que pudiera mejorar ese octanaje ayudaría a cumplir con la creciente demanda de gasolina de alto octanaje. Así, a partir del craqueo térmico se desarrolló un proceso llamado reformación térmica, el cual se uso extensamente en un principio. Desde la década de los 30's, este proceso se sustituyó rápidamente por un proceso catalítico el cual resultó ser más efectivo y económico. Por ejemplo, mientras que la reformación térmica produce un reformado con números de octano (RON) del orden de 60 – 80, dependiendo del rendimiento, la reformación catalítica produce un reformado con números de octano que van de 90 – 105. [32]

### 1.2.2 La Reformación Catalítica

El propósito de la unidad de reformación catalítica es el de sustituir una corriente de hidrocarburos (nafta) de bajo octano por una corriente con alto octanaje requerido en la mezcla de la gasolina comercial. Esto se logra al reformar algunos de los hidrocarburos en la corriente alimentada ya que la reformación catalítica se basa esencialmente en la conversión de n-parafinas (parafinas lineales) y cicloparafinas en isoparafinas y aromáticos respectivamente. Con esto se produce un incremento neto en el número de octano del producto. [31, 15]

Las alimentaciones típicas a las reformadoras catalíticas son gasolina directa pesada (HSR – heavy straight run) y naftas (120°C a 200°C), es decir gasolina natural. Estas mezclas están compuestas principalmente de cuatro grupos de hidrocarburos: parafinas, olefinas, naftenos, y aromáticos (PONA). La alimentación a la reformadora comúnmente tiene un numero de octano de sólo 35 – 65. Por ello, esta mezcla es inadecuada para mezclarse directamente con el resto de las gasolinas.

Una alimentación y el producto de reformado típicos presentan la siguiente composición:



| Componente | % Vol.       |          |
|------------|--------------|----------|
|            | Alimentación | Producto |
| Parafinas  | 45 - 55      | 30 - 50  |
| Olefinas   | 0 - 2        | 0        |
| Naftenos   | 30 - 40      | 5 - 10   |
| Aromáticos | 5 - 10       | 45 - 60  |

Tabla 1.2 Composición típica de la alimentación y reformado

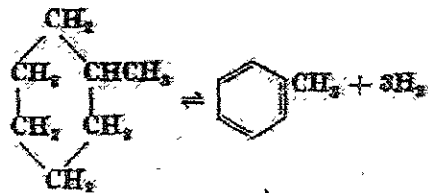
La mezcla de hidrocarburos utilizada actualmente es la mejor para este proceso, ya que si se utilizan hidrocarburos con puntos de ebullición muy bajos, éstos se descomponen (hidrocraqueo), produciendo solamente gases que no pueden aprovecharse en la mezcla de gasolinas. En el otro extremo, los hidrocarburos que tienen su punto de ebullición por arriba de los 200°C se hidrocraquean fácilmente y causan que se deposite carbón en exceso en el catalizador, además de que los productos del reformado de estas especies generan mezclas con puntos de ebullición por encima de las especificaciones de la gasolina. [31, 23, 15]

### 1.2.3 Reacciones de reformación.

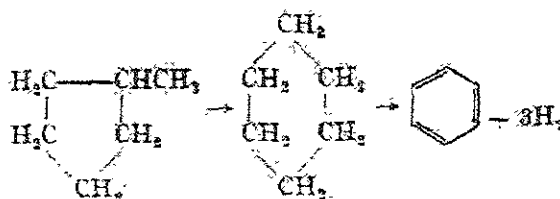
El proceso de reformación se usa para convertir las corrientes de naftas en gasolina de alto octano. Para lograr este objetivo, es necesario que se lleven a cabo una gran cantidad de reacciones en la mezcla alimentada.

Las reacciones más significativas y deseables que involucra este proceso incluyen: [16, 54, 23]

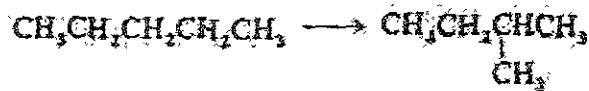
Deshidrogenación de ciclohexanos (naftenos) a hidrocarburos aromáticos



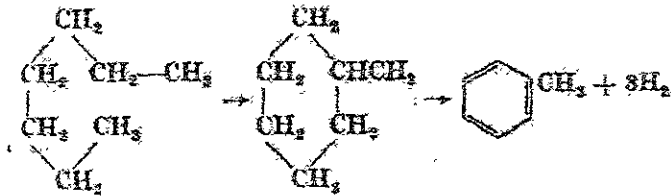
(a) Isomerización de los homólogos del ciclopentano a ciclohexanos, seguido por una deshidrogenación a aromáticos



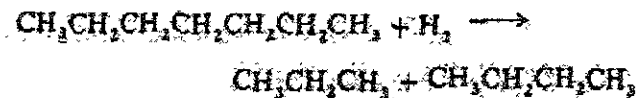
(b) Isomerización de n-parafinas



(c) Ciclización de parte de las parafinas (conversión a naftenos) seguido de una deshidrogenación a aromáticos



(d) Hidrocraqueo de parafinas ligeras (con bajo peso molecular y bajo octanaje) a gases, concentrando de este modo los aromáticos de elevado octano en el líquido



(e) Hidrogenación de precursores de coque en el catalizador. Saturación de olefinas para formar parafinas las cuales reaccionan como en el punto (c) y (d).

(f) Los aromáticos quedan prácticamente sin cambio alguno.

La parafinas y los naftenos pasan por dos tipos de reacciones que los convierten en componentes de mayor octanaje: la ciclización y la isomerización. La probabilidad de que cualquiera de éstas ocurra aumenta con el incremento en el número de átomos de carbono en las moléculas y es por esta razón que sólo se utiliza gasolina directa pesada (HSR) en la alimentación. La gasolina directa ligera (LSR) (C5 -85°C) está compuesta principalmente de parafinas ligeras que tienden a descomponerse en butano y fracciones más ligeras por lo cual no resulta conveniente su procesamiento en la reformadora catalítica. [23]

Debido a que en este proceso se llevan una serie muy compleja de reacciones químicas, algunas de estas reacciones producen productos indeseables además de los productos requeridos. Las reacciones que llevan a la formación de productos indeseables incluyen: [23, 49]

1. La dealquilación de las cadenas laterales de los naftenos y aromáticos para formar butano y otras parafinas ligeras.
2. El craqueo de las parafinas y naftenos para formar butano y otras parafinas ligeras.

### 3. La polimerización de parafinas, que generan compuestos pesados (> C8)

Las condiciones de reacción deben ser tales que favorezcan las reacciones deseadas y que inhiban las indeseables.

El siguiente esquema muestra el sistema completo de reacciones de reformación: [37]

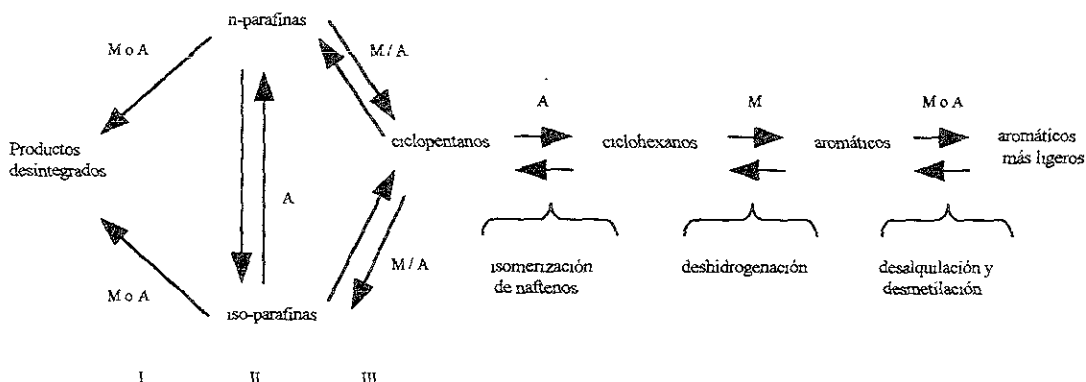


Figura 1.1 Esquema generalizado de las reacciones de reformación

#### Legenda:

I = hidrocraqueo y desmetilación  
II = isomerización de parafinas  
III = deshidrociclización

#### Sitio activo

A = ácido  
M = metálico

Entre las reacciones anteriores es particularmente importante la conversión de las cicloparafinas (naftenos) en la alimentación en hidrocarburos aromáticos. Esta reacción produce asimismo moléculas de hidrógeno las cuales pueden utilizarse posteriormente en otros procesos dentro de la refinería. [31]

Es importante mencionar que el presente estudio no incluye ninguna de las reacciones arriba mencionadas, ya que la investigación sólo se enfoca al proceso de cloración del catalizador de reformación.

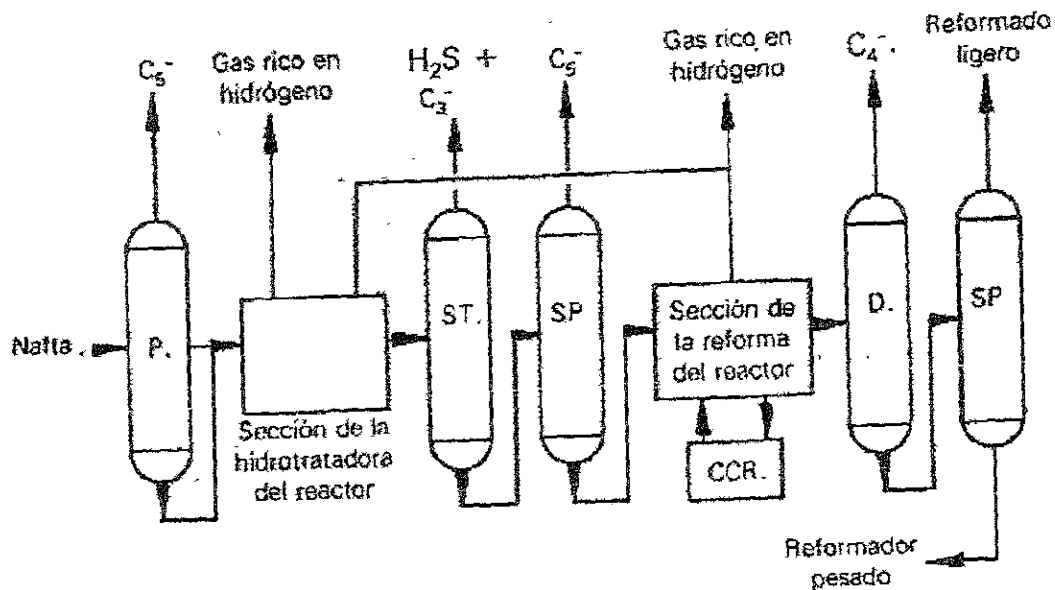
#### 1.2.4 Procesos de reformación actuales

Hoy en día hay una gran variedad de procesos de reformación en uso. Entre los más importantes se encuentran el proceso de Platforming (UOP), Powerforming (Exxon), Ultraforming (Std Oil, Ind.), Houdriforming e Iso-Plus Houdriforming (Houdry), los cuales son los más utilizados en todo el mundo. [23]

Todos los procesos de reformación siguen una configuración similar, en la cual presentan tres reactores con un precalentador y dos calentadores intermedios. La gran diferencia entre cada uno de los procesos es el catalizador usado y el diseño y forma de los reactores usados. Estas diferencias son las que imponen los criterios de operación de cada proceso.

[31]

A continuación se describe el esquema general que siguen la mayoría de los procesos de reformación.



Leyenda:

- P = prefraccionador.
- ST = agotador.
- SP = separador.
- D = desbutanizador.
- CCR = regeneración catalítica continua.

Figura 1.2. Proceso típico de reformación de naftas

### 1.2.5 Descripción del proceso típico de reformación catalítica.

La Figura 1.2, muestra un diagrama de proceso típico para la unidad de reformación catalítica. La alimentación proveniente de los fondos del separador de naftas (P) pasa por un proceso de hidrotratamiento con el fin de remover el azufre y el nitrógeno que contiene (Hidrotratadora, ST y SP). Sale de esta unidad y se precalienta hasta la temperatura de la reacción de reformación mediante intercambio de calor con los productos y con un calentador a fuego directo. Esta alimentación se mezcla con una corriente de hidrógeno

recirculada antes de entrar al primero de tres reactores (Sección de reformación). Las reacciones de reformación se llevan a cabo en estos reactores, los cuales son de lecho fijo. En el primer reactor la principal reacción es la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, esta es extremadamente endotérmica por lo que hay una gran caída en la temperatura. Para mantener la velocidad de reacción, los gases se recalientan en calentadores intermedios antes de pasar al segundo reactor. La reacción en el segundo reactor es también endotérmica pero en un menor grado comparado con el primer reactor, por lo que el efluente se recalienta antes de entrar al último reactor. El efluente deja el último reactor para ser enfriado y condensado parcialmente mediante intercambio de calor con una serie de corrientes frías y un condensador. Este efluente enfriado se lleva a un tanque de separación donde se obtiene una corriente gaseosa rica en hidrógeno y una corriente líquida de reformado. Parte de la corriente gaseosa se recircula a los reactores y el resto normalmente se manda a la unidad de hidrotratamiento de naftas para usarse en ese proceso. El hidrógeno recirculado proporciona la atmósfera necesaria para que se lleven a cabo las reacciones químicas además de que reduce el depósito de carbón en la superficie del catalizador, elevando el tiempo de operación del mismo. Por otro lado, el reformado líquido se lleva a una torre de estabilización (D y SP). Los fondos de esta columna consisten de reformado debutanizado el cual se manda al pozo de gasolinas para mezclarse con otras corrientes y de este modo cumplir con las especificaciones de la gasolina para motor. [31, 32]

Las condiciones típicas de operación para el proceso de reformación catalítica se encuentran en estos intervalos: [27, 31, 54]

- Temperaturas: 480 – 530°C    Temperatura Promedio: 505°C.
- Temperatura de entrada promedio al reactor (°C)
 

|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| 500 (inicio de la operación) | 515 (final de la operación) |
|------------------------------|-----------------------------|
- Presión de entrada al reactor: 15 –21 atm. [350 – 2700 kPa]
- Relación molar Hidrógeno / hidrocarburo (H<sub>2</sub>/Hid): 2–5
- LHSV: 1–3 VIVc<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>; Espacio velocidad promedio (LHSV)/hr      1.6

Como se dijo anteriormente la unidad de reformación de naftas cuenta con una serie de reactores empacados. El empaque de estos reactores consiste en partículas catalíticas a través de las cuales pasa la corriente de proceso. Este catalizador es el corazón del proceso, por lo que gran parte de este trabajo de investigación debe enfocarse al estudio de sus características y propiedades.

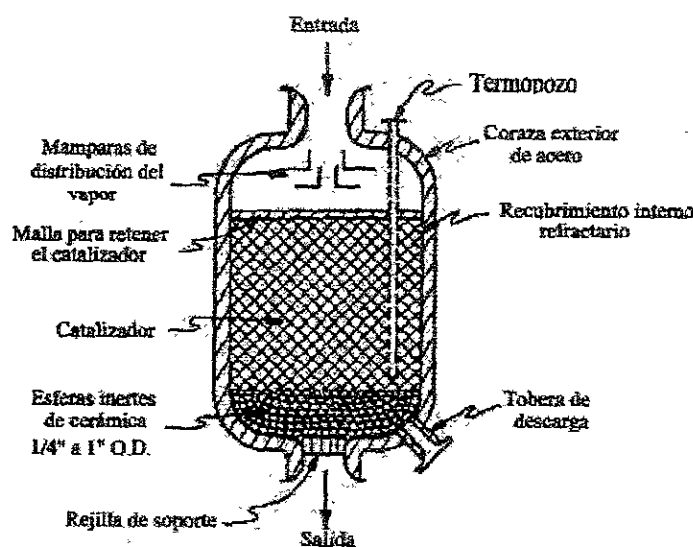


Figura 1.3 Corte transversal de un reactor catalítico típico

### 1.3 EL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN

#### 1.3.1 La catálisis heterogénea en los procesos industriales

El catalizador es una sustancia que acelera la reacción, pero que queda intacta al final de la misma. Tales catalizadores están frecuentemente en forma sólida, en una fase distinta a la de los reactivos, por lo que se les conoce como catalizadores heterogéneos. Estos catalizadores heterogéneos son pieza clave en muchos procesos químicos industriales, como la síntesis de amoníaco, la síntesis de metanol, o la reformación de hidrocarburos. [14]

Un catalizador sólido puede consistir de uno o varios componentes: [20]

- a) *Fase activa*: Responsable principal de la actividad catalítica, generalmente son metales de transición del grupo VIB (Mo, W) y VIIB (Pt, Re, Pd, Ni).
- b) *Promotor*: Es una sustancia que ayuda a que la fase activa trabaje mejor, aunque éste por sí sólo no presente una actividad catalítica considerable. Además de sinergizar la actividad de la fase activa, los promotores pueden tener otras propiedades

como la de mantener las propiedades estructurales del catalizador o proteger a la fase activa contra el envenenamiento. Algunos ejemplos de promotores son el níquel y el cobalto en catalizadores de hidrotratamiento o el renio en el catalizador de reformación de naftas.

c) *Soporte*: Como su nombre indica, son la base estructural del catalizador, debido a que consiste de un material sumamente poroso, también proporciona un área específica adecuada para la dispersión de la fase activa y los promotores. En algunos casos este soporte puede presentar también cierta actividad catalítica (p. ej.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en reacciones de isomerización), aunque en la mayor parte de los casos es una fase inactiva.

### 1.3.2 Catalizadores de reformación.

El primer catalizador de reformación que se usó comprendía una mezcla de cromo y óxido de molibdeno soportado en alúmina. Desde el inicio se vislumbró que este catalizador metal-óxido-soporte era muy probablemente un catalizador bifuncional ya que poseía centros metálicos capaces de efectuar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación buscadas y al mismo tiempo poseía propiedades ácidas que lo hacían efectivo en la isomerización y otras reacciones. Teniendo en cuenta estas características, se llegó a la conclusión de que un buen catalizador de reformación debería presentar ambas propiedades (centros ácidos y metales) o bien, se podrían utilizar dos catalizadores que tuvieran estas características, sin embargo esto último resultaría poco práctico. El catalizador anterior tiene la desventaja de que pierde muy pronto su actividad catalítica por lo que requiere regeneración frecuente, es decir de un tratamiento especial para restaurar sus sitios activos. Debido a este problema, y siguiendo con el razonamiento de la función doble, pronto se desarrolló un tipo de catalizador bifuncional más efectivo, comúnmente conocido como catalizador de función dual. En este catalizador se soporta un metal, como el platino, en una base de sílica-alúmina o una alúmina tratada con halógenos (Cl o F). En la bibliografía se menciona que el uso de bases de sílice / alúmina se ha dejado atrás y, recientemente, se ha desechado el uso de fluoruro, porque éste da un nivel de acidez demasiado elevado, difícil de ajustar y controlar en el reactor. El sistema actual de cloruro permite tener un control preciso de la acidez durante la operación de la planta. [16, 15]

Los catalizadores usados actualmente pueden constar de un solo metal como el caso de platino / alúmina, o pueden ser bimetálicos donde el platino se usa en combinación con un segundo metal, por ejemplo renio o rutenio. De este modo, la función metálica está dada por el platino, siendo el promotor otro metal como el renio, el germanio, o el iridio. La función metálica constituye una pequeña parte del catalizador, aproximadamente 0.6%. Los catalizadores bimetálicos presentan una mejor estabilidad operacional, pero son más sensibles al envenenamiento (p. ejemplo con azufre) y son más difíciles de regenerar. El metal catalizador se dispersa en un material poroso que sirve como soporte (p. ej. alúmina). [37]

Los catalizadores de reformación comerciales contienen alrededor de 0.25 – 0.8% peso de platino (Pt) y entre un 0.9% – 1% peso de un halógeno, generalmente cloro (Cl), adsorbido sobre la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Este catalizador actúa como un catalizador “bifuncional” pues el metal, que da la función metálica, promueve las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación; por otro lado, la función ácida la provee la alúmina y su acidez se promueve con cloro, dándose en este sitio las reacciones de isomerización, ciclización, y las de hidrocrqueo (Véase Figura 1.1 ). Los catalizadores más usados en la industria petrolera contienen también pequeñas cantidades de renio (Re), el cual actúa como promotor de los sitios metálicos, formando un catalizador más estable. El catalizador estudiado en este trabajo es de este tipo (Pt-Re /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). [15, 49, 23, 43]

La actividad del catalizador de reformación está en función de su área específica, el volumen de poro, del platino activo (función metálica) y del contenido de cloro (función ácida). Por ello, que la mejor manera de mantener estos catalizadores en buen estado y funcionando por tiempos más largos es conociendo perfectamente estas propiedades. Precisamente una de las prioridades de la presente tesis, es conocer de una mejor manera la función ácida y sus efectos sobre el reactor de reformación. [23]

### 1.3.3 El carácter ácido en las reacciones de reformación

Las propiedades catalíticas del catalizador (Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) usado en la reformación de naftas dependen tanto de las características del metal como de la acidez del soporte de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Como se explicó anteriormente, algunas de las reacciones de reformación son



catalizadas por una función ácida mientras que otras se promueven por una función metálica. Es precisamente esta bifuncionalidad la que hace importante el estudio de estos catalizadores. Por ello, se debe mantener un balance correcto entre las funciones metálicas y ácidas durante el proceso con el fin de optimizar su desempeño. La función metálica puede modificarse dependiendo de las técnicas de impregnación usadas y el tratamiento térmico seguido, mientras que la acidez natural de la alúmina se aumenta generalmente con Cl, F o ambos, hasta llegar a contenidos del halogenuro de alrededor de 0.9-1%. [45, 54, 48, 43]

La importancia del carácter ácido de la alúmina en las reacciones de reformación reside en que éste es el responsable de la formación de iones carbonio, ya sea por la separación de iones hidruro o por la adición de protones a las dobles ligaduras. Estos iones carbonio son los mediadores de reacciones tales como la isomerización de parafinas lineales y cíclicas y la hidrodeseintegración. La alúmina clorada en presencia de agua genera los sitios ácidos requeridos. Cabe mencionar que aún cuando la alúmina por sí sola presente cierta acidez, ésta no es suficiente como para poder formar los iones carbonio necesarios para las reacciones de reformación. [37, 49, 23, 16]

La alúmina contiene entre un 5 y 10% de agua, en la superficie de ésta se encuentran iones OH<sup>-</sup> que le imprimen un carácter anfótero, (acidez tipo Brønsted). Durante la preparación del catalizador, en la etapa de deshidratación, los iones OH<sup>-</sup>, vecinos de átomos de aluminio, se combinan dando agua y dejando así libre a un átomo de aluminio el cual adquiere un carácter ácido (acidez tipo Lewis); estos dos tipos de centros ácidos (OH<sup>-</sup> tipo Brønsted y Al<sup>3+</sup>)<sup>1</sup> deben ser considerados como los responsables directos de la actividad catalítica de la alúmina. La acidez tipo Brønsted se presenta tanto en las η como en las γ alúminas dependiendo del grado de hidratación de cada una de ellas. [48, 49]

En general los hidróxidos de aluminio y, por consiguiente, los óxidos hidratados no son ácidos muy fuertes. La acidez de los grupos OH<sup>-</sup> presentes en la superficie de la alúmina activa puede aumentarse por la proximidad de algunos iones de cloro. El cloro atrae electrones del enlace O-H, incrementando así la acidez de dicho grupo; el resultado de tal interacción entre el cloro y el grupo OH<sup>-</sup> es una conversión parcial de la superficie de la alúmina hidratada a una superficie que contiene grupos Cl<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>.

---

<sup>1</sup> Ácido de Brønsted: Causada por la presencia de protones.

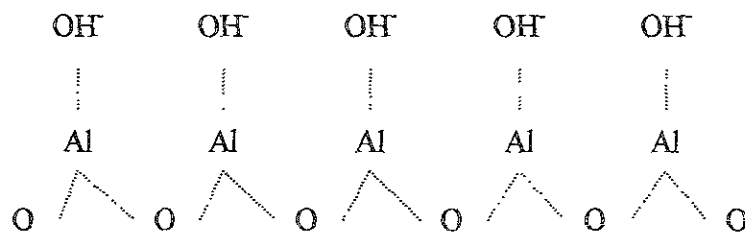


Figura 1.4 Superficie de la alúmina sin clorar

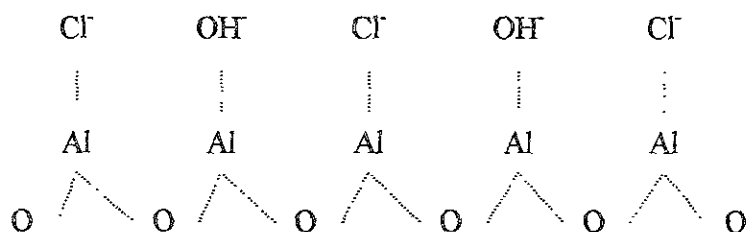


Figura 1.5 Superficie de la alúmina clorada

La acidez puede incrementarse progresivamente cuando los grupos  $\text{Cl}^-$  reemplazan a los grupos  $\text{OH}^-$ , pudiendo de esta forma controlar la acidez de la alúmina pues los grupos  $\text{AlCl}_3$  en presencia de agua son ácidos extremadamente fuertes. En las figuras 1.4 y 1.5 se muestra un esquema simplificado de la superficie de la alúmina sin clorar y clorada respectivamente.

El catalizador clorado requiere de la adición de agua con el fin de que se generen iones hidrógeno ( $\text{H}^-$  o  $\text{H}^+$ ) que faciliten las reacciones de isomerización en proceso de reformación.

Como resultado de la adición de agua, parte del cloro es eliminado o “lavado” de la superficie en forma de  $\text{HCl}$  por lo que es necesario reponerlo, es decir, el catalizador debe de rechlorarse si se desea conservar su función ácida. [48]

---

Ácido de Lewis: Se debe a su capacidad para recibir electrones.

La manera de clorar la superficie de la alúmina es mediante la adsorción de algún compuesto que contenga cloro, siendo las especies más simples el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{HCl}$ . De la literatura se sabe que cualquier molécula con al menos dos átomos de cloro en un átomo central es capaz de transformar la alúmina en un catalizador de isomerización activo. De este modo, moléculas como el fósgeno, el tetracloruro de carbono, el tricloroetano y el dicloroetano son excelentes candidatos para llevar a cabo esta cloración pues poseen un mayor poder de clorante que muchas otras moléculas. El agente clorante empleado en el proceso de reformación catalítica estudiado es el dicloroetano (DCE —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). Si se adiciona este compuesto clorado a la alimentación el catalizador puede regenerarse. Así es posible regular o controlar el contenido de cloro en el catalizador a través de la presencia simultánea de agua y compuestos clorados, como el  $\text{HCl}$  o el DCE, en la corriente alimentada. [45, 10]

El equilibrio de agua-cloruro es importante para los catalizadores que sólo contienen platino, pero para los catalizadores bimetálicos que contienen más de un metal como es este caso ( $\text{Pt}$  y  $\text{Re}$ ), este balance es especialmente vital ya que generalmente operan a niveles más bajos de agua en el gas de recirculación, a fin de optimizar el rendimiento y la estabilidad catalítica. Esto provoca una respuesta lenta de la unidad a los cambios en el sistema de inyección de cloruro, y otra a los ajustes después de la alteración. Debido a los niveles más bajos de agua en el gas de recirculación, el cloruro se distribuye más lentamente a través de estos catalizadores. Por ello se requiere mayor tiempo para que se alcance un nuevo valor de equilibrio de cloruro en el catalizador. [37]

El agua en la alimentación y en la corriente de hidrógeno recirculada se evita a toda costa, limitando su concentración a 5–10 ppm de agua. Como se mencionó anteriormente, el agua remueve el  $\text{Cl}$  del catalizador en forma de  $\text{HCl}$ . La formación de este compuesto debe evitarse en lo posible, y que el  $\text{HCl}$  corroe el equipo y tiende a disminuir la función de isomerización y de hidrocrqueo. Lo ideal es conservar los niveles de agua suficientemente bajos y constantes, sin embargo, debido a fallas en la operación de unidades anteriores a la de reformación, la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  a la entrada al reactor es muy variable y puede llegar hasta las 50 ppm en algunos casos. En promedio estas variaciones llegan a ser de 25 ppm de  $\text{H}_2\text{O}$ . [54, 31]

### 1.3.4 Desactivación del catalizador

Como consecuencia de que el catalizador pierda el balance entre el cloro y el agua y a que estas especies promueven la formación de naftenos y por consiguiente la de aromáticos, el catalizador deja de cumplir su cometido (se desactiva) pasando a ser un elemento inerte. En ese sentido, las parafinas en la corriente alimentada quedan expuestas a altas temperaturas sin otra posibilidad que ser desintegradas (craqueadas) a moléculas más pequeñas y por tanto de menor octanaje; adicionalmente, el rompimiento térmico de hidrocarburos inevitablemente genera coque sobre el catalizador desactivándolo aún más. Debido a la configuración del sistema de reacción, el cloro y el agua que contiene el primer reactor van a afectar el contenido de agua y cloro en el reactor que le sigue, por lo que el problema aumenta en cada reactor. [49]

#### 1.3.4.1 OTROS VENENOS

La actividad catalítica se reduce durante la operación no sólo por el depósito de coque y por pérdida de cloro, hay muchos otros factores que pueden alterar y desactivar al catalizador de reformación de naftas, entre ellos:

El azufre y los compuestos sulfurados causan envenenamiento temporal sobre el platino del catalizador y por lo tanto su desactivación. Este envenenamiento se previene al hidrotratar la corriente alimentada hasta un contenido de azufre menor a las 10 ppm.

Los compuestos básicos de nitrógeno en la alimentación neutralizan parte de la acidez de la alúmina y actúan como venenos temporales para la función de hidrocraqueo e isomerización. En general el contenido de N en la alimentación se mantiene por debajo de las 0.5 ppm. El arsénico, el cobre y el plomo actúan como venenos permanentes. [31, 54]

El cloro debe ser adicionado al catalizador durante la regeneración para aumentar el carácter ácido de la alúmina con lo que se favorecen las reacciones de isomerización y deshidrociclización. Sin embargo se considera un veneno cuando se encuentra en exceso sobre el catalizador. Los cloruros orgánicos en la alimentación reaccionan con la alúmina, aumentando la función ácida, incrementando el hidrocraqueo, e incrementando la formación de coque, por tanto disminuyendo el rendimiento de la gasolina. Algunas veces la función ácida debe aumentar, por lo que pequeñas cantidades de cloruros orgánicos como el dicloroetano se añaden a la alimentación. Además de los cloruros puestos intencionalmente en la alimentación, otros cloruros orgánicos pueden llegar al catalizador

como resultado de solventes clorados que han sido usados en otros procesos para controlar los depósitos de parafinas en las tuberías, tanques, etc. Ahora bien, cualquiera que sea su origen, es importante controlar la cantidad de estos cloruros orgánicos ya que estos compuestos pueden dañar al catalizador y causar problemas de corrosión en los equipos posteriores al incrementar la cantidad de HCl liberado por ellos. [54, 49]

*En la simulación que se desarrolló en este trabajo no se tomó en cuenta la desactivación del catalizador causada por otros agentes distintos al agua (balance agua / cloro).*

---

La desactivación catalítica es un fenómeno importante en los catalizadores de uso industrial así como en la evaluación básica de la cinética de las reacciones. Para que una reacción catalítica sea industrialmente viable generalmente es necesario minimizar cualquier desactivación que ocurra. Esto típicamente se logra a través de modificaciones en el catalizador, o por medio de un control cuidadoso de las condiciones de operación de la alimentación y el reactor. Si no se puede evitar la desactivación en gran medida, entonces es necesario aplicar procedimientos para regenerar el catalizador. La regeneración generalmente se utiliza cuando la desactivación ocurre por coquización o sinterización del catalizador, en los cuales los intervalos entre cada regeneración pueden durar meses, para la reformación de hidrocarburos en catalizadores con metales nobles, o del orden de minutos (regeneración continua) para el hidrocrqueo de hidrocarburos usando zeolitas sintéticas.

La rapidez de desactivación del catalizador dicta la temperatura y la presión de hidrógeno a las cuales operan las reformadoras catalíticas. Si estas condiciones son las adecuadas, las unidades de reformación de naftas pueden operar por meses e incluso años sin regeneración. Para el caso de la unidad de reformación de naftas, el proceso de regeneración del catalizador se detalla a continuación. [36]

#### **1.4 PROCESO DE REGENERACIÓN**

Durante la operación comercial normal el depósito de coque en el catalizador, la contaminación por impurezas alimentadas, la pérdida de cloro, y la sinterización del metal provocan una disminución en la actividad catalítica y afectan el balance entre las dos funciones (metálica y ácida). Por esto, cuando el catalizador se desactiva, es necesario regenerarlo. [43]

Los procesos de reformación se clasifican en continuos, cíclicos o semiregenerativos dependiendo de la frecuencia con que se regenera el catalizador.

Por ejemplo, el equipo para el proceso continuo está diseñado para permitir la remoción y reemplazo del catalizador durante la operación normal. Como resultado, el catalizador puede regenerarse continuamente y así mantener una gran actividad.

Por el otro lado, en el proceso semiregenerativo se requiere que la unidad de reformación se desconecte del resto del proceso para la regeneración del catalizador. Dependiendo de la severidad de la operación, se requerirá regenerar el catalizador cada 3 a 24 meses. El proceso Platforming que pertenece a este tipo de proceso, es el más usado en la mayoría de las refinerías.

El proceso cíclico se encuentra entre los dos anteriores. En este caso se cuenta además con un reactor adicional en el cual el catalizador puede regenerarse sin tener que parar toda la unidad. Cuando la actividad catalítica en uno de los reactores de proceso cae por debajo del nivel deseado, el reactor se aísla del resto del sistema y se reemplaza por el reactor adicional. El catalizador en el reactor reemplazado se pasa por un tratamiento especial para regenerarlo. Después de la regeneración este reactor se usa para reemplazar el siguiente reactor que lo necesite. [23]

La unidad reformadora de naftas, objeto de este proyecto de investigación, pertenece al tipo de proceso con regeneración continua. El flujo de hidrocarburos y del catalizador dentro de los reactores de reformación catalítica con regeneración continua se muestra en los siguientes esquemas.

En la Figura 1.6 se muestran las partes principales de un reactor de reformación catalítica con regeneración continua. Se presenta un corte transversal del segundo reactor de reformación, así como la parte inferior del primero y la superior del tercero. El flujo de hidrocarburo alimentado a estos reactores sigue la siguiente trayectoria (Figura 1.7). El hidrocarburo entra por la zona de carga del Reactor 1 (no presentada), cruza la zona del catalizador, hasta llegar al tubo central de dicho reactor, saliendo a través del efluente del Reactor 1. Esta corriente se calienta nuevamente y se introduce por la carga del Reactor 2, pasa nuevamente a través del lecho catalítico y llega al tubo central desde donde sale del

reactor por el efluente del Reactor 2. Este mismo ciclo se repite entre el segundo y tercer reactor.

El flujo de catalizador que se presenta en la Figura 1.8 sigue otra trayectoria. En este caso el catalizador se introduce continuamente en la canasta exterior del Reactor 1. Aquí se lleva a cabo la primera parte de las reacciones de reformación. El catalizador se distribuye posteriormente a través de los tubos de transferencia hacia el segundo reactor donde la corriente de naftas sigue reaccionando en un menor grado. Cabe mencionar que la velocidad de flujo del catalizador es sumamente baja comparada con la del flujo de las naftas, por lo que puede representarse el comportamiento de este catalizador como prácticamente estático. El catalizador sigue el mismo trayecto hacia el tercer reactor desde donde sale hacia la zona de regeneración.

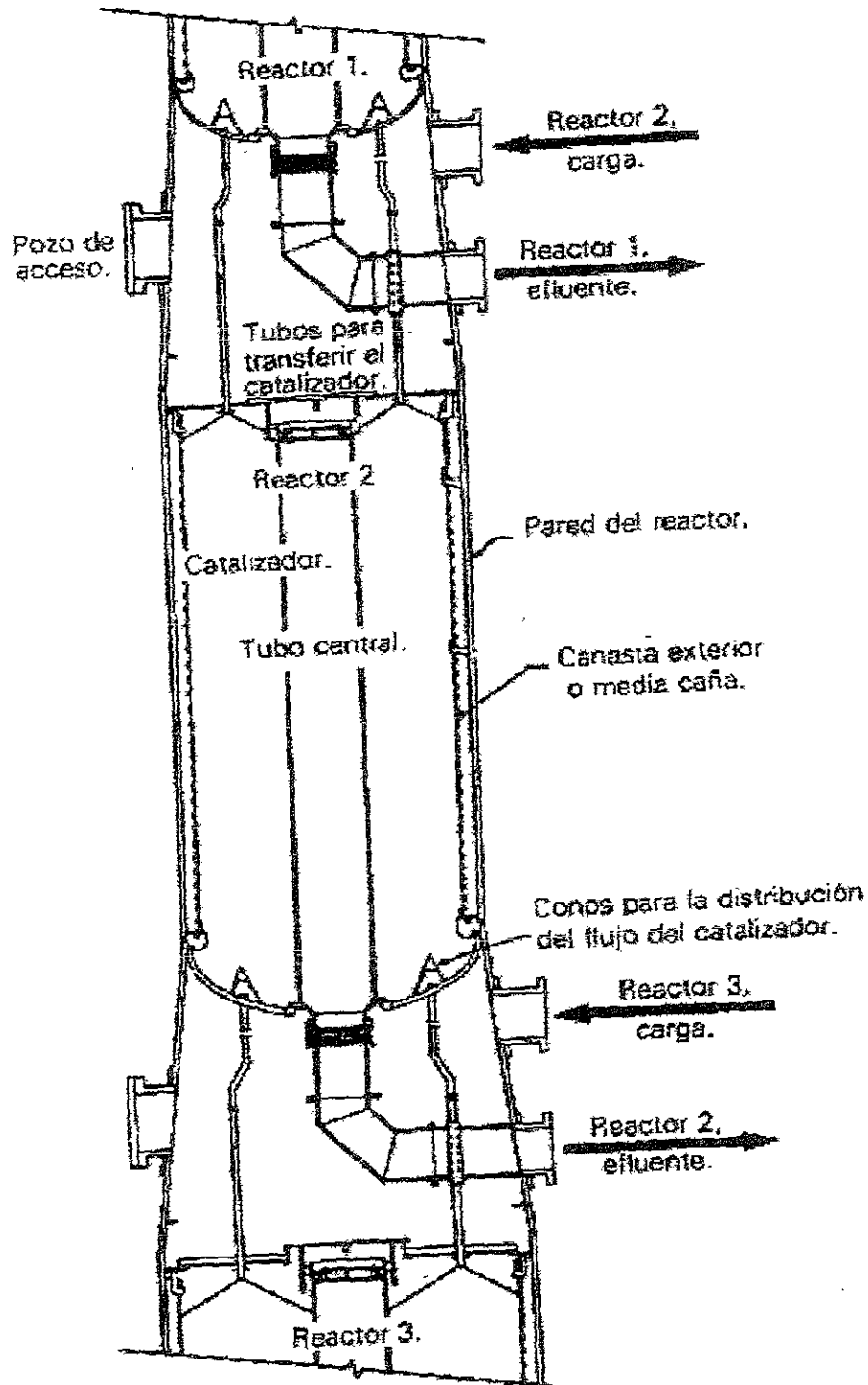


Figura 1.6 Corte transversal del la sección de reacción de reformación de naftas



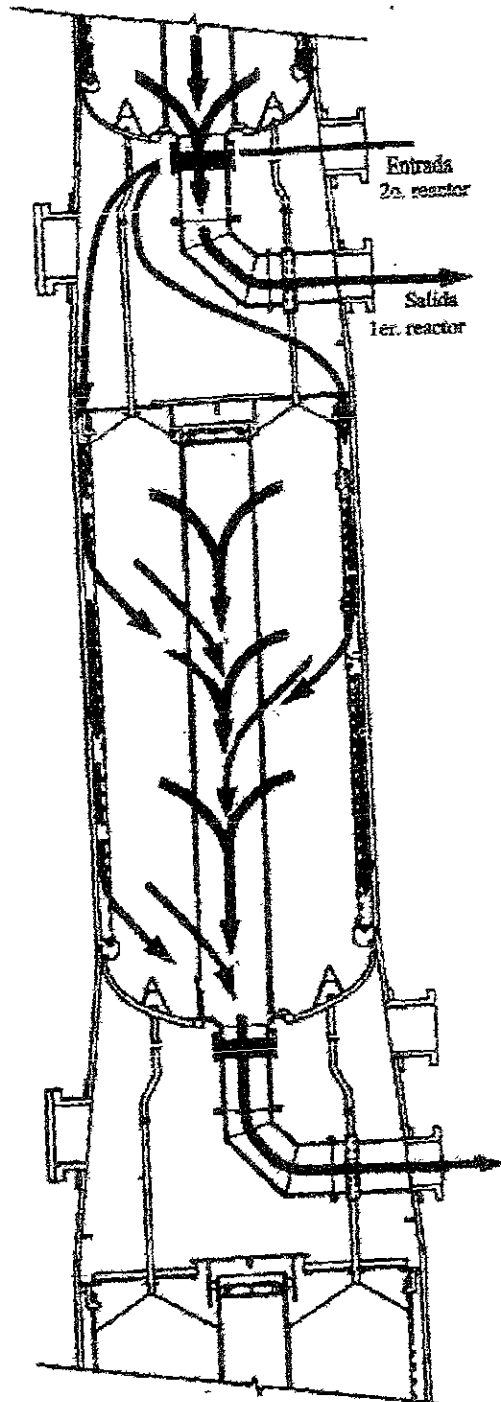


Figura 1.7 Flujo del hidrocarburo

La primer etapa de la regeneración consiste en el quemado del coque y la segunda es la **recloración**, también llamada "rejuvenecimiento". La recloración tiene dos objetivos; la redispersión de la fase metálica y la de proveer la concentración óptima de cloro para la promoción de la acidez.

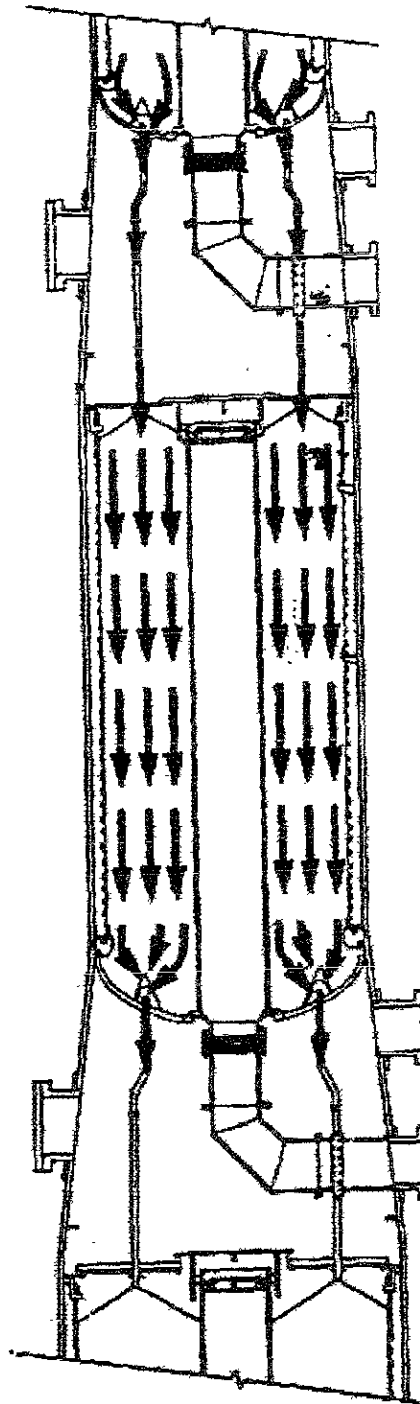


Figura 1.8 Flujo del catalizador

Durante la combustión del coque en la primera etapa de la regeneración, se produce agua, la cual lava el cloro de la superficie del catalizador. La concentración de cloro cae entonces de un valor de 0.9 – 1 % en peso a 0.4 – 0.5% en peso. Debido a que durante la primera

etapa de la regeneración del catalizador se pierde el cloro que le da el carácter ácido al catalizador (promoción de las reacciones de isomerización entre otras) es necesario reponerlo, lo cual se hace añadiendo algún compuesto clorado como el tetracloruro de carbono o algún policloroetano (DCE). Aún ahora, cuando se reduce el catalizador gastado y se le repone el cloro perdido, es difícil saber con que cantidades de cloro y agua queda el reactor. Sin embargo cuando se considera que se encuentra “en las condiciones adecuadas”, el reactor se vuelve a poner en operación. Por esto es importante tener un medio más seguro para conocer las cantidades de cloro a adicionar, como puede ser un modelo matemático del proceso aplicado a una simulación de la unidad de reformación. [43, 49]

A pesar de lo delicados que pueden resultar al momento de la operación, los actuales catalizadores bifuncionales, son capaces de operar en los procesos de reformación por largos periodos de tiempo sin regeneración, y a un costo que los ha hecho sumamente atractivos para su uso comercial. [16]



# CAPÍTULO 2.

## CONTENIDO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>2</b> | <b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>                              | <b>27</b> |
| 2.1      | Introducción.....  | 27        |
| 2.2      | Simulación y Modelos matemáticos.....                                | 27        |
| 2.3      | Modelo de Cálculo desarrollado.....                                  | 30        |
| 2.3.1    | Modelo inicial .....   | 30        |
| 2.3.2    | Simplificación del modelo inicial. Suposiciones y justificación..... | 33        |
| 2.3.3    | Adimensionalización del modelo final.....                            | 36        |
| 2.3.4    | Condiciones de frontera .....  | 38        |
| 2.4      | Método de resolución del sistema planteado. ....                     | 40        |
| 2.5      | Alimentación de las especies en forma de escalón (pulsos) .....      | 40        |
| 2.6      | Intervalos de comparación. ....                                      | 43        |
| 2.6.1    | Catalizador estudiado.....   | 43        |

## INDICE DE ILUSTRACIONES

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figura 2.1 | Flujo dentro del reactor de reformación.....              | 32 |
| Figura 2.2 | Esquema de las tres secciones del sistema estudiado ..... | 39 |
| Figura 2.3 | Estructura de los escalones de cada componente .....      | 42 |

## INDICE DE TABLAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Tabla 2.1 | Compuestos involucrados en la reclusión.....                   | 33 |
| Tabla 2.2 | Valores de las constantes según el segmento del escalón .....  | 42 |
| Tabla 2.3 | Características del catalizador RNA-1 .....                    | 44 |
| Tabla 2.4 | Niveles de reactivos alimentados en el catalizador RNA-1 ..... | 44 |

## CAPÍTULO 2.

### 2 Planteamiento del Problema

#### **2.1 Introducción**

Este trabajo está enfocado al estudio teórico de la dinámica del proceso de adsorción/desorción de cloruros sobre  $\gamma$ -alúmina, dentro de un reactor de lecho empacado, la cual es parte importante del catalizador usado en procesos de refinación del petróleo tales como la isomerización de parafinas y la reformación catalítica de naftas.

Como se explicó en el capítulo anterior, la relación cloruro/agua existente en los catalizadores de reformación de naftas (es decir, en el soporte), es sumamente importante, pues cualquier variación puede llevar a resultados indeseables en el proceso. De allí se desprende que resulta vital conocer adecuadamente el comportamiento dinámico del proceso de adsorción y desorción del cloro en la alúmina y su relación con la cantidad de agua presente en dicho soporte. De esta manera se podrá tener un control adecuado sobre los procesos donde actúa este catalizador.

Aunque el objetivo primario debería ser ajustar el carácter metálico y ácido del catalizador de manera que se adapte a las condiciones de reacción, en la práctica, es más común que las condiciones de operación se modifiquen para adaptarse a las características de un catalizador dado. [37]

Con el propósito de tener una herramienta que pueda ayudar a realizar el ajuste de las condiciones en el catalizador, se planteó el siguiente modelo matemático que simula el comportamiento de la adsorción y desorción de cloro sobre la superficie del catalizador de reformación de naftas.

#### **2.2 Simulación y Modelos matemáticos**

La eficiencia del proceso de reformación catalítica y en general de cualquier proceso donde se utilice un catalizador depende en gran medida de las propiedades del catalizador usado, si queremos mejorar esas propiedades es necesario conocer el principio de su fundamento.

Para ello es indispensable determinar los parámetros físicos y fisicoquímicos y las relaciones entre ellos. Esta determinación se realiza usualmente de forma experimental, la cual resulta costosa y bastante complicada. Sin embargo, se cuenta con otra alternativa mucho más simple y rápida de estudiar estos procesos la cual consiste en diseñar y evaluar los procesos y equipos por medio de simuladores. Si se conocen los principios que regulan el funcionamiento de un equipo, proceso o sistema, resulta mucho más económico y rápido programar y simular en una computadora dicho proceso en vez de construir un modelo experimental o una planta piloto que puede ser sumamente difícil de operar y de controlar. El tiempo que uno tarda en obtener resultados por medio de un simulador es mucho menor que el tiempo que uno tarda en desarrollar y completar un experimento. Para lograr una simulación correcta del proceso estudiado, es necesario primero plantear un modelo matemático de este proceso.

Un modelo es una representación simplificada de un fenómeno que nos permite sacar conclusiones acerca del mismo. Las relaciones entre el modelo y el fenómeno pueden establecerse en forma de ecuaciones algebraicas, diferenciales, integrales o un como conjunto de ellas, estas ecuaciones describen entonces el comportamiento del objeto de estudio, del fenómeno o proceso.

Debido a que el modelo es una versión simplificada de la realidad, éste no la reproduce de forma perfecta, en realidad cualquier modelo presentará cuatro limitaciones principales dependiendo de que tantas simplificaciones se hayan considerado: [15]

- Tipo, cantidad y exactitud de los datos disponibles para crear el modelo
- Herramientas numéricas disponibles y su precisión
- La facilidad que se tenga para extrapolar los resultados obtenidos del modelo, fuera del intervalo de los datos usados originalmente para ajustar el mismo, así como de la validez y confiabilidad de estos datos.
- Sensibilidad a los parámetros del modelo

La solución de sistemas diferenciales multivariados, como los planteados en esta tesis, es bastante compleja. Para resolverlos es necesario el uso de métodos numéricos que realizan

una gran cantidad de cálculos por lo que se requiere de una computadora rápida con algoritmos eficientes.

Aún cuando hay trabajos publicados sobre la simulación dinámica de reactores tubulares, muy pocos toman en cuenta las especies adsorbidas sobre el sólido. Por otro lado, también se han escrito artículos sobre la cinética de la adsorción–desorción de cloro pero ninguno aplica a la simulación dinámica de un reactor. Debido a esto, resultó difícil llevar a cabo una comparación adecuada entre el modelo utilizado en este trabajo, y algunos modelos publicados anteriormente.

No obstante, se sabe que si se cuenta con coeficientes cinéticos y de transporte para un sistema, es posible simular el comportamiento de cualquier reactor catalítico heterogéneo, incorporando estos coeficientes a las ecuaciones de continuidad.

Los modelos con que se cuenta actualmente para modelar estos reactores se clasifican en heterogéneos y pseudohomogéneos. Los modelos heterogéneos proponen ecuaciones de conservación separadas para la fase fluida y el sólido. Por otro lado los modelos pseudohomogéneos no consideran de forma explícita la presencia del catalizador, es decir no distinguen entre la fase fluida y el sólido. Entre los modelos pseudohomogéneos, el modelo más sencillo es el pseudohomogéneo unidimensional, el cual considera el mezclado sólo en la dirección axial. [19]

Se decidió estudiar el proceso de adsorción–desorción de cloro desde el punto de vista dinámico, es decir teniendo en cuenta las variaciones de dicho proceso a través del tiempo pues se ha visto que el desempeño de cualquier proceso puede mejorarse si se opera en condiciones cambiantes a través del tiempo, es decir de una forma más cercana a la realidad. Además el estado estacionario no siempre resulta conveniente ni satisfactorio para explicar el comportamiento de un reactor catalítico.

Para que este modelo en estado dinámico pueda describir adecuadamente al reactor de lecho fijo debe cumplir con los siguientes requisitos: [51]

- Debe representar un sistema conservativo en el balance de masa (y de energía si se tiene un caso distinto al isotérmico);
- Debe poder reproducir correctamente el estado estacionario;
- Debe describir de la forma más cercana a la realidad las variables del sistema.

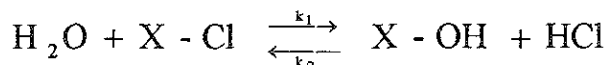
Por otro lado un modelo dinámico es más complejo y presenta mayores dificultades en su solución que un modelo estacionario. Además se requiere que este modelo tenga gran estabilidad, sobre todo si el modelo es no adiabático y no isotérmico.

Aún cuando los modelos matemáticos pueden usarse para describir una gran variedad de fenómenos, inclusive si se trata de una misma clase de modelo, el método numérico y el sistema de ecuaciones será necesariamente específico para cada problema. [20]

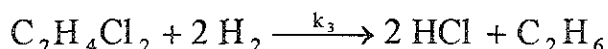
## 2.3 Modelo de Cálculo desarrollado.

### 2.3.1 Modelo inicial

Con el propósito de modelar la dinámica de adsorción–desorción de agua y cloro sobre la  $\gamma$ -alúmina, se planteó el siguiente esquema de reacción:



**Ecuación 2.1**



**Ecuación 2.2**

La primer ecuación (Ecuación 2.1), representa el proceso de adsorción/desorción de cloro sobre la superficie del catalizador, es decir, es una reacción reversible. El agua, al combinarse con un sitio superficial clorado (X-Cl), produce ácido clorhídrico y sustituye al sitio clorado por un hidroxilo, esta misma reacción sucede en sentido inverso. La Ecuación 2.2 muestra la reacción de formación de HCl necesario para llevar a cabo la regeneración del catalizador, al desplazar el equilibrio de la primer reacción hacia la izquierda. Para el caso considerado, el agente clorante que se eligió, es el dicloroetano, ya que este es el compuesto usado en el proceso industrial de reformación catalítica de naftas. El dicloroetano ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) reacciona con el hidrógeno presente en la fase fluida dentro del reactor provocando la descomposición del primero y la formación de HCl.

El modelo que se empleará en este trabajo es un modelo pseudohomogéneo unidimensional en estado dinámico. Con el fin de simplificar el modelo y aún cuando esto se contrapone a la realidad del reactor estudiado, debemos suponer que el reactor se comporta como un medio isotrópico continuo. Esto significa que las propiedades del reactor son las mismas en



cualquier dirección del espacio y en cualquier momento y que no hay distinción entre las fases fluida y sólida. [20]

De la suposición anterior y empleando la ley de Fick de la difusión, podemos plantear los balances de materia para cada componente involucrado en el proceso:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r(D_e)_r \frac{\partial C_k}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial z} \left( -u C_k + (D_e)_L \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) \pm r_p \rho_B r_k = r \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad k = 1..N$$

**Ecuación 2.3**

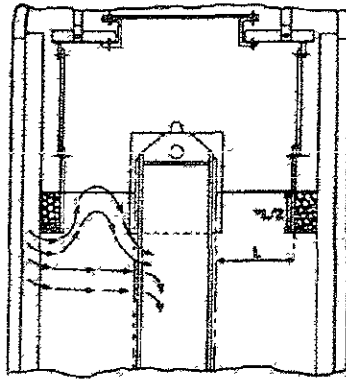
La ecuación anterior representa un juego de N ecuaciones donde N es el número de componentes involucrados en el sistema. El primer término del lado izquierdo de cada ecuación corresponde al término difusivo de la ecuación de continuidad, el segundo es el término convectivo, mientras que el tercero se refiere al término de reacción. El término del lado derecho es la acumulación de cada especie dentro del reactor. El signo del término de reacción dependerá de si el componente es un reactivo o producto en cada reacción.

Por otro lado, a partir de la ley de Fourier y del balance de energía se obtienen las ecuaciones de energía, una por cada reacción considerada:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r(k_e)_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial z} \left( -u \rho C_p T + (k_e)_L \frac{\partial T}{\partial z} \right) \pm \sum_i (\Delta H_{ri}) \rho_B r_i = r \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

**Ecuación 2.4**

Ahora bien, ya que en este trabajo se considerará como primera aproximación que el reactor es isotérmico y que el perfil de velocidades es plano en la coordenada radial (o sea,  $u \neq u(r)$ ) y por tanto  $dC_k/dr = 0$ , se despreciarán tanto el término radial en el balance de masa, como el balance de energía. Se tomará el caso isotérmico pues no se tiene información suficiente como para evaluar adecuadamente la expresión del balance de energía, sin embargo otros autores han encontrado que en sistemas similares, como los reactores de isomerización gas-sólido, la resistencia a la transferencia de calor es despreciable y el calor de reacción no es significativo [50, 19, 35], lo que justifica en cierto modo la simplificación anterior.



**Figura 2.1 Flujo dentro del reactor de reformación**

En la Figura anterior (2.1) se muestra un corte del reactor de reformación mostrado en el Capítulo 1. En esta figura se esquematiza el perfil de flujo que siguen los hidrocarburos y por lo tanto las especies en la fase fluida que nos interesan ( $H_2O$ ,  $DCE$ ,  $HCl$ ). Como se puede observar, el flujo de la fase fluida atraviesa la zona del catalizador prácticamente en la dirección axial (en la dirección L del diagrama). Solamente en los extremos del reactor, el flujo radial puede ser importante para la solución. Esto justifica la suposición de que el perfil de velocidades en la coordenada radial es plano.

Así, a partir del sistema de reacción anterior y tras implementar las simplificaciones citadas anteriormente, se obtuvieron las ecuaciones de continuidad correspondientes, lo que nos dio un primer modelo matemático:

$$(D_k)_L \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_k}{\partial z} \pm r_p \rho_B = \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad k = 1..N$$

**Ecuación 2.5**

Para cada especie involucrada en este proceso, el balance anterior queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\text{H}_2\text{O} : D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\text{H}_2\text{O}} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{\text{H}_2\text{O}} - r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{H}_2\text{O}} \\
\text{HCl} : D_{\text{HCl}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\text{HCl}} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{\text{HCl}} + r_1 + r_2 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{HCl}} \\
\text{DCE} : D_{\text{DCE}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\text{DCE}} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{\text{DCE}} - r_2 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{DCE}} \\
\text{Et} : D_{\text{Et}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\text{Et}} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{\text{Et}} + r_2 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{Et}} \\
\text{H}_2 : D_{\text{H}_2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\text{H}_2} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{\text{H}_2} - r_2 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\text{H}_2} \\
\overline{\text{OH}} : D_{\overline{\text{OH}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\overline{\text{OH}}} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{\overline{\text{OH}}} + r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\overline{\text{OH}}} \\
\overline{\text{Cl}} : D_{\overline{\text{Cl}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\overline{\text{Cl}}} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{\overline{\text{Cl}}} - r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\overline{\text{Cl}}}
\end{aligned}$$

**Ecuación 2.6**

Donde  $r_1$  y  $r_2$  son las velocidades de reacción, las cuales se definen como:

$$\begin{aligned}
r_1 &= k_1(\overline{\text{Cl}})(\text{H}_2\text{O}) - k_2(\overline{\text{OH}})(\text{HCl}) \\
r_2 &= k_3'(C_2\text{H}_4\text{Cl}_2)(\text{H}_2)^2
\end{aligned}$$

**Ecuación 2.7**

No todas las expresiones planteadas en la Ecuación 2.6 son independientes entre sí, pues por ejemplo, es posible obtener la concentración del hidroxilos superficial conociendo la concentración del cloruro superficial (Véase Ecuación 2.8).

| Componente        | Fórmula                                       | Id.              | Componente            | Fórmula        | Id.            |
|-------------------|---|------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| Agua              | H <sub>2</sub> O                              | H <sub>2</sub> O | Hidrógeno             | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
| Acido Clorhídrico | HCl   | HCl              | Hidroxilos adsorbidos | OH             | OH             |
| Dicloroetano      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | DCE              | Cloruros adsorbidos   | Cl             | Cl             |
| Etano             | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                 | Et               |                       |                |                |

**Tabla 2.1 Compuestos involucrados en la recloración**

### 2.3.2 Simplificación del modelo inicial. Suposiciones y justificación.

Con el propósito de conseguir resultados más apegados a la realidad y de facilitar el proceso de cálculo del sistema de ecuaciones obtenidas a partir del modelo inicial, se hicieron algunas suposiciones teniendo en cuenta el proceso de Reformación de Naftas

antes descrito. Además de la suposición de que el reactor es un medio isotrópico continuo y que es isotérmico, las suposiciones que se hicieron para modelar la dinámica de adsorción/desorción de cloro fueron:

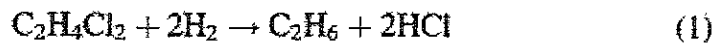
1. La alúmina está cubierta de una monocapa de iones hidroxilo, que pueden sustituirse por cloruros. No se considera la participación de iones oxígeno en la superficie.
2. La suma de las concentraciones de los iones hidroxilo y cloruro en la superficie es constante.

$$\overline{OH}_o = \overline{OH} + \overline{Cl}$$

**Ecuación 2.8**

3. La reacción de descomposición es irreversible y se presenta en un solo paso.

En trabajos realizados por otros autores, se ha visto que la reacción de descloración del 1,2-dicloroetano en un medio sin oxígeno es de la siguiente manera:



**Ecuación 2.9**

Según el esquema de reacción planteado, el mecanismo de reacción detallado involucraría una reacción en el sitio activo del catalizador (representada como \*) entre el cloro adsorbido y el hidrógeno de la superficie, produciendo en última instancia HCl gaseoso, lo cual daría una expresión como la reacción (2). Con el fin de modelar la cinética, se supuso que el paso limitante en el mecanismo de reacción no involucraba ninguno de los pasos inherentes a la segunda reacción. Basándose en esta suposición, se esperaría que la reacción (2) alcanzara un equilibrio dinámico. De la reacción (2) puede verse fácilmente que entre mayor cantidad de HCl se forme en el reactor, la cantidad de cloro adsorbido también aumentará. [10]

4. Se considera que la concentración de hidrógeno en el reactor es constante, ya que la cantidad de hidrógeno que entra al reactor es muchas veces mayor a la cantidad de agente clorante. Así:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{H_2} = 0$$

**Ecuación 2.10**

$$r_2 = k'_3(C_2H_4Cl_2)(H_2)^2 = k_3(C_2H_4Cl_2) \quad k_3 = k'_3(H_2)^2$$

**Ecuación 2.11**

La expresión 2.11 puede justificarse considerando un estudio realizado [10] donde se encontró una ecuación para la rapidez de reacción de la descloración del DCE.

$$r = k\theta_v P_{C_2H_4Cl_2} P_{H_2} = k \frac{P_{C_2H_4Cl_2} P_{H_2}}{1 + (P_{HCl}/\sqrt{K}P_{H_2})}$$

**Ecuación 2.12**

Si tomamos la ecuación anterior, y la aplicamos a nuestra investigación, considerando que hay un exceso de hidrógeno en el reactor, tendremos lo siguiente:

$$r = k' \frac{P_{C_2H_4Cl_2}}{1 + (P_{HCl}/\sqrt{K'})}$$

**Ecuación 2.13**

De acuerdo a este mismo estudio, como  $K' \gg P_{HCl}$ , entonces  $1 + (P_{HCl}/\sqrt{K'}) \rightarrow 1$ ; por lo tanto

$$r = k' \frac{P_{C_2H_4Cl_2}}{1} = k_3(C_2H_4Cl_2)$$

**Ecuación 2.14**

5. El paso determinante es el de la reacción superficial. La adsorción y desorción son relativamente rápidos. Se considera que la reacción de descomposición es casi instantánea.

$$k_2 > k_1$$

**Ecuación 2.15**

De la literatura, se encontró que el DCE se destruía completamente a 375°C y que, para un intervalo de temperaturas de 250° a 400°C, el único producto que contenía cloro después de la oxidación era el HCl [29]. La temperatura de reacción en los reactores de reformación de naftas se encuentra entre los 480°C y 530°C, con lo cual se esperaba que el DCE se descompusiera casi instantáneamente en HCl en su totalidad.

6. Los cloruros e hidroxilos solo pueden existir como especies en la fase sólida. Debido a que se encuentran adsorbidos en la superficie del catalizador, la velocidad de flujo y la difusividad de estas especies es cero. Esta es la base del modelo pseudohomogéneo.

$$D_{\overline{OH}} = D_{\overline{Cl}} = 0; \quad u_{\overline{OH}} = u_{\overline{Cl}} = 0;$$

$$\begin{aligned} \overline{OH} : + r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\overline{OH}} \\ \overline{Cl} : - r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\overline{Cl}} \end{aligned}$$

### Ecuación 2.16

Aplicando las suposiciones al modelo inicial, llegamos al modelo que se utilizó para simular el comportamiento del reactor de reformación en la etapa de cloración.

$$\begin{aligned} H_2O : D_{H_2O} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{H_2O} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{H_2O} - r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{H_2O} \\ HCl : D_{HCl} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{HCl} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{HCl} + r_1 + 2r_2 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{HCl} \\ DCE : D_{DCE} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{DCE} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{DCE} - r_2 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{DCE} \\ Et : D_{Et} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{Et} - u \frac{\partial}{\partial z} C_{Et} + r_2 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{Et} \\ \overline{OH} : + r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\overline{OH}} \\ \overline{Cl} : - r_1 &= \frac{\partial}{\partial t} C_{\overline{Cl}} \end{aligned}$$

Siendo las expresiones de  $r_1$  y  $r_2$  iguales a las de la ecuación 2.7.

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(\overline{Cl})(H_2O) - k_2(\overline{OH})(HCl) \\ r_2 &= k'_3(C_2H_4Cl_2)(H_2)^2 \end{aligned}$$

### 2.3.3 Adimensionalización del modelo final.

Una forma muy conveniente de resolver el modelo planteado anteriormente, es ponerlo en términos de variables y números adimensionales, las cuales pueden escribirse como sigue:

$$\begin{aligned} \text{a) } \Phi_k &= \frac{C_k}{\rho_{ref}} & \text{b) } s &= \frac{z}{L} & \text{c) } \tau &= \frac{t}{(L/u)} & \text{d) } Pe_{M,k} &= \frac{u d_p}{(D_k)_L} \end{aligned}$$

### Ecuación 2.17

En la ecuación anterior (a), la variable  $\rho_{ref}$ , se refiere a la densidad de referencia tomada para cada componente dependiendo de la fase donde se encuentre. La densidad de referencia será para nuestro caso, la mayor concentración volumétrica presente en cada

fase. Así, para las especies en la fase fluida,  $\rho_{ref} = \rho_{f,ref}$  y para las especies en fase sólida,  $\rho_{ref} = \rho_{s,ref}$ .

Aplicando las variables anteriores, el balance de materia final adimensional queda:

$$\frac{1}{Pe_{Mk}} \frac{d_p}{L} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \Phi_k - \frac{\partial}{\partial s} \Phi_k \pm \frac{L}{u \rho_{ref}} r_p \rho_B = \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_k \quad k = 1..N$$

**Ecuación 2.18**

Esta adimensionalización mejora el proceso del cálculo, ya que acota las variables en un intervalo entre 0 y 1, en el caso de la concentración y la longitud adimensional ( $\Phi_k$  y  $s$ ), y reduce el intervalo de valores para el resto de las variables.

El modelo final para cada una de las especies queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} H_2O: \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_{H_2O} &= \frac{d_p}{Pe_{M,H_2O}} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \Phi_{H_2O} - \frac{\partial}{\partial s} \Phi_{H_2O} + \frac{L}{u \rho_{f,ref}} (-r_1) \\ HCl: \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_{HCl} &= \frac{d_p}{Pe_{M,HCl}} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \Phi_{HCl} - \frac{\partial}{\partial s} \Phi_{HCl} + \frac{L}{u \rho_{f,ref}} (r_1 + 2r_2) \\ DCE: \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_{DCE} &= \frac{d_p}{Pe_{M,DCE}} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \Phi_{DCE} - \frac{\partial}{\partial s} \Phi_{DCE} + \frac{L}{u \rho_{f,ref}} (-r_2) \\ Et: \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_{Et} &= \frac{d_p}{Pe_{M,Et}} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \Phi_{Et} - \frac{\partial}{\partial s} \Phi_{Et} + \frac{L}{u \rho_{f,ref}} (r_2) \\ \overline{OH}: \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_{\overline{OH}} &= \frac{L}{u \rho_{s,ref}} (r_1) \\ \overline{Cl}: \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_{\overline{Cl}} &= \frac{L}{u \rho_{s,ref}} (-r_1) \end{aligned}$$

**Ecuación 2.19**

Las ecuaciones de velocidad de reacción adimensionales, quedan:

$$\begin{aligned} r_1 &= (k_1 \Phi_{H_2O} \Phi_{\overline{Cl}} - k_2 \Phi_{HCl} \Phi_{\overline{OH}}) \rho_{f,ref} \rho_{s,ref} \\ r_2 &= (k_3 \Phi_{DCE}) \rho_{f,ref} \end{aligned}$$

**Ecuación 2.20**

Entonces, para N componentes tendremos N balances de materia, o sea N variables con N ecuaciones diferenciales parciales. Cada ecuación requiere dos condiciones de frontera espaciales y una temporal, por lo que para resolver éste sistema de ecuaciones diferenciales parciales, necesitamos en total 3\*N condiciones de frontera. Con N = 6, es decir, el presente caso, tendremos 18 condiciones a la frontera.

### 2.3.4 Condiciones de frontera

Un fenómeno físico o sistema debe separarse del resto del universo con el fin de estudiarlo. Para ello se utilizan las *fronteras*, las cuales son superficies matemáticas idealizadas. Las condiciones de frontera son necesarias para obtener una solución matemática particular de las ecuaciones diferenciales de conservación. Ahora que desde el punto de vista físico, estas condiciones deben representar a las características externas del sistema, expresando al mismo tiempo la interacción entre este universo y el sistema estudiado. [20] Las condiciones de frontera elegidas ayudarán a obtener resultados más exactos y confiables, entre mejor describan la interacción entre el sistema y sus alrededores. Las condiciones de frontera utilizadas para esta simulación, se describen a continuación.

La ecuación diferencial ordinaria que describe el transporte por convección y mezclado axial en estado estacionario de una especie que sufre una transformación química con cinética de primer orden (adimensionalizada) es: [12]

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2}{ds^2} f - \frac{d}{ds} f - Rf = 0$$

**Ecuación 2.21**

donde  $f$  es la fracción de reactivo restante,  $s$  es la coordenada axial adimensionalizada y  $R$  es el número de Damköler para una reacción de primer orden. Para la ecuación anterior (Ecuación 2.21), el Peclet se define como  $(L u / D_L)$ . La ecuación anterior fue resuelta por Danckwerts en 1953. Para obtener las condiciones a la frontera aplicables a la ecuación anterior, se debe considerar un balance de materia para un plano perpendicular al flujo:

$$f(-) - \frac{1}{Pe(-)} \frac{df}{ds}(-) = f(+)- \frac{1}{Pe(+)} \frac{df}{ds}(+)$$

**Ecuación 2.22**

Donde  $f^*$  es el término convectivo y  $(1/Pe)(df^*/ds)$  es el término difusivo. Los signos  $(-)$  y  $(+)$  de la ecuación anterior se refieren a la posición inmediatamente anterior e inmediatamente posterior al plano. Ahora bien, si se supone que el mezclado sucede sólo dentro del reactor, es decir, el coeficiente de difusividad tiende a cero antes de entrar al reactor, hasta un valor constante dentro del reactor y regresando a cero al salir, el balance a la entrada del sistema queda:

$$f(+)- \frac{1}{Pe(+)} \frac{df}{ds}(+) = f(-) = 1$$

**Ecuación 2.23**



A la salida, el gradiente debe ser cero:

$$\frac{df}{ds}(1^-) = 0$$

**Ecuación 2.24**

Sobre la base de las condiciones planteadas por Danckwerts al resolver el problema anterior, se plantearon las condiciones de frontera de este trabajo.

Entonces, el reactor queda dividido en tres secciones: la de entrada, la de reacción, y la de salida. Véase Figura 2.2.

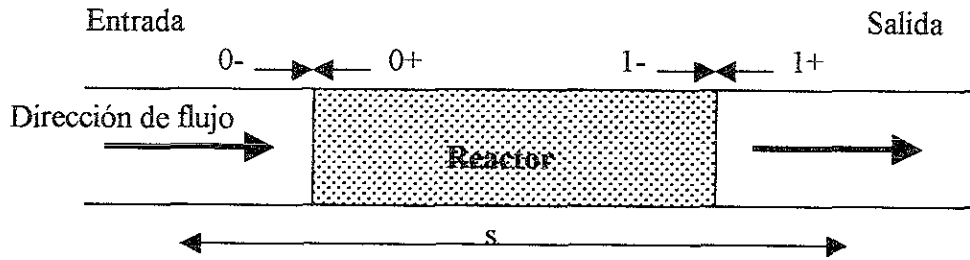


Figura 2.2 Esquema de las tres secciones del sistema estudiado

La solución analítica de Wehner y Wilhelm para la sección de entrada al reactor, justifica que la concentración a la entrada es igual a la de la corriente de alimentación: [55]

$$\frac{1 - \Phi_k}{1 - \Phi_k(0)} = e^{\{Pe_{\text{entrada}} s\}}$$

**Ecuación 2.25**

Entre mayor sea el Peclet (menor difusividad) en la sección de entrada, el perfil se comporta más como una función escalón.

De la Ecuación 2.25 obtenemos que si  $Pe_{\text{entrada}} \rightarrow 0$  ó  $s \rightarrow 0$  entonces  $\Phi \rightarrow \Phi(0)$  ( $\Phi$  es la concentración adimensional).

Entonces, siguiendo consideraciones similares para este modelo, tenemos que las condiciones iniciales y de frontera requeridas para resolver el sistema son:

|       |                  |     |     |    |    |    |
|-------|------------------|-----|-----|----|----|----|
| k     | 1                | 2   | 3   | 4  | 5  | 6  |
| $C_k$ | H <sub>2</sub> O | HCl | DCE | Et | Cl | OH |

*Condiciones iniciales y de frontera.*

$\tau = 0$

$\Phi_1|_{s=0} = 1$        $\Phi_2|_{s=0} = 0$        $\Phi_3|_{s=0} = 1$        $\Phi_4|_{s=0} = 0$        $\Phi_5|_{s=0} = 1$        $\Phi_6|_{s=0} = 0$

$\Phi_1|_{s \neq 0} = 0$        $\Phi_2|_{s \neq 0} = 0$        $\Phi_3|_{s \neq 0} = 0$        $\Phi_4|_{s \neq 0} = 0$        $\Phi_5|_{s \neq 0} = 1$        $\Phi_6|_{s \neq 0} = 0$

$\tau \neq 0$

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds} \Phi_1|_{s=0} = 1 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_2|_{s=0} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_3|_{s=0} = 1 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_4|_{s=0} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_5|_{s=0} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_6|_{s=0} = 0 \\ \frac{d}{ds} \Phi_1|_{s=1} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_2|_{s=1} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_3|_{s=1} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_4|_{s=1} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_5|_{s=1} = 0 & \quad \frac{d}{ds} \Phi_6|_{s=1} = 0 \end{aligned}$$

A partir de las condiciones anteriores podemos suponer que al tiempo inicial ( $\tau = 0$ ), la concentración de cloro en la superficie del catalizador es máxima, y constante a lo largo de todo el reactor. Además, se observa que los únicos reactivos que se consideran a la entrada serán el agua y el agente clorante.

## **2.4 Método de resolución del sistema planteado.**

El modelo desarrollado consiste de una sistema de ecuaciones diferenciales parciales, donde la variable a calcular es la concentración de cada especie presente a lo largo del reactor de reformación respecto al tiempo. No es posible utilizar cualquier método numérico para obtener la solución de este sistema, pues las concentraciones calculadas dependen tanto del tiempo, como de la longitud del reactor. Uno de los métodos que ha resultado bastante efectivo y confiable para la resolución de problemas similares, es el método de líneas. Así pues, para resolver este sistema de EDP's, se eligió el método de líneas incluido en la librería de métodos numéricos de IMSL-Fortran llamado DMOLCH. En el presente caso, el método de líneas va calculando una superficie de concentraciones de cada especie, para cada intervalo de tiempo y de longitud del reactor, tomando en cuenta siempre las condiciones a la frontera mostradas anteriormente.

## **2.5 Alimentación de las especies en forma de escalón (pulsos)**

Anteriormente se llevó a cabo un trabajo similar a esta Tesis, donde se estudiaba la cloración del reactor de isomerización de parafinas. En ese trabajo se consideraba que la alimentación de las especies reaccionantes era constante, sin ninguna variación a lo largo de todo el tiempo de reacción [20]. La realidad es muy distinta, ya que en el proceso industrial (reformación o isomerización), la composición a la entrada del reactor de los compuestos

alimentados se da en forma de escalón, y en casos extremos como pulsos, variando a lo largo de todo el tiempo de operación.

Con el fin de poder simular correctamente este comportamiento dinámico se procedió de la siguiente manera. Para definir matemáticamente la variación en escalón de la concentración de las especies químicas involucradas a través del tiempo, se utilizó un polinomio interpolador con una pendiente muy pronunciada en ambos extremos. Tomando la concentración antes de la variación (antes del escalón), y después de la misma, así como el tiempo en el cual ocurre tal perturbación, este polinomio se ajusta considerando una diferencial de tiempo muy pequeña antes ( $t - \delta$ ) y después ( $t + \delta$ ) del tiempo del cambio. (Véase la Figura 2.3)

Para simular matemáticamente el escalón, fue necesario dividirlo en tres zonas:

1. Sección de entrada, anterior al escalón en ( $t - \delta$ ), con pendiente cero
2. Sección de cambio de pendiente, de tamaño  $2*\delta$ . El tiempo  $t$  se encuentra a la mitad de esta sección.
3. Sección de salida, posterior a la variación de la concentración en ( $t + \delta$ ), con pendiente cero.

El cálculo en esta sección se realizó mediante las librerías matemáticas de IMSL-FORTRAN denominadas DCSHER y DCSDER. Estas librerías ajustan los datos de concentración y tiempo antes y después del escalón, creando asimismo el polinomio interpolador. Para ello, es necesario asignarle a cada sección ciertas condiciones iniciales. Estas condiciones están dadas por la siguiente ecuación:

*Ecuación que define las condiciones iniciales en cada sección*

$$\alpha_k \Phi_k + \beta_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial s} = \gamma_k(t)$$

**Ecuación 2.26**

Los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  van cambiando respecto al segmento del escalón en donde nos encontremos. A pesar de que en la ecuación anterior se menciona el uso de la constante  $\gamma(t)$ , para encontrar las condiciones al problema, al realizar el cálculo y debido a la forma en

como se programó la librería de IMSL, la función que genera el polinomio interpolador requiere el valor de  $\gamma'$ , es decir, la derivada de la función  $\gamma$ .

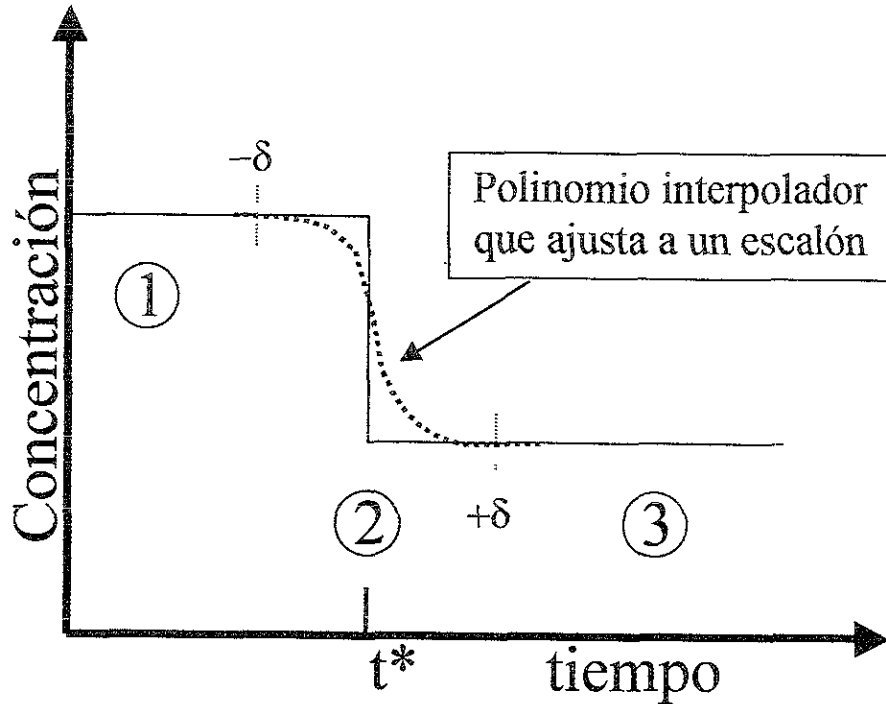


Figura 2.3 Estructura de los escalones de cada componente

|             | 1 <sup>er</sup> Segmento          | 2 <sup>o</sup> . segmento              | 3 <sup>er</sup> . segmento        | Salida del reactor |
|-------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------|
| t           | $t_{i-1} \leq t^* < t_i - \delta$ | $t_i - \delta \leq t^* < t_i + \delta$ | $t_i + \delta \leq t^* < t_{i+1}$ | $t = t_{fin}$      |
| $\alpha_k$  | 1                                 | 1                                      | 1                                 | 0                  |
| $\beta_k$   | 0                                 | 0                                      | 0                                 | 1                  |
| $\gamma_k$  | 1                                 | ?? (*)                                 | 1                                 | 1                  |
| $\gamma'_k$ | 0                                 | Estimado (#)                           | 0                                 | 0                  |

Tabla 2.2 Valores de las constantes según el segmento del escalón

(#) El valor de  $\gamma'$  se estima a partir de la interpolación realizada por la librería matemática.

(\*) El valor de este parámetro se desconoce pues está determinado por el método numérico.

Cabe mencionar que al usar este polinomio interpolador, el modelo de cálculo se acerca más a la realidad, pues anteriormente se consideraba la entrada en escalón como tal creando con esto una discontinuidad matemática en un proceso que debe ser continuo en todo momento.

## 2.6 Intervalos de comparación.

De la literatura se obtuvieron algunos valores característicos que pudieron dar una idea del intervalo en el cual se encuentran los parámetros tomados para realizar el análisis de sensibilidad de este modelo.

### ✓ Diámetro de partícula

Un parámetro operacional importante es el diámetro de partícula ( $d_p$ ); el criterio usual para esta cantidad es  $0.04 < d_p/R_o < 0.25$  donde  $R_o$  es el radio del reactor tubular. [30]

### ✓ Número de Peclet másico.

El mezclado axial produce un retromezclado de especies que ya han reaccionado y un mezclado hacia delante de reactivos. El coeficiente determinante para el mezclado es el número de Peclet de masa ( $Pe_m$ ) pues incluye la difusividad y la velocidad de flujo. Froment recomienda valores de Peclet para la coordenada axial entre 1 y 2, y Carberry ha demostrado que variaciones en  $Pe$  son irrelevantes para razones entre la longitud del reactor y diámetro de partícula mayores a 100. [19, 9]

### ✓ Coeficientes cinéticos

Algunos autores han reportado las constantes cinéticas para sistemas de cloración similares al de la presente investigación. Así, para la cloración de la  $\gamma$ -alúmina mediante tricloroetano, se obtuvo una constante de velocidad de reacción para la adsorción de  $k_1 = 14 \text{ mol}/(\text{min g atm}^2)$ , mientras que la constante de equilibrio de la reacción de adsorción-desorción para este compuesto resultó de  $K = 7.7E-10 \text{ atm}$ . [11]

Por otro lado, para el sistema que nos interesa, es decir la cloración de la alúmina por medio del dicloroetano, no se tienen datos de las constantes de velocidad de reacción, sin embargo de los pocos experimentos llevados en este sistema se encontró una ecuación de la constante de equilibrio en función de la temperatura: [43]

T de operación = [480 - 530]°C

Temp. promedio: 510°C

$$\log K = -0.0364 + 1814/T \text{ (K)}$$

Ecuación 2.27

### 2.6.1 Catalizador estudiado

Asimismo, se presentan algunas de las propiedades y condiciones de operación más importantes del catalizador usado en este proyecto. El catalizador base de este trabajo de

investigación es el catalizador RNA-1, desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo.

[37]

| Catalizador | D. N. (in) | ABD (g/cm <sup>3</sup> ) | Pt %peso | Cl %peso | Re % peso | Estado               |
|-------------|------------|--------------------------|----------|----------|-----------|----------------------|
| RNA-1       | extruido   | 0.76                     | 0.28     | 0.9-1    | 0.28      | Reducido y Sulfurado |

**Tabla 2.3 Características del catalizador RNA-1**

D. N.: diámetro nominal      ABD: densidad volumétrica promedio (Average Bulk Density)

| Catalizador | Inyección de cloruro<br>ppm peso | Inyección de agua<br>ppm peso | Nivel de agua aprox. gas<br>recirculac. ppm moles | Nivel de cloruro<br>catalizador % peso |
|-------------|----------------------------------|-------------------------------|---|--|
| RNA-1       | 0.5                              | 4                             | 30-40   | 0.9-1                                  |

**Tabla 2.4 Niveles de reactivos alimentados en el catalizador RNA-1**

Como se puede observar, la relación agua/cloro que se maneja para este catalizador es de 80. Sin embargo, si consideramos que la entrada de agua debe mantenerse en una concentración no mayor a las 10 ppm, tendremos que la relación agua/cloro debería ser de 20.

# CAPÍTULO 3.

## *CONTENIDO*

### **3 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA. 46**

#### **3.1 Parámetros modificados 46**

3.1.1 Valores de referencia 46

3.1.2 Justificación de los valores de referencia 47

#### **3.2 Pruebas realizadas. Variación de parámetros 50**

### **INDICE DE ILUSTRACIONES**

Figura 3.1 Escalones en la alimentación..... 48

### **INDICE DE TABLAS**

Tabla 3.1 Parámetros de referencia ..... 47

Tabla 3.2 Escalones de referencia usados en el cálculo..... 47

## CAPÍTULO 3.

### **3 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA.**

Como se mencionó anteriormente, el objetivo del presente trabajo es el de analizar el efecto de las variables cinéticas, de transporte, geométricas y operacionales en el comportamiento dinámico del balance cloro-agua dentro del reactor de reformación de naftas. Al mismo tiempo se analizó el efecto sobre el comportamiento del lecho empacado de variar, respecto al tiempo, las concentraciones de reactivos en la alimentación del reactor. Dichas variaciones se realizaron considerando una entrada en escalón de cada reactivo. El estudio comprobó de igual forma la efectividad del modelo del reactor de reformación y mostró también sus posibles deficiencias.

En este capítulo se muestran las pruebas realizadas para llevar a cabo el estudio propuesto, mientras que en el siguiente capítulo se dan a conocer los resultados de dichas pruebas.

#### **3.1 PARÁMETROS MODIFICADOS**

El análisis se llevó a cabo en las siguientes variables del modelo:

- ❖ Variables Cinéticas: Constantes de rapidez de reacción ( $k_1, k_2, k_3$ )
- ❖ Variables Operacionales: Diámetro de partícula ( $d_p$ ), Flujo de alimentación ( $Q$ )
- ❖ Variables Geométricas: Longitud del reactor ( $L$ ), Radio del reactor ( $R_d$ )
- ❖ Variables de Transporte: Número de Peclet másico de cada componente ( $Pe_{M,k}$ )
- ❖ Concentración de alimentación de reactivos
- ❖ Duración y posición de las entradas en escalón de cada reactivo

##### **3.1.1 VALORES DE REFERENCIA**

Teniendo en cuenta los valores del catalizador RNA-1 y algunos otros valores presentados en esta Tesis se obtuvieron los parámetros de referencia con los cuales se realizó esta simulación. Los valores de referencia para cada uno de los parámetros del sistema se presentan a continuación.



| Variable                                 | Nombre   | Valor de referencia | Unidades                                  |
|--|--|---------------------|---|
| L  | Longitud del reactor   | 30                  | cm  |
| dp                                       | Diámetro de partícula  | 0.1                 | cm  |
| Q  | Flujo  | 300                 | cm <sup>3</sup> /min                      |
| Rd                                       | Diámetro del reactor   | 1.1                 | cm  |
| k <sub>1</sub>                           | Constante de desorción   | 5                   | cm <sup>3</sup> /mmol min                 |
| k <sub>2</sub>                           | Constante de adsorción   | 750                 | cm <sup>3</sup> /mmol min                 |
| k <sub>3</sub>                           | Constante de descomposición  | 100                 | (cm <sup>3</sup> /mmol) <sup>2</sup> /min |
| Pe <sub>H<sub>2</sub>O</sub>             | Peclet de H <sub>2</sub> O   | 3.6                 | ---                                       |
| Pe <sub>HCl</sub>                        | Peclet de HCl  | 3.8                 | ---                                       |
| Pe <sub>DCE</sub>                        | Peclet de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>                | 0.6                 | ---                                       |
| Pe <sub>Et</sub>                         | Peclet de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                                | 3.6                 | ---                                       |
| C <sup>o</sup> <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | Concentración de H <sub>2</sub> O (s = 0)                              | 0.01                | mmol/cm <sup>3</sup>                      |
| C <sup>o</sup> <sub>HCl</sub>            | Concentración de HCl (s = 0)   | 0                   | mmol/cm <sup>3</sup>                      |
| C <sup>o</sup> <sub>DCE</sub>            | Concentración de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (s = 0) | 0.00025             | mmol/cm <sup>3</sup>                      |
| C <sup>o</sup> <sub>Et</sub>             | Concentración de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (s = 0)                 | 0                   | mmol/cm <sup>3</sup>                      |
| C <sup>o</sup> <sub>Cl</sub>             | Concentración de Cl (t = 0)  | 0.214085            | mmol/cm <sup>3</sup>                      |

Tabla 3.1 Parámetros de referencia

Para los reactivos se siguió el siguiente patrón de entradas en escalón, cabe mencionar que a  $\tau = 0$ , la concentración de cada especie es la concentración inicial dada. Por ejemplo, la concentración inicial del agua es de 0.01 mmol/cm<sup>3</sup> y se mantiene constante hasta  $\tau = 100$ , tiempo adimensional en la cual cambia a 0.04 mmol/cm<sup>3</sup> (Véase Figura 3.1).

| Reactivo         | $\tau$ | C <sub>k</sub> (mmol/cm <sup>3</sup> ) | Reactivo                                      | $\tau$ | C <sub>k</sub> (mmol/cm <sup>3</sup> ) |
|------------------|--------|--|---|--------|--|
| H <sub>2</sub> O | 100.00 | 0.0400                                 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 110.00 | 0.001000                               |
|                  | 130.00 | 0.0100                                 |   | 150.00 | 0.000250                               |
|                  | 320.00 | 0.0050                                 |   | 330.00 | 0.000125                               |
|                  | 350.00 | 0.0100                                 |   | 360.00 | 0.000250                               |
|                  | 450.00 | 0.0200                                 |   | 460.00 | 0.000500                               |
|                  | 480.00 | 0.0100                                 |   | 490.00 | 0.000250                               |
| HCl              | ***    | ***                                    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                 | ***    | ***                                    |

Tabla 3.2 Escalones de referencia usados en el cálculo

(\*\*\*) Indica que la concentración de la especie química se mantuvo constante, durante todo el tiempo del cálculo.

### 3.1.2 JUSTIFICACIÓN DE LOS VALORES DE REFERENCIA

Los valores de referencia elegidos para cada parámetro del modelo se justifican a continuación.

- a) *Longitud y radio del reactor*: Su valor está dado por ser las características del reactor experimental empleado en la Unidad de Investigación en Catálisis de la Facultad de Química, UNAM. Consiste en un tubo de vidrio en forma de U.

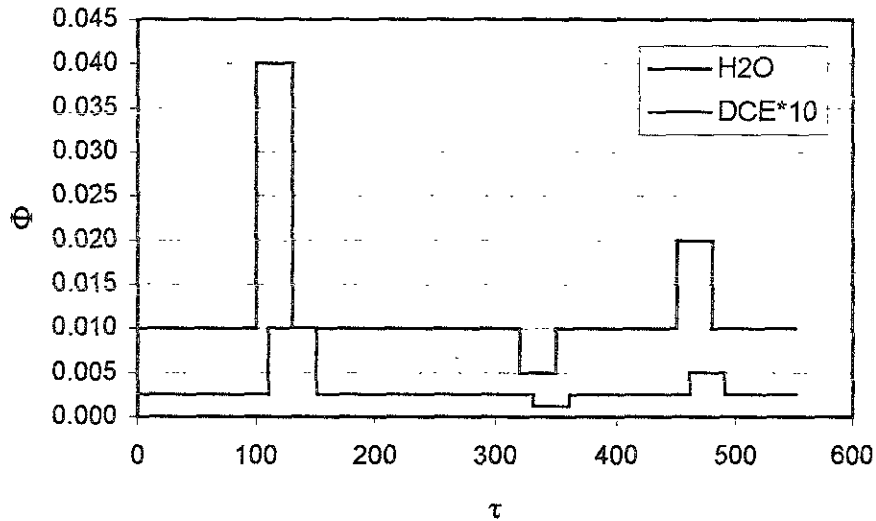


Figura 3.1 Escalones en la alimentación

- b) *Diámetro de partícula*: El diámetro de partícula del catalizador usado durante los experimentos es de 1 mm, debido a las dimensiones del reactor experimental. En realidad son pequeños cubos de 1 mm de longitud y 1 mm de ancho. Sin embargo, en el proceso industrial se utilizan partículas cilíndricas de alrededor de 1 mm de diámetro y 5 mm de longitud.
- c) *Flujo de alimentación*: El flujo que se utiliza actualmente en el laboratorio para probar estos catalizadores se encuentra en el intervalo de 250 a 300 mL/min. Este parámetro, aunque no está implícito en el sistema de ecuaciones del modelo desarrollado, afecta directamente al término convectivo, en particular a la velocidad de flujo del reactor.

$$Q \propto u; Q = u * A = u * \pi r^2$$

Ecuación 3.1

- d) *Números de Peclet*: Como se mencionó anteriormente, los números adimensionales de Peclet, deberían estar alrededor de 1 ó 2, sin embargo, estas variables son sumamente sensibles y modifican en gran medida los perfiles de cada componente. Debido a ello, estos números adimensionales se tuvieron que ajustar de acuerdo a los valores del resto de los parámetros estudiados, para que se conservaran los perfiles (escalones) propuestos.
- e) *Concentración de cloro a  $t = 0$* : En un inicio se supuso que la alúmina tiene una monocapa de cloro en su superficie, además se sabe que el catalizador de reformación

utilizado tiene una densidad volumétrica promedio de  $0.76 \text{ g/cm}^3$  y que para que el catalizador funcione correctamente debe contener cuando mucho 1% en peso de cloro. Para este ejemplo se asignó una concentración de 0.9% en peso de cloro, entonces, la concentración de cloruros adsorbidos es:

$$\left( \frac{0.9 \text{ g Cl}}{100 \text{ g cat.}} \right) \left( \frac{1000 \text{ mmol}}{35.5 \text{ g Cl}} \right) \left( \frac{0.76 \text{ g cat}}{\text{cm}^3} \right) = 0.2140845 \frac{\text{mmol Cl}}{\text{cm}^3}$$

Cabe mencionar que a  $t = 0$ , la concentración del resto de los componentes del sistema es cero.

- f) *Concentración de dicloroetano a la entrada del reactor:* la concentración de dicloroetano en la alimentación del reactor está dada por las condiciones descritas para el catalizador RNA-1, al cual se le inyectan 0.5 ppm de DCE. Esta concentración corresponde aproximadamente a  $0.00025 \text{ mmol/cm}^3$  de DCE.
- g) *Concentración de agua a la entrada del reactor:* La concentración de agua esta sujeta a la relación agua/cloro elegida para este proceso. Para el catalizador RNA-1, la relación en ppm agua/cloro es de 80, ahora que la relación molar es de 40. Este valor fue el que se tomó para obtener la concentración de referencia de agua alimentada.
- h) *Concentración de ácido clorhídrico a la entrada del reactor:* En el proceso industrial de reformación, una pequeña cantidad de ácido clorhídrico es alimentado a los reactores junto con la corriente de hidrógeno. Para simplificar el estudio y evaluar solamente el efecto clorante del DCE (principal clorador) en el reactor, se decidió no alimentar HCl en la corriente de entrada.
- i) *Concentración de etano a la entrada del reactor:* Este componente es un subproducto de la reacción de descomposición (Reacción 2), y no reacciona con el sistema estudiado, por lo cual su concentración debe ser cero a la entrada del reactor.
- j) *Constante de desorción ( $k_1$ ):* El valor de esta constante es arbitrario, ya que no se tienen datos para conocer su valor, aunque sea aproximado.
- k) *Constante de adsorción ( $k_2$ ):* De la literatura se encontró una correlación entre la constante de equilibrio y la temperatura de reacción (Ecuación 2.27). A partir de esta correlación, y sabiendo que la temperatura promedio del proceso de reformación con el catalizador RNA-1 es de  $510^\circ\text{C}$ , se obtuvo que la constante de equilibrio debería ser aproximadamente 200. Se está considerando también que la reacción de adsorción-

desorción no alcanza el equilibrio termodinámico, por ello la reacción  $k_2/k_1$  debe ser menor a 200. Así, se eligió que esta relación tuviera un valor de referencia de 150,  $k_2/k_1 = 150$ .

- l) *Constante de descomposición ( $k_3$ ):* Se esta suponiendo que la reacción de descomposición es casi instantánea, por lo que la constante de esta reacción debe ser lo suficientemente grande como para simular este fenómeno. Un valor adecuado resultó ser  $100 \text{ (cm}^3/\text{mmol)}^2/\text{min}$ , pues se observó que a valores mayores, el cambio en las concentraciones es mínimo, y el tiempo de cálculo se hace muy grande.
- m) *Entradas en escalón:* Los valores y tiempos de los escalones propuestos para cada componente, son totalmente arbitrarios. Se eligieron con el fin de simular las distintas variaciones que pueden tener las concentraciones antes de entrar al reactor. Además se intentó simular un efecto de control sobre las perturbaciones que ocasiona la entrada variable de agua al sistema, por medio de una entrada similar de DCE. (Véase Figura 3.1).

### **3.2 PRUEBAS REALIZADAS. VARIACIÓN DE PARÁMETROS**

En esta sección se especifican las pruebas realizadas con el fin de llevar a cabo el estudio de la dinámica de adsorción de cloro sobre el catalizador de reformación catalítica de naftas. En todos los casos se tomaron los valores de referencia descritos anteriormente, a menos que se especifique lo contrario.

#### Prueba 0:

Se considera sólo la cinética de la desorción de la Reacción 1 (Ecuación 2.1), se elimina artificialmente la reacción reversible de adsorción. El único reactivo alimentado es agua. Alimentación constante.

Parámetros modificados:  $k_2 = 0$ ;  $C_{DCE}^0 = 0$ ;  $k_3 = 0$ .

#### Prueba 1:

Se considera la Reacción 1 (Ecuación 2.1) completa, es decir, la reacción es reversible y se presenta el proceso de adsorción-desorción. El único reactivo alimentado es agua. Alimentación constante.

Parámetros modificados:  $k_2/k_1 = 150$ ;  $C_{DCE}^0 = 0$ ;  $k_3 = 0$ .

### Prueba 2:

Esta prueba es igual que la anterior, con la variante de que además de agua, se adiciona también a la alimentación el agente clorante, el dicloroetano. Alimentación constante.

Parámetros modificados:  $C_{DCE}^{\circ} = 0.00025$ ;  $k_3 = 0$

### Prueba 3:

Prueba de referencia, ya que contiene todos los valores de referencia, además de los escalones para las especies alimentadas. Sobre los valores obtenidos en esta prueba, se realizan las comparaciones respecto a las modificaciones de cada parámetro.

Parámetros modificados:  $k_3 = 100$ ;

## **Variación de parámetros cinéticos.**

### Prueba 4:

Modificación de  $k_1$ . Con esta variación se considera que la constante de velocidad de la reacción de adsorción disminuye a la mitad de su valor original. El valor de esta constante corresponde a una baja temperatura de reacción.

Parámetros modificados:  $k_1 = k_{1,ref} / 2$ .

### Prueba 5:

Modificación de  $k_1$ . Con esta variación se considera que la constante de velocidad de la reacción de adsorción aumenta al doble de su magnitud original. Su valor corresponde a una alta temperatura de reacción.

Parámetros modificados:  $k_1 = 2 * k_{1,ref}$

### Prueba 6:

Modificación de  $k_2$ . Con esta variación se considera que la constante de velocidad de la reacción de desorción disminuye en 1.5 veces respecto de su magnitud original. Baja temperatura de reacción, la reacción no llega al equilibrio termodinámico.

Parámetros modificados:  $k_2 = k_{2,ref} / 1.5$

Prueba 7:

Modificación de  $k_2$ . La constante de velocidad de la reacción de adsorción aumenta 1.5 veces su valor de referencia. Se considera que la reacción reversible alcanza el equilibrio termodinámico, o sea,  $k_2 = k_1/K$ .

Parámetros modificados:  $k_2 = 1.5 * k_{2,ref}$

Prueba 8:

Modificación de  $k_3$ . La constante de velocidad de la reacción de descomposición (Reacción 2) disminuye a la mitad de su magnitud de referencia.

Parámetros modificados:  $k_3 = k_{3,ref} / 2$

Prueba 9:

Modificación de  $k_3$ . La constante de velocidad de la reacción de descomposición (Reacción 2) aumenta al doble de su magnitud de referencia.

Parámetros modificados:  $k_3 = 2 * k_{3,ref}$

**Variación de parámetros difusivos.**

Para estas pruebas se realizó una variación en el número de Peclet de cada especie en la fase fluida, alterando su valor en  $\pm 0.2$  de su valor de referencia. El intervalo de variación es arbitrario.

Prueba 10:

Modificación de  $Pe_{H_2O}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{H_2O} = Pe_{H_2O,ref} + 0.2$

Prueba 11:

Modificación de  $Pe_{H_2O}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{H_2O} = Pe_{H_2O,ref} - 0.2$

Prueba 12:

Modificación de  $Pe_{DCE}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{DCE} = Pe_{DCE,ref} + 0.2$

Prueba 13:

Modificación de  $Pe_{DCE}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{DCE} = Pe_{DCE,ref} - 0.2$

Prueba 14:

Modificación de  $Pe_{Et}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{Et} = Pe_{Et,ref} + 0.2$

Prueba 15:

Modificación de  $Pe_{Et}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{Et} = Pe_{Et,ref} - 0.2$

Prueba 16:

Modificación de  $Pe_{HCl}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{HCl} = Pe_{HCl,ref} + 0.2$

Prueba 17:

Modificación de  $Pe_{HCl}$ .

Parámetros modificados:  $Pe_{HCl} = Pe_{HCl,ref} - 0.2$

**Variación de parámetros geométricos.**

La única variable geométrica que se modificó fue la longitud del reactor, ya que para comprobar la validez de este resultado, experimentalmente es mucho más fácil variar este parámetro que el radio del reactor del laboratorio. Por otro lado, en este trabajo estamos despreciando la variación de concentración en el sentido radial.

Prueba 18:

Modificación de L. Disminución de la longitud del reactor (zona de reacción).

Parámetros modificados:  $L = L_{ref} / 1.5$

Prueba 19:

Modificación de L. Aumento en la longitud del reactor (zona de reacción).

Parámetros modificados:  $L = 1.5 * L_{ref}$

**Variación de parámetros operacionales**

Prueba 20:

Modificación de Q. Se considera que el flujo de todas las especies alimentadas disminuye a la mitad de su valor de referencia.

Parámetros modificados:  $Q = Q_{ref} / 2$

Prueba 21:

Modificación de Q. Se considera que el flujo de todas las especies alimentadas aumenta al doble de su valor de referencia.

Parámetros modificados:  $Q = 2 * Q_{ref}$

Prueba 22:

Modificación de  $d_p$ . Se considera que el diámetro de partícula del catalizador disminuye 1.5 veces su valor de referencia.

Parámetros modificados:  $d_p = d_{p,ref} / 1.5$

Prueba 23:

Modificación de  $d_p$ . Se considera que el diámetro de partícula del catalizador aumenta 1.5 veces su valor de referencia.

Parámetros modificados:  $d_p = 1.5 * d_{p,ref}$

**Variación de la concentración inicial.**

**Perturbación en las condiciones de alimentación.**

En las siguientes dos pruebas (24 y 25), se simuló el proceso de cloración inicial, considerando que el catalizador no presenta cloro superficial y su superficie esta totalmente llena de hidroxilos. Para el primer caso se simuló la cloración mediante el DCE, es decir el proceso completo estudiado. Para la siguiente prueba se alimentó solamente HCl al reactor en la misma proporción que para la prueba 24. Esto se realizó así para tener una idea del poder clorante de ambas especies.

Prueba 24:

A la superficie del catalizador, libre de cloruros, se le suministra una corriente de DCE para elevar su acidez superficial.

Parámetros modificados:  $C^{\circ}_{Cl} = 0$ ;  $C^{\circ}_{H_2O} = 0$

Prueba 25:

A la superficie del catalizador, libre de cloruros, se le suministra una corriente de HCl para elevar su acidez superficial.

Parámetros modificados:  $C^{\circ}_{Cl} = 0$ ;  $C^{\circ}_{H_2O} = 0$ ;  $C^{\circ}_{DCE} = 0$

Para las pruebas 26 y 27 se consideró el efecto de reemplazar totalmente la corriente alimentada de DCE por una cantidad equivalente de HCl, tomando el resto de las variables del proceso igual a los valores de referencia.



Prueba 26:

Se considera que la concentración de DCE es cero. Esta corriente se reemplaza por una corriente alimentada de HCl proporcionalmente estequiométrica, es decir,  $C_{\text{HCl}}^{\circ} = 2 * C_{\text{DCE}}^{\circ}$

Parámetros modificados:  $C_{\text{HCl}}^{\circ} = 0.0005$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0$ ;  $C_{\text{DCE}}^{\circ} = 0$

Prueba 27:

Esta prueba es igual a la anterior, con la diferencia de que la concentración de HCl a la entrada se mantiene constante. No hay escalones.

Parámetros modificados:  $C_{\text{HCl}}^{\circ} = 0.0005$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0$ ;  $C_{\text{DCE}}^{\circ} = 0$

Por último, en las siguientes pruebas se varió la concentración inicial de los reactivos alimentados (DCE y H<sub>2</sub>O). En las pruebas 28-31, la concentración inicial de DCE se mantiene sin variación, aunque los escalones siguen presentes. En las pruebas 32-35, la concentración de agua se mantiene constante, aunque los escalones continúan, la variación se da sobre la concentración de DCE.

Prueba 28:

En esta prueba, la concentración de H<sub>2</sub>O disminuye a la mitad de su valor original.

Parámetros modificados:  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = C_{\text{H}_2\text{O}, \text{ref}}^{\circ} / 2$ ;  $C_{\text{DCE}}^{\circ} = C_{\text{DCE}, \text{ref}}^{\circ}$

Prueba 29:

En esta prueba, la concentración de H<sub>2</sub>O aumenta al doble de su valor original.

Parámetros modificados:  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 2 * C_{\text{H}_2\text{O}, \text{ref}}^{\circ}$ ;  $C_{\text{DCE}}^{\circ} = C_{\text{DCE}, \text{ref}}^{\circ}$

Prueba 30:

En esta prueba, la concentración de H<sub>2</sub>O es igual a la concentración de DCE.

Parámetros modificados:  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = C_{\text{DCE}, \text{ref}}^{\circ}$ ;  $C_{\text{DCE}}^{\circ} = C_{\text{DCE}, \text{ref}}^{\circ}$

Prueba 31:

En esta prueba, la concentración de H<sub>2</sub>O es menor a la concentración de DCE en 0.5 veces.

Parámetros modificados:  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = C_{\text{DCE}, \text{ref}}^{\circ} / 2$ ;  $C_{\text{DCE}}^{\circ} = C_{\text{DCE}, \text{ref}}^{\circ}$

Prueba 32:

En esta prueba, la concentración de DCE disminuye 10 veces su valor original.

Parámetros modificados:  $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = C_{\text{H}_2\text{O}, \text{ref}}^{\circ}$ ;  $C_{\text{DCE}}^{\circ} = C_{\text{DCE}, \text{ref}}^{\circ} / 10$

Prueba 33:

En esta prueba, la concentración de H<sub>2</sub>O aumenta 10 veces su valor original.

Parámetros modificados:  $C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O, ref}}$ ,  $C^{\circ}_{\text{DCE}} = 10 * C^{\circ}_{\text{DCE, ref}}$

Prueba 34:

En esta prueba, la concentración de DCE es igual a la concentración de H<sub>2</sub>O.

Parámetros modificados:  $C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O, ref}}$ ,  $C^{\circ}_{\text{DCE}} = C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O, ref}}$

Prueba 31:

En esta prueba, la concentración de DCE es el doble de la concentración de H<sub>2</sub>O.

Parámetros modificados:  $C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O, ref}}$ ,  $C^{\circ}_{\text{DCE}} = 2 * C^{\circ}_{\text{H}_2\text{O, ref}}$

# CAPÍTULO 4.

## CONTENIDO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....</b>                     | <b>59</b> |
| 4.1      | DESORCIÓN DE CLORO. HIDRATACIÓN DE LA SUPERFICIE CATALÍTICA..... | 59        |
| 4.2      | RESULTADOS DE REFERENCIA.....                                    | 67        |
| 4.2.2    | Agua.....  | 67        |
| 4.2.3    | DCE.....   | 68        |
| 4.2.4    | HCl.....   | 69        |
| 4.2.5    | Cl.....  | 70        |
| 4.2.6    | OH.....  | 71        |
| 4.3      | VARIACIÓN DE PARÁMETROS.....                                     | 72        |
| 4.3.1    | Parámetros Cinéticos.....  | 72        |
| 4.3.2    | Parámetros Difusivos.....  | 76        |
| 4.3.3    | Parámetros Geométricos y Operacionales.....                      | 80        |
| 4.3.4    | Variación de concentraciones a la entrada.....                   | 84        |
| 4.3.4.1  | Manteniendo la concentración de dicloroetano sin cambios.....    | 84        |
| 4.3.4.2  | Manteniendo la concentración de agua sin cambios.....            | 88        |

## INDICE DE ILUSTRACIONES

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 4.1  | Concentración de agua respecto al tiempo y la longitud. Prueba 1.....               | 60 |
| Figura 4.2  | Concentración de agua respecto al tiempo a $s=1$ . Pruebas 0, 1 y 2.....            | 60 |
| Figura 4.3  | Concentración de HCl respecto al tiempo y la longitud. Prueba 1.....                | 61 |
| Figura 4.4  | Concentración de HCl respecto al tiempo a $s=1$ . Pruebas 0, 1 y 2.....             | 62 |
| Figura 4.5  | Superficie de cloro sin considerar el equilibrio HCl—H <sub>2</sub> O.....          | 63 |
| Figura 4.6  | Superficie de cloro considerando el equilibrio, sin adición de agente clorante..... | 64 |
| Figura 4.7  | Superficie de cloro considerando el equilibrio, con adición de agente clorante..... | 65 |
| Figura 4.8  | Comparación de concentraciones de Cl respecto a t. Pruebas 0, 1 y 2.....            | 66 |
| Figura 4.9  | Comparación de concentraciones de Cl respecto a t. Pruebas 0, 1 y 2.....            | 66 |
| Figura 4.10 | Concentración de OH respecto al tiempo y la longitud. Prueba 1.....                 | 67 |
| Figura 4.11 | Resultado de referencia para el agua.....   | 68 |
| Figura 4.12 | Resultado de referencia para el DCE.....  | 69 |
| Figura 4.13 | Resultado de referencia para el HCl.....  | 69 |
| Figura 4.14 | Resultado de referencia para el Cl.....   | 70 |
| Figura 4.15 | Resultado de referencia para el OH.....   | 71 |
| Figura 4.16 | Efecto de la variación de $k_1$ sobre la concentración de HCl.....                  | 73 |
| Figura 4.17 | Efecto de la variación de $k_2$ sobre la concentración de HCl.....                  | 73 |
| Figura 4.18 | Efecto de la variación de $k_3$ sobre la concentración de HCl.....                  | 73 |
| Figura 4.19 | Efecto de la variación de $k_3$ sobre la concentración de DCE.....                  | 74 |
| Figura 4.20 | Efecto de la variación de $k_1$ sobre la concentración de Cl.....                   | 76 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.21 Efecto de la variación de $k_2$ sobre la concentración de Cl.....                   | 77 |
| Figura 4.22 Efecto de la variación de $k_3$ sobre la concentración de Cl.....                   | 77 |
| Figura 4.23 Comparación del efecto de las variables cinéticas sobre la concentración de Cl..... | 78 |
| Figura 4.24 Efecto de la variación de $P_{e_{DCE}}$ sobre la concentración de $H_2O$ .....      | 78 |
| Figura 4.25 Efecto de la variación de $P_{e_{DCE}}$ sobre la concentración de HCl.....          | 79 |
| Figura 4.26 Efecto de la variación de $P_{e_{DCE}}$ sobre la concentración de DCE.....          | 79 |
| Figura 4.27 Efecto de la variación de $P_{e_{DCE}}$ sobre la concentración de Cl.....           | 79 |
| Figura 4.28 Efecto de la variación de L sobre la concentración de $H_2O$ .....                  | 80 |
| Figura 4.29 Efecto de la variación de L sobre la concentración de HCl.....                      | 81 |
| Figura 4.30 Efecto de la variación de L sobre la concentración de DCE.....                      | 81 |
| Figura 4.31 Efecto de la variación de L sobre la concentración de Cl.....                       | 81 |
| Figura 4.32 Efecto de la variación de L sobre la concentración de OH.....                       | 82 |
| Figura 4.33 Efecto de la variación de Q sobre la concentración de DCE.....                      | 83 |
| Figura 4.34 Efecto de la variación de Q sobre la concentración de HCl.....                      | 83 |
| Figura 4.35 Efecto de la variación de Q sobre la concentración de Cl.....                       | 84 |
| Figura 4.36 Efecto de la variación de $H_2O$ sobre la concentración de $H_2O$ .....             | 85 |
| Figura 4.37 Efecto de la variación de $H_2O$ sobre la concentración de HCl.....                 | 85 |
| Figura 4.38 Efecto de la variación de $H_2O$ sobre la concentración de DCE.....                 | 86 |
| Figura 4.39 Efecto de la variación de $H_2O$ sobre la concentración de Cl.....                  | 86 |
| Figura 4.40 Efecto de la variación de $H_2O$ sobre la concentración de Cl (acercamiento).....   | 87 |
| Figura 4.41 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de $H_2O$ .....                | 88 |
| Figura 4.42 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de HCl.....                    | 89 |
| Figura 4.43 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de DCE.....                    | 89 |
| Figura 4.44 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de Cl.....                     | 90 |
| Figura 4.45 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de Cl (acercamiento).....      | 90 |

## CAPÍTULO 4.

### 4 Resultados. Análisis y Discusión.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio del comportamiento del reactor de reformación de naftas durante la etapa de cloración, así como el análisis y discusión de dichos resultados.

Los resultados se obtuvieron para las seis especies químicas involucradas, sin embargo, solo se anexaron los resultados de las especies más importantes a considerar en este estudio, es decir, el agua ( $H_2O$ ), ácido clorhídrico ( $HCl$ ), cloruros adsorbidos ( $\overline{Cl}$ ), y el dicloroetano (DCE). Para el caso del etano (Et), sus resultados no se muestran debido a que su concentración no tiene relevancia en el comportamiento del reactor por ser un producto inerte. Por otro lado, los resultados de los hidroxilos adsorbidos  $\overline{OH}$  se presentan en algunas ocasiones, sólo como referencia, ya que su concentración en cualquier punto de la superficie puede obtenerse de la siguiente ecuación:

$$\overline{Cl}_{o,max} = \overline{Cl} + \overline{OH} \Rightarrow 1 = \Phi_{\overline{Cl}} + \Phi_{\overline{OH}} \quad \text{en forma adimensional.}$$

#### **4.1 Desorción de cloro. Hidratación de la superficie catalítica.**

El proceso de descloración de la superficie catalítica mediante la adición de agua se estudió en la Prueba 0 y Prueba 1. En estas pruebas se observa el efecto de la corriente de agua sobre un catalizador nuevo, es decir, con la máxima concentración permisible (1% en peso) de cloruro en la superficie del catalizador. Los resultados se presentan de la Figura 4.1 a la Figura 4.10. Cabe mencionar que todas las Figuras presentadas se encuentran en unidades adimensionales,  $\tau$  se refiere al tiempo adimensional, y  $s$  a la longitud adimensional.

En las Figuras 4.1, 4.3, 4.6 y 4.10, se presentan las superficies de concentración ( $\Phi = \Phi(s,t)$ ) en el caso de la hidratación de la  $\gamma$ -alúmina para el  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $Cl$  y  $OH$ , respectivamente. Para esta prueba (Prueba 1), como se mencionó anteriormente, la concentración del dicloroetano es cero. En estos casos se considera una entrada constante de agua, y se presenta el equilibrio con el  $HCl$  en la superficie del catalizador.

En la Figura 4.1 se observa que el perfil de concentración del agua se estabiliza rápidamente. A longitudes cercanas a uno y tiempos muy cortos, la concentración de agua

es mínima y crece velozmente con una pendiente pronunciada hasta hacerse casi constante a tiempos muy largos ( $t \rightarrow 550$ ).

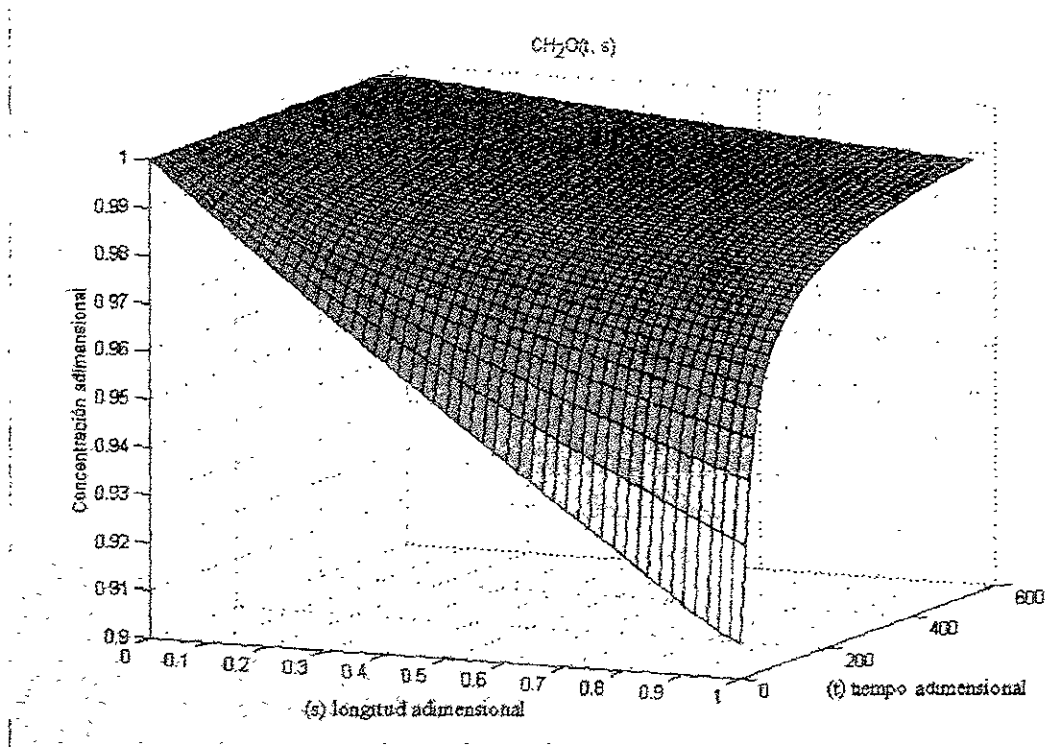


Figura 4.1 Concentración de agua respecto al tiempo y la longitud. Prueba 1.

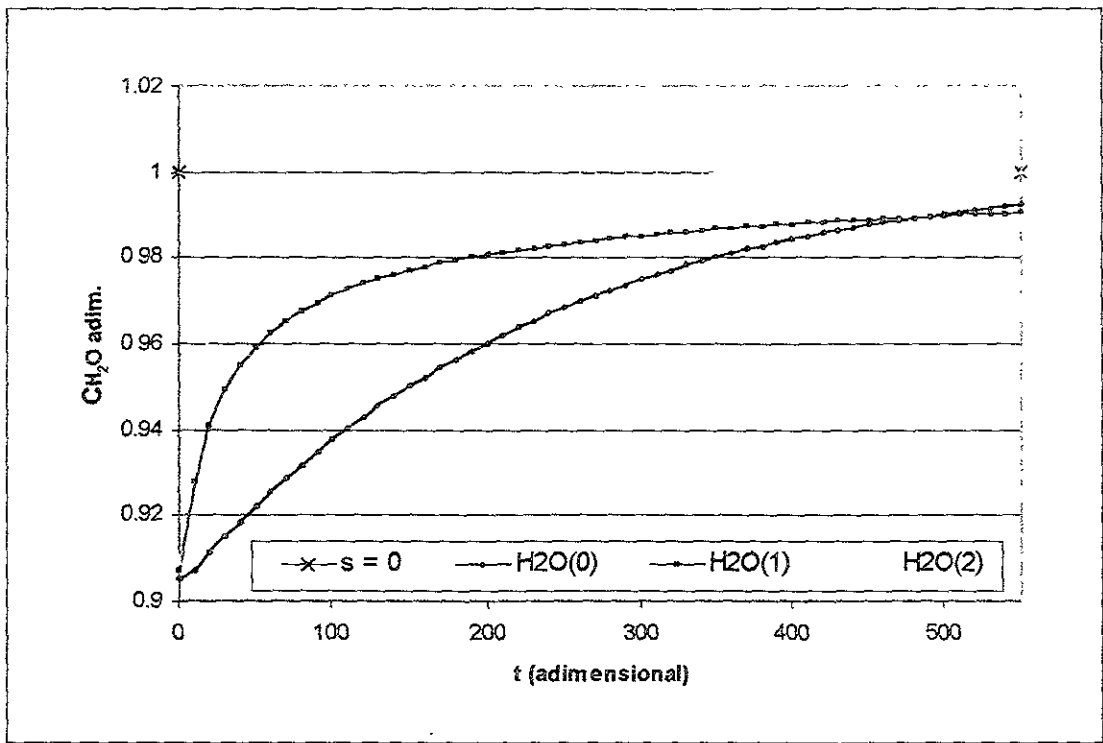


Figura 4.2 Concentración de agua respecto al tiempo a  $s=1$ . Pruebas 0, 1 y 2.

En la Figura 4.2 se hace una comparación de los perfiles, en el caso cuando la longitud adimensional es igual a la longitud final del reactor ( $s = 1$ ), que se obtienen para el agua ( $\Phi(t)$ ) al no considerar el equilibrio (Prueba 0), y al tomarlo en cuenta sin y con una entrada constante del agente clorante (Prueba 1 y Prueba 2). Se observa que si no se considera el equilibrio  $H_2O-HCl$  en el catalizador, el perfil de concentración para el agua tarda más en establecerse, y la concentración máxima alcanzada dentro del reactor es menor que si se toma en cuenta este equilibrio. Esto indica que una mayor cantidad de agua se adsorbe en la superficie de catalizador cuando no se presenta el equilibrio, y por lo tanto mayor cantidad de cloro debe lavarse de la misma. Para los otros dos casos, en donde el equilibrio está presente, se ve que los perfiles de  $H_2O$  se hacen constantes a tiempos cortos, siendo mayor esta concentración cuando se lleva a cabo también la cloración por parte del DCE.

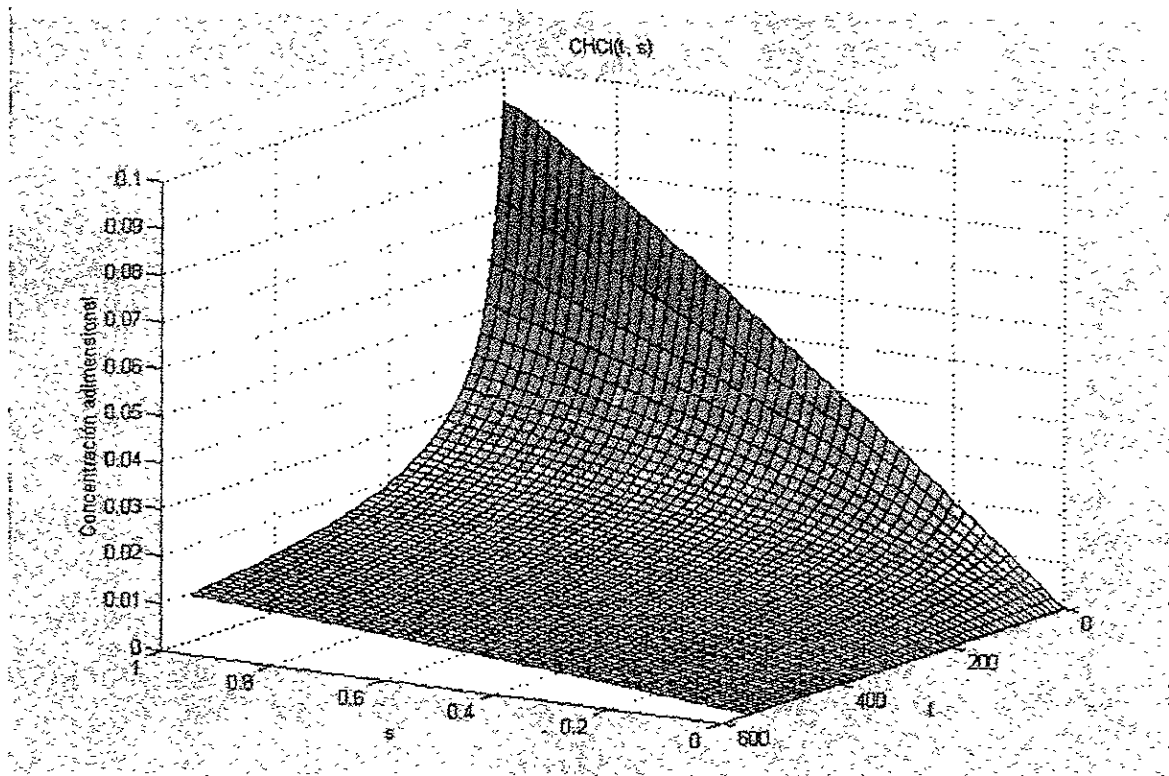


Figura 4.3 Concentración de HCl respecto al tiempo y la longitud. Prueba 1.

En las Figuras 4.3 y 4.4, se enseñan los perfiles de concentración (tridimensionales y bidimensionales) para el HCl. Para esta especie se tiene un perfil con pendiente casi constante que va de 0 a 0.01 [conc. adim.] cuando los tiempos son muy grandes. A tiempos pequeños ( $t \rightarrow 0$ ) y cerca de la salida del reactor ( $s \rightarrow 1$ ), la concentración de HCl aumenta enormemente hasta casi llegar a 0.1. Esto es exactamente el efecto inverso de lo que sucede

con el agua, pues es en ese punto donde la concentración de agua cae bruscamente. Así pues, al adsorberse mayor cantidad de agua a  $t \rightarrow 0$  y  $s \rightarrow 1$ , la concentración de HCl producido debe ser forzosamente mayor. El resultado obtenido está entonces de acuerdo a la lógica del proceso de cloración. Como era de esperarse, en la Figura 4.4 se ve que si no se considera el equilibrio del HCl—H<sub>2</sub>O, la concentración del HCl disminuirá de manera casi lineal, sin ninguna tendencia a aumentar o mantenerse constante. Sin embargo, al tomar en cuenta el equilibrio, los perfiles de HCl disminuyen de manera exponencial, haciéndose asintóticos y casi constantes a tiempos muy grandes ( $t \rightarrow 550$ ). El perfil de HCl constante se establece más rápido al añadirle un agente clorante al sistema, es decir, el equilibrio se alcanza en un menor tiempo gracias al efecto clorador.

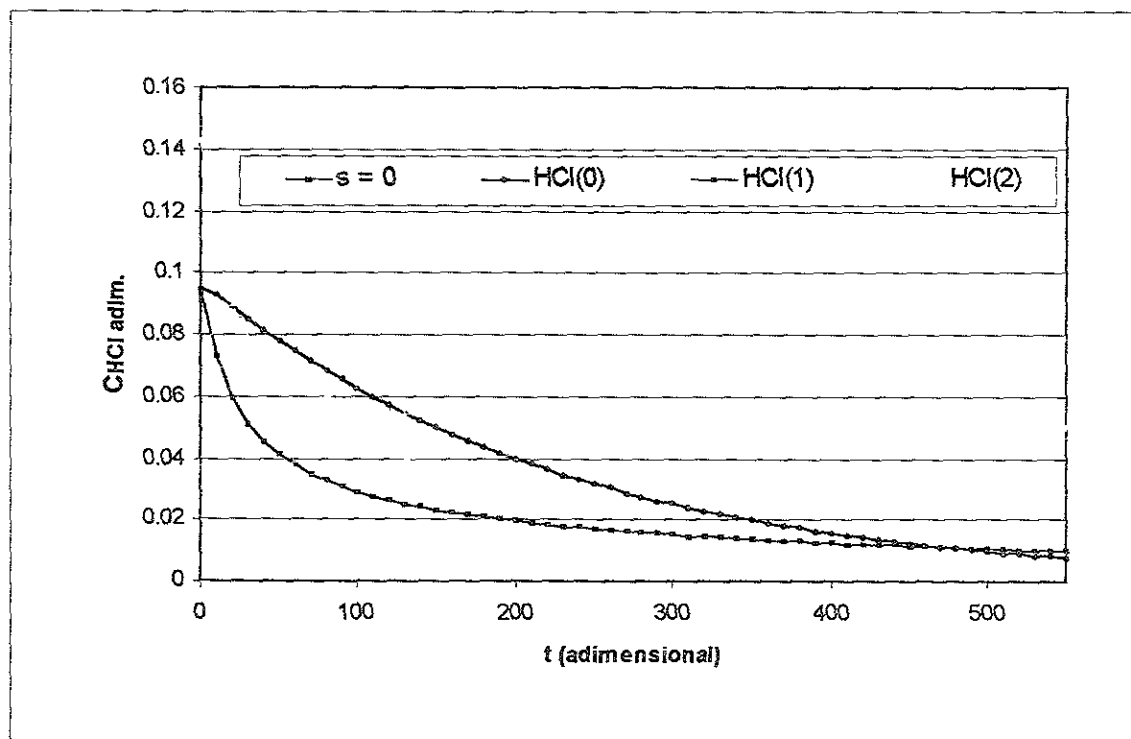


Figura 4.4 Concentración de HCl respecto al tiempo a  $s=1$ . Pruebas 0, 1 y 2.

Debido a que el Cl es la especie que más interesa pues es la base de este estudio, vale la pena poner las superficies obtenidas para esta especie en cada una de las pruebas de hidratación realizadas (Prueba 0, 1 y 2). En las Figuras 4.5 a 4.7 se observa el efecto tan marcado de cada cambio introducido en las pruebas anteriores. Posteriormente para facilitar la comparación se muestran dos gráficas de concentración de Cl respecto al tiempo (Figura 4.8) y a la longitud (Figura 4.9).



En la Figura 4.5 se tiene el caso de la hidratación sin el equilibrio. Debido a la ausencia de este equilibrio, el efecto de lavado es mucho muy grande y por lo tanto la desorción de cloro a lo largo de todo el reactor es casi lineal. Al inicio, la concentración de Cl en la superficie es de 1, sin embargo, en este caso, al terminar la prueba a  $t = 550$ , la superficie casi no presenta cloro, pues su concentración cae en todo el reactor hasta 0.1. En este caso el reactor quedaría inservible casi desde el inicio de la operación de reformación. Ahora bien, en la Figura 4.6 se tiene la hidratación con el equilibrio, aquí el perfil del Cl es muy distinto al anterior, ya que la concentración de cloro no cae tan bruscamente como en el caso anterior. Bajo estas condiciones, el reactor conserva durante mayor tiempo su capacidad ácida, aunque de cualquier modo ésta disminuye a niveles por debajo de los permitidos.

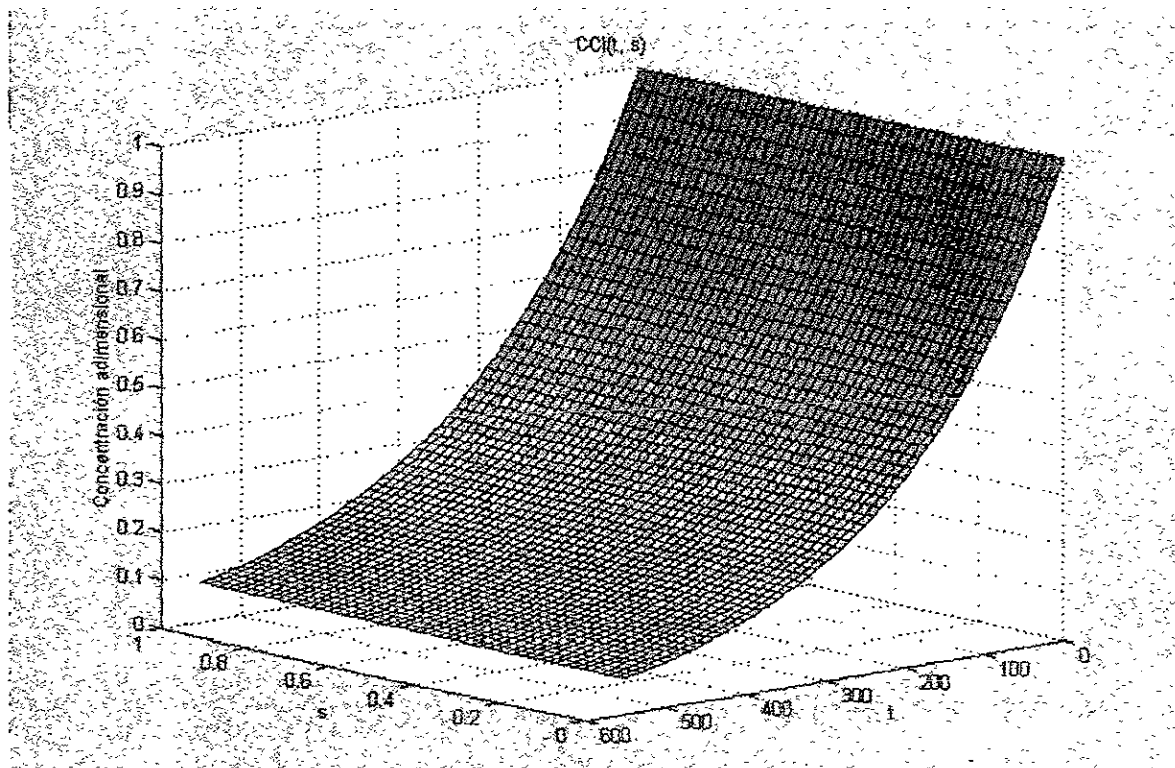


Figura 4.5 Superficie de cloro sin considerar el equilibrio  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$

Debido a que la cantidad de agua dentro del reactor siempre será mayor a la entrada ( $s \rightarrow 0$ ), el efecto de lavado se nota más en esta área. Así pues, la concentración de Cl cae a niveles similares al caso del no-equilibrio cerca de la entrada del reactor, haciéndose más notable este efecto entre más tiempo transcurre. Debido a que los efectos difusivos detienen un poco el avance del agua a través del reactor, la concentración de cloro aumenta a medida que avanza la longitud del reactor. Sin embargo, a pesar de esta resistencia, el cloro cae

lavado es lo suficientemente fuerte como para descolorar la superficie a un nivel de 0.6 al final del reactor al terminar la prueba.

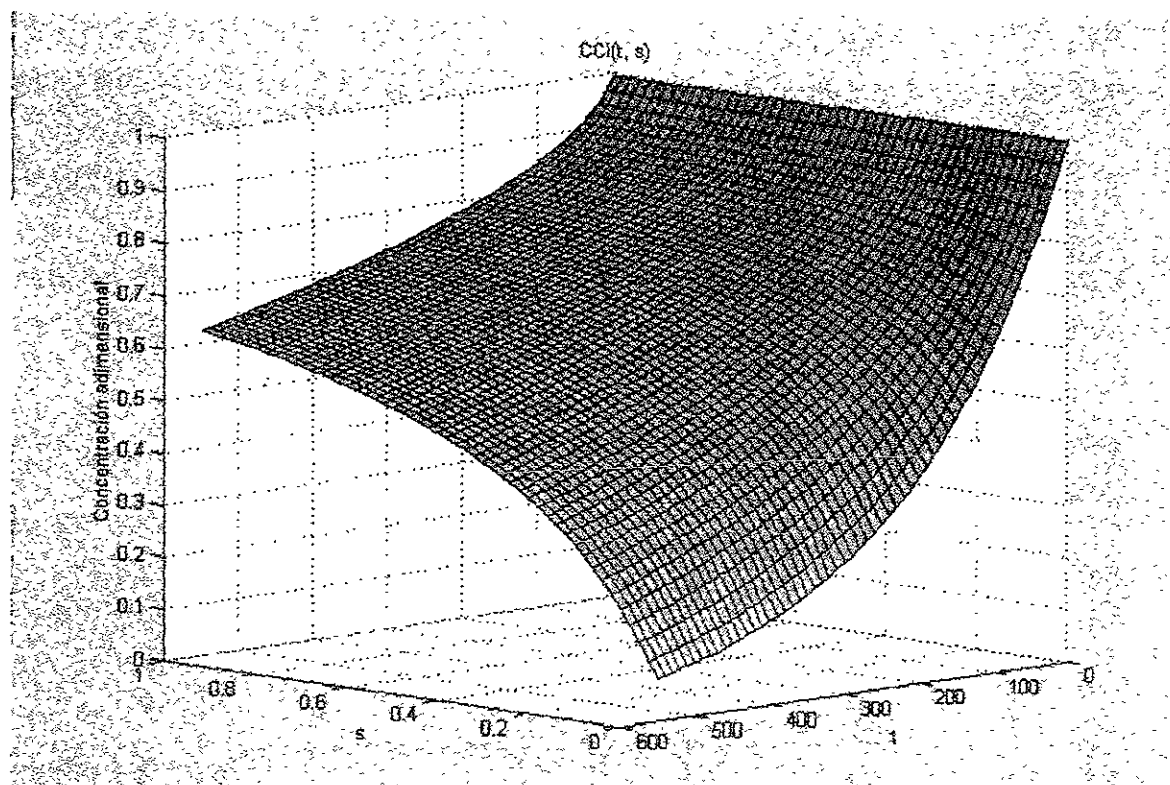


Figura 4.6 Superficie de cloro considerando el equilibrio, sin adición de agente clorante.

Por último, si se agrega un agente clorante a la alimentación (Figura 4.7), su perfil de concentración no se ve tan alterado como en los casos anteriores. El lavado del cloro es muy bajo en casi todo el reactor, excepto al inicio. Prácticamente desde  $s = 0.1$  hasta  $s = 1$ , la concentración de cloro aunque disminuye, logra mantenerse a un nivel aceptable de 0.9. Debido a que no se tienen los parámetros reales para este sistema, no se pudo lograr que la concentración de cloro estuviera por encima de los 0.9 (conc.adimensional), concentración por debajo de la cual los problemas de hidrocraqueo comienzan a ser evidentes. El perfil de cloro cae a la entrada del reactor, como en los casos anteriores, debido a dos factores: el primero que ya se explicó, es por la acumulación de agua en ese punto del reactor, y el segundo se debe a que la descomposición de DCE en HCl a la entrada del reactor no es inmediata; el tiempo que tarda en descomponerse y difundirse es suficiente como para

facilitar la descloración de la superficie catalítica. El mismo efecto se observó en todas las pruebas realizadas, independientemente del tipo de entrada considerada.

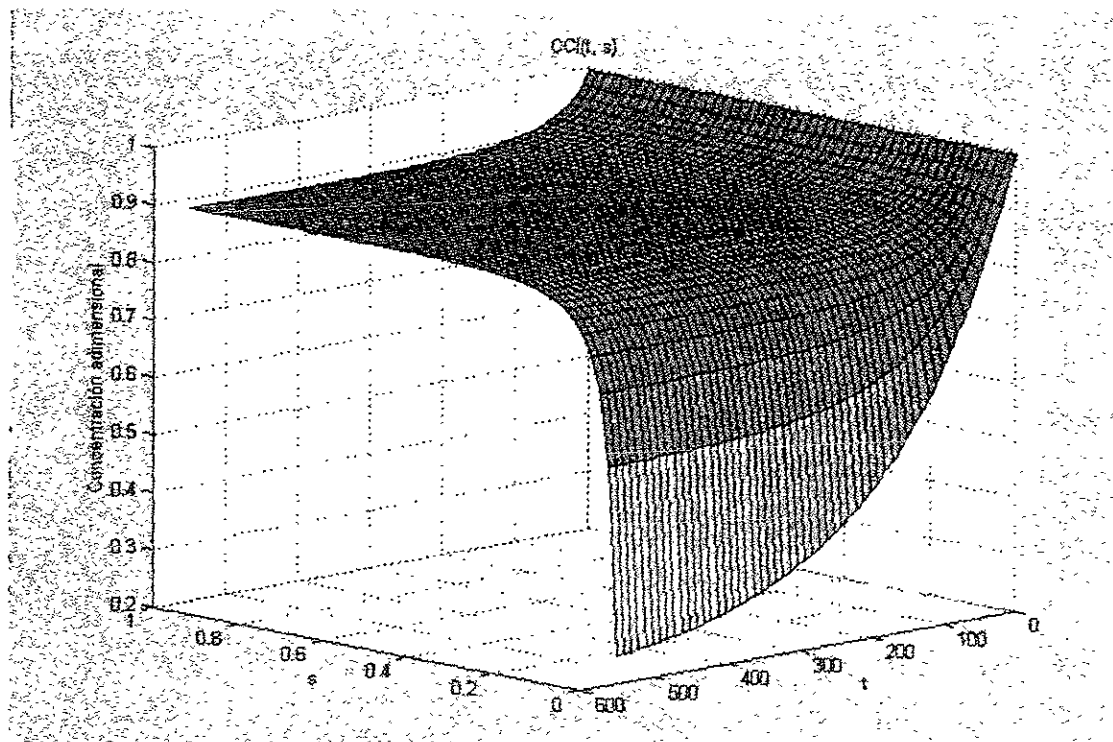


Figura 4.7 Superficie de cloro considerando el equilibrio, con adición de agente clorante

Los mismos resultados, para  $s=1$ , se comparan en las Figuras 4.8 y 4.9. La primer Figura es de concentración respecto al tiempo, en ella se ve que el perfil de Cl se hace más plano a medida que se agrega el agente clorante al sistema, hasta hacerse casi paralelo al inicial ( $s = 0$ ). Los perfiles caen cada vez menos en esta coordenada. Si se toma la coordenada axial, se ve que los perfiles se establecen cada vez más rápido y que tienen menor variación respecto al perfil inicial de concentración.

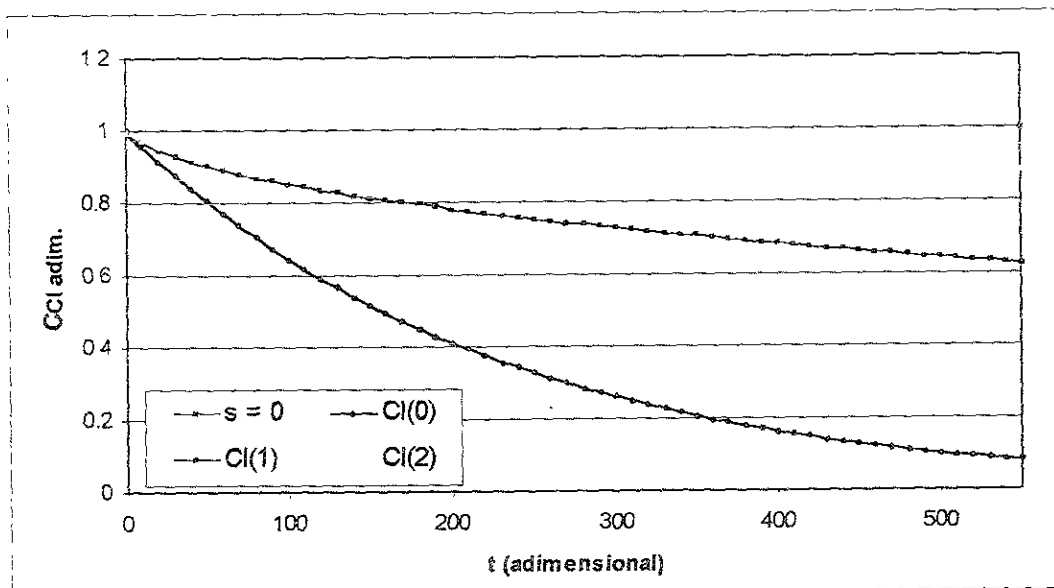


Figura 4.8 Comparación de concentraciones de Cl respecto a t. Pruebas 0, 1 y 2.

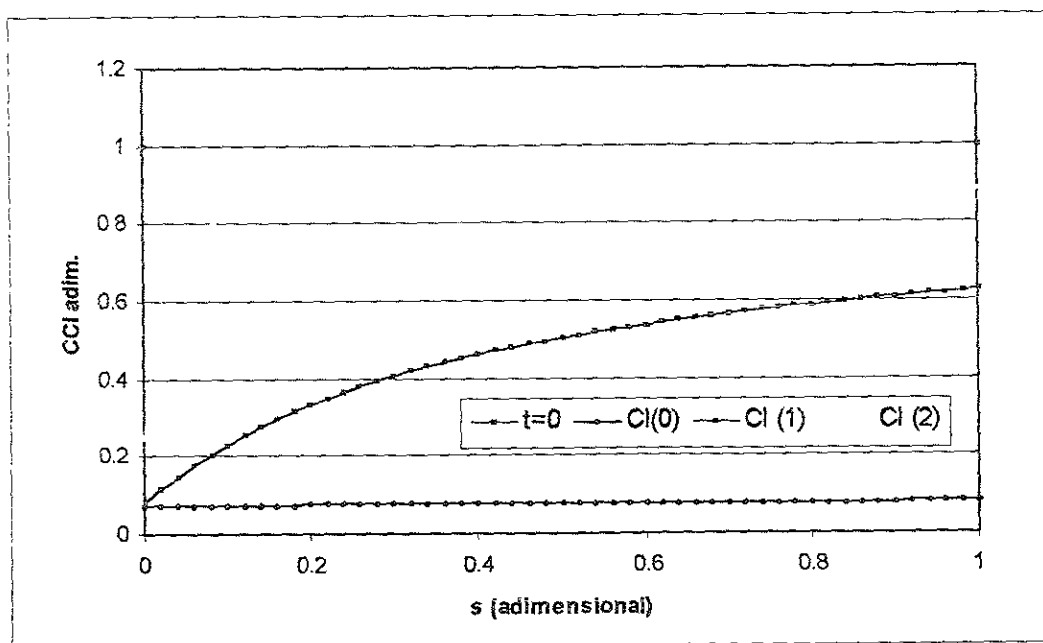


Figura 4.9 Comparación de concentraciones de Cl respecto a t. Pruebas 0, 1 y 2.

Para finalizar esta sección, sólo resta mencionar el perfil del OH, que se muestra en la Figura 4.10. Esta figura muestra los resultados de la Prueba 1 para el OH, si se compara esta superficie con la superficie obtenida para el cloro en la misma prueba, se puede ver que esta última es una imagen especular de la anterior. Al contrario de cloro, la concentración de OH es máxima a longitudes pequeñas y tiempos grandes.

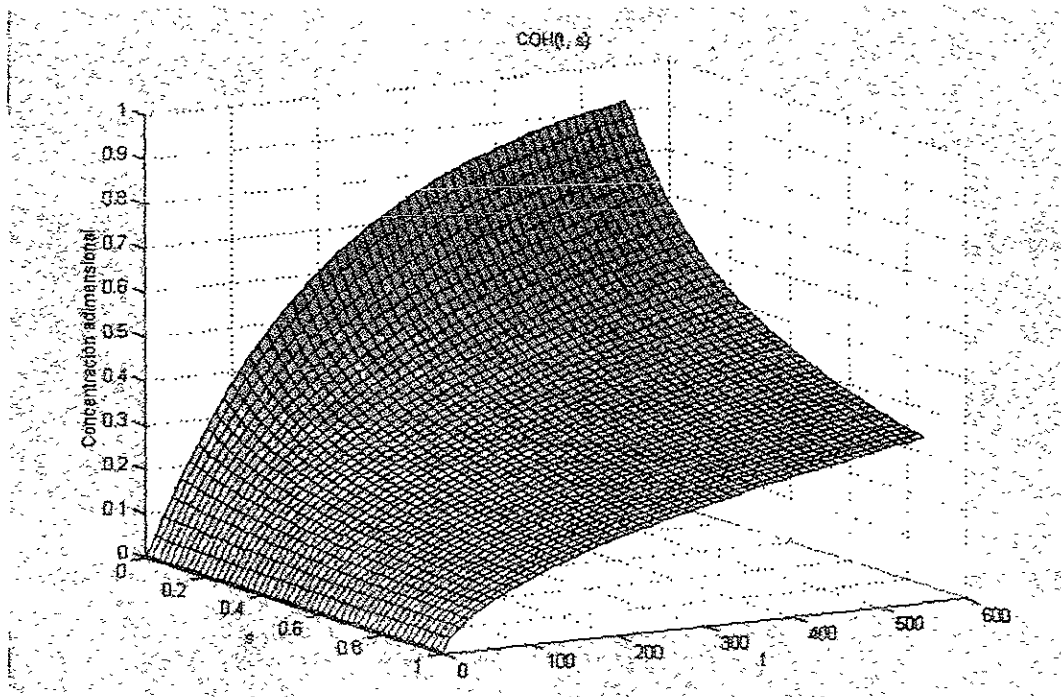


Figura 4.10 Concentración de OH respecto al tiempo y la longitud. Prueba 1

## 4.2 Resultados de Referencia

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para cada una de las especies considerando el equilibrio  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ , así como las entradas en escalón para el agua y el dicloroetano. Los parámetros utilizados para llevar a cabo esta prueba (Prueba 3) son los valores de referencia establecidos en la Sección 3.1.1. Las entradas en escalón se encuentran representadas en la Figura 3.1.

### 4.2.2 Agua

La Figura 4.11 nos muestra que el perfil de concentración del agua se establece sumamente rápido a lo largo de todo el reactor. Las variaciones en el tiempo dadas por cada escalón están claramente definidas para esta especie química, y se mantienen prácticamente igual desde la entrada del reactor hasta su salida. Conforme nos acercamos a la salida del reactor ( $s \rightarrow 1$ ) se tiene un muy ligero aumento en la concentración de agua, sobre todo en los dos escalones ubicados a los tiempos 100 y 450. Este aumento puede deberse a una acumulación de agua dentro del reactor, la cual debido a la rapidez con la que se establecen los perfiles y a la cantidad alimentada no alcanza a reaccionar con la superficie catalítica.

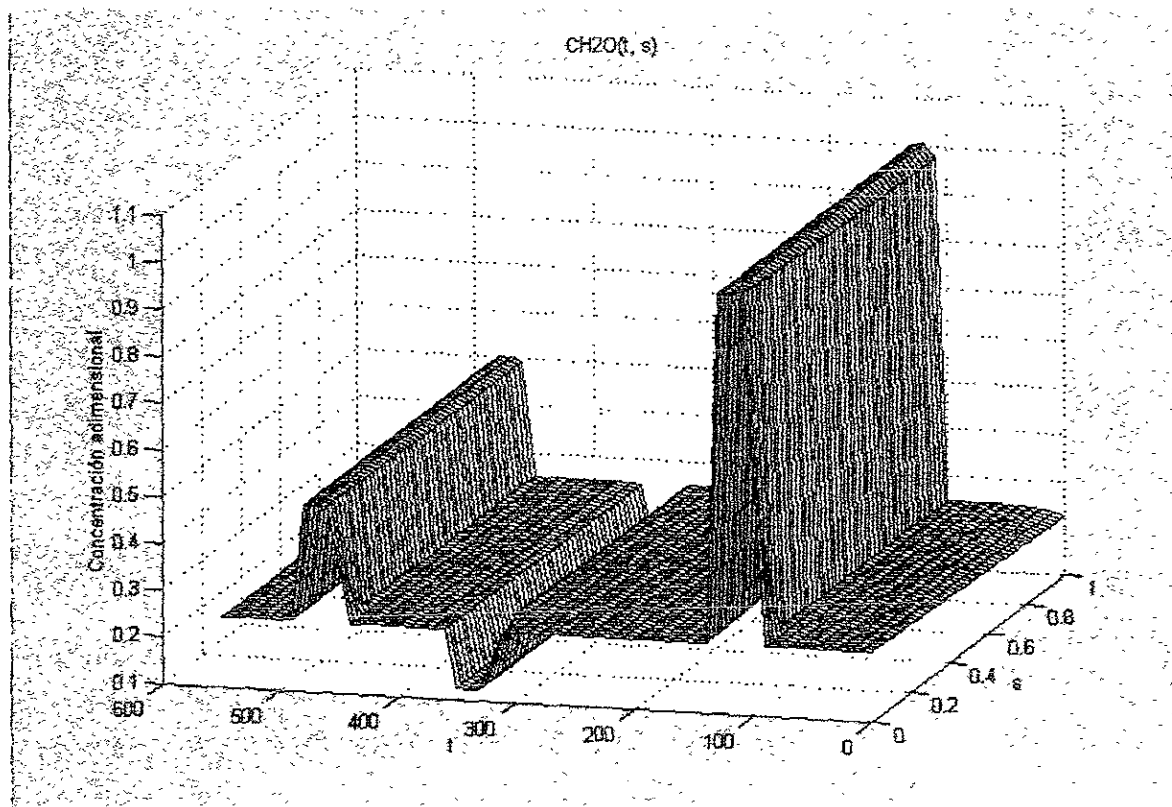


Figura 4.11 Resultado de referencia para el agua

#### 4.2.3 DCE

El agente clorante utilizado presentó el comportamiento expuesto en la Figura 4.12. Al entrar al reactor los escalones de concentración elegidos para esta especie se ven claramente. La reacción de descomposición provoca que antes de llegar a la mitad del reactor prácticamente todo el DCE haya desaparecido. Sin embargo en los primeros tramos del reactor la cantidad de DCE que se transforma en HCl es muy pequeña. El primer escalón aparece al tiempo  $t = 110$ , poco después del primer escalón del agua. Ambos escalones aumentan sus respectivas concentraciones en la misma proporción (4 veces mayor) con el fin de mantener constante la relación agua/cloro. De la misma forma la relación agua/cloro se mantiene para el resto de los escalones, presentándose siempre las variaciones de concentración de cloro 10 tiempos adimensionales después de los escalones del agua.

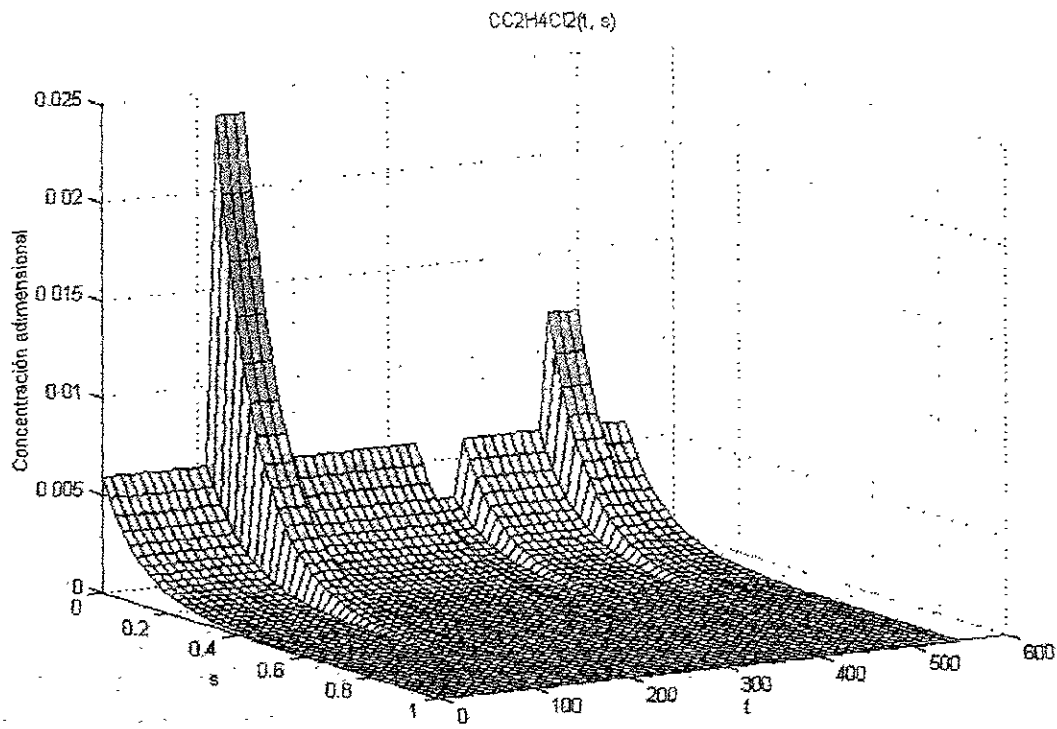


Figura 4.12 Resultado de referencia para el DCE

#### 4.2.4 HCl

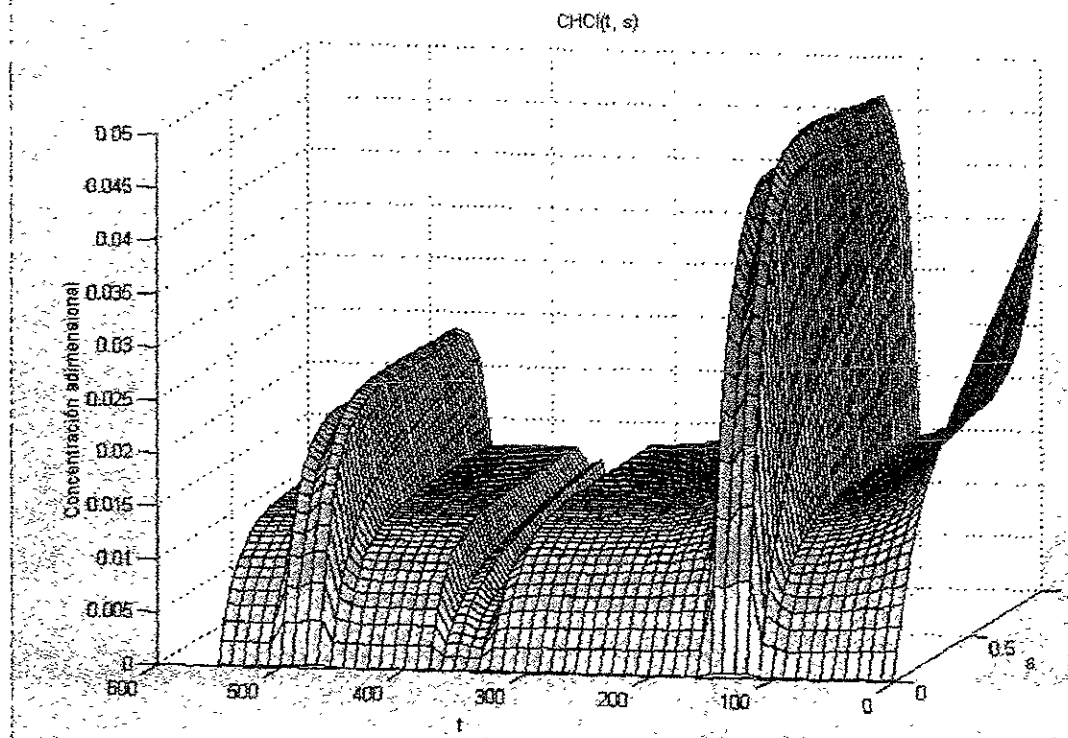


Figura 4.13 Resultado de referencia para el HCl

El ácido clorhídrico se ve afectado por dos efectos distintos, el primero es la producción de esta especie química a partir del DCE, y por otro lado una variación en su cantidad debida al equilibrio de adsorción/desorción en la superficie catalítica, la cual puede ocasionar un aumento o una disminución de este compuesto en la fase fluida. Así, al inicio de la prueba, a causa de la entrada de agua en el reactor, la concentración de ácido aumenta por la descloración. Al llegar al primer escalón, el considerable aumento de agua provoca un lavado más severo lo que a su vez crea un incremento en la concentración de ácido. En ese momento el equilibrio  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  promueve un decremento en la concentración de ácido clorhídrico. Este equilibrio es el responsable de las variaciones entre cada uno de los escalones, tanto de  $\text{H}_2\text{O}$  como de DCE. El dicloroetano crea también un aumento en la cantidad de  $\text{HCl}$  en el reactor. Este incremento se aprecia mejor en los escalones que se producen de  $\text{HCl}$ , poco después de la disminución de dicho compuesto por el equilibrio antes explicado. El aumento en la cantidad de  $\text{HCl}$  debido al DCE y al  $\text{H}_2\text{O}$  hace que la concentración de  $\text{HCl}$  aumente rápidamente desde cero a la entrada del reactor, hasta 0.01 en promedio.

#### 4.2.5 Cl

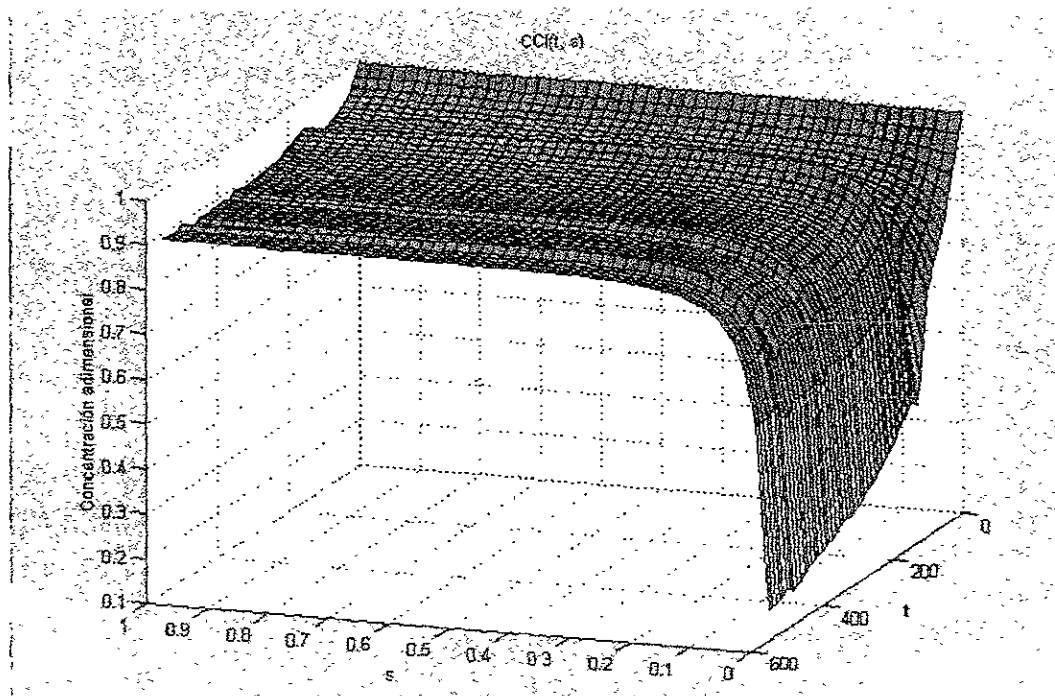


Figura 4.14 Resultado de referencia para el Cl



El comportamiento del cloro adsorbido en la alúmina resulta muy similar al de la prueba anterior, es decir, al de la entrada de  $H_2O$  y DCE constante. En este caso la superficie presenta algunas irregularidades causadas por los escalones, mientras que en la Prueba 2 la superficie era totalmente plana. La concentración de cloro tiende al mismo valor, con o sin la presencia de escalones.

#### 4.2.6 OH

Como se ha explicado anteriormente, la concentración de hidroxilos adsorbidos es proporcional a la cantidad de cloro presente en la superficie; entre más cloro se desorba de la superficie, mayor cantidad de hidroxilos encontraremos en ella. La Figura 4.15 no es la excepción y presenta el efecto opuesto de la superficie del cloro adsorbido, con todo y las variaciones causadas por los escalones.

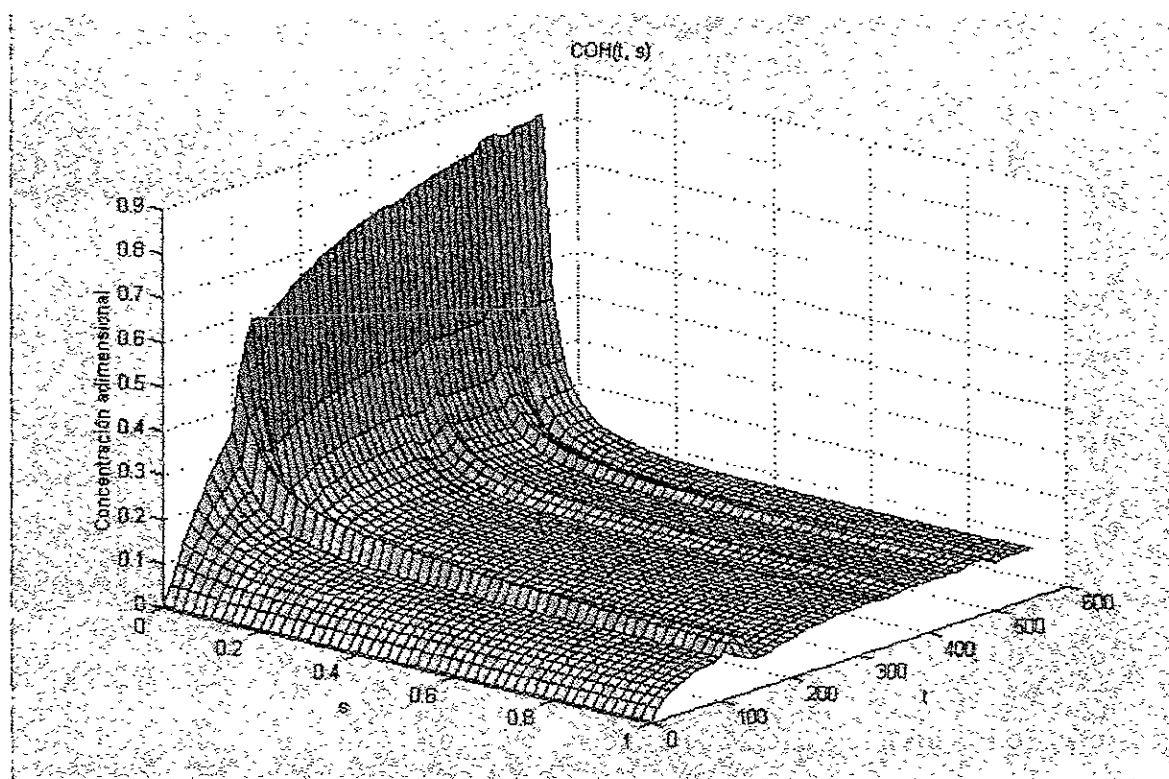


Figura 4.15 Resultado de referencia para el OH

### 4.3 Variación de parámetros

#### 4.3.1 Parámetros Cinéticos

Los parámetros cinéticos se refieren a las tres constantes de velocidad de reacción  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ . Los resultados que se presentan corresponden a los perfiles obtenidos en una longitud arbitraria ( $s = 0.2$ ) de la concentración de cada especie respecto al tiempo. Se tomó esta longitud ya que, con el fin de comparar adecuadamente estos resultados, se requería que los perfiles estuvieran bien definidos.

Las variaciones realizadas se formularon pensando en que el reactor no es isotérmico, por lo que la prueba de referencia corresponde a una temperatura promedio, la Prueba 4 a una temperatura inferior, y la Prueba 5 a una temperatura mayor.

Para el agua se realizó la variación de estos tres parámetros cinéticos, sin embargo, los resultados obtenidos fueron iguales a los resultados de referencia, razón por la cual no se muestran en este trabajo. Esta especie resultó muy poco sensible al cambio en las condiciones cinéticas que pueden existir en el reactor.

La Figura 4.16 corresponde a la variación de  $k_1$  para la especie HCl. En esta gráfica se observa que los perfiles de las pruebas cinéticas son casi iguales. Se puede considerar que la única Prueba que mostró diferencias fue la Prueba 5, es decir la correspondiente al aumento de  $k_1$ . Al inicio de la corrida, el perfil de la Prueba 5 presenta una concentración más elevada de HCl que la Referencia. Esto se debe a que al incrementar el valor de  $k_1$ , se favorece la formación de HCl en el reactor a causa de un mayor lavado de cloro. Esta es la misma causa de que el perfil de la Prueba 4 esté por debajo de la Referencia. A lo largo de toda la corrida, hasta un tiempo de 490, las gráficas de las tres pruebas son casi iguales. En el tiempo de 490, donde se presenta el último escalón de DCE, la Prueba 5 presenta una variación en la cual la concentración de HCl cae por debajo de la Referencia en lugar de aumentar o continuar igual, lo cual se esperaba. Esta variación no tiene explicación física, muy posiblemente haya sido causada por un error del método numérico debido a la complejidad del tipo de sistemas de ecuaciones diferenciales parciales usado.

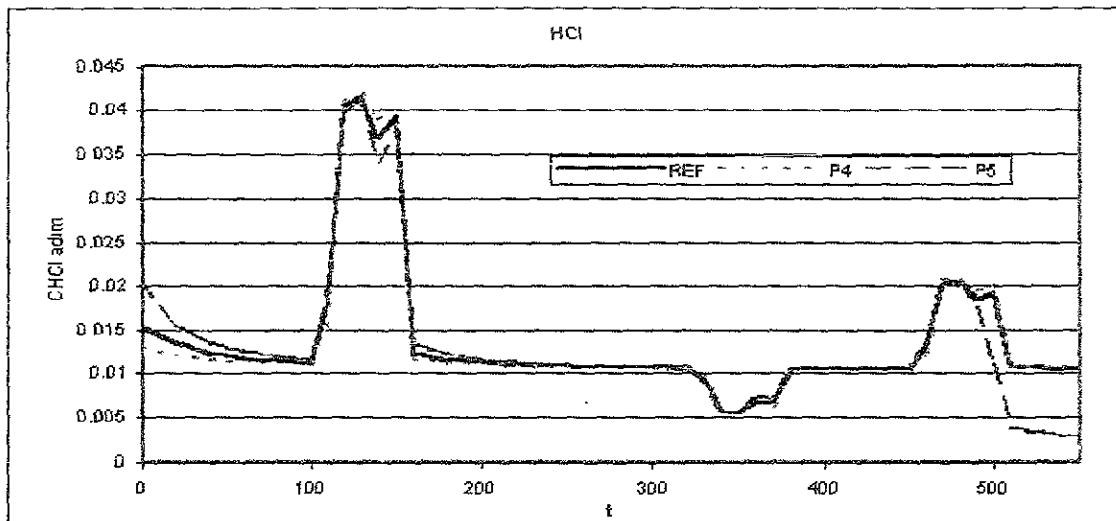


Figura 4.16 Efecto de la variación de  $k_1$  sobre la concentración de HCl

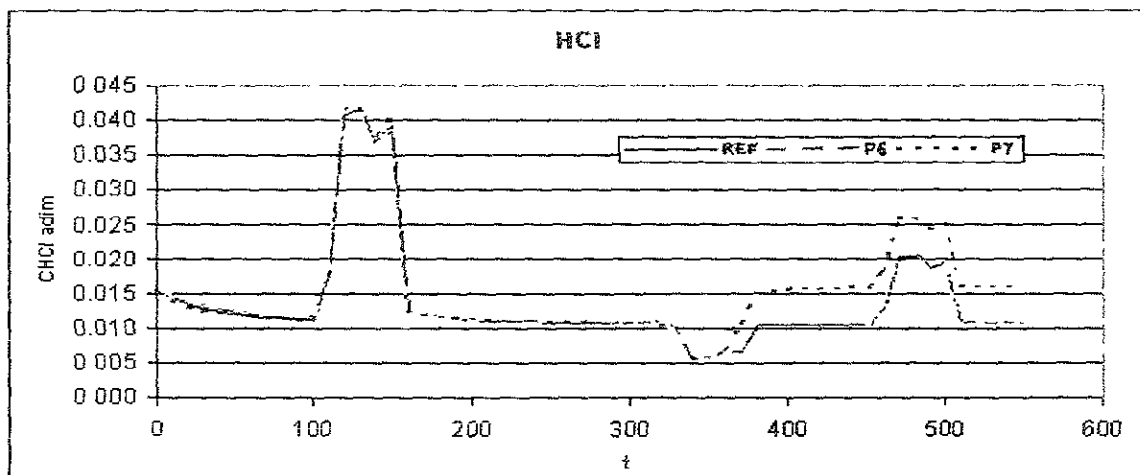


Figura 4.17 Efecto de la variación de  $k_2$  sobre la concentración de HCl

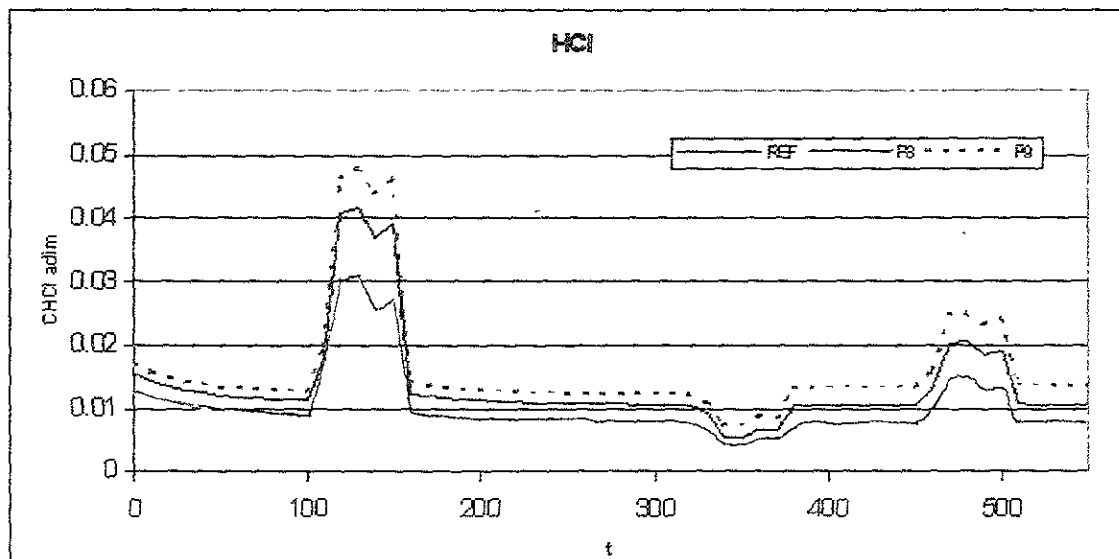


Figura 4.18 Efecto de la variación de  $k_3$  sobre la concentración de HCl

El aumento en el valor de  $k_2$  implica un mayor acercamiento al equilibrio del HCl—H<sub>2</sub>O, mientras que una disminución implica un alejamiento del mismo. La variación de  $k_2$  (Figura 4.17) tampoco dio resultados muy distintos a los anteriores, pues para este caso los perfiles fueron idénticos para las tres pruebas (Referencia, Prueba 6 y Prueba 7) hasta el tiempo de 360, que corresponde al segundo escalón de DCE. En este tiempo y hasta el final de la corrida, el aumento en el valor de  $k_2$  (Prueba 7), provocó un incremento en la concentración de HCl. Cabe mencionar que aun cuando tengan valores distintos, los perfiles conservan en todos los casos la misma tendencia. El aumento se puede deber nuevamente a una discrepancia en el método numérico.

El caso de  $k_3$  (Figura 4.18) es muy distinto a los dos parámetros anteriores, pues aquí las diferencias en concentración son más notorias. Así, para el caso del HCl se observa que aunque los perfiles mantienen su misma forma en los tres casos, una disminución en  $k_3$  (Prueba 8) provoca que la gráfica esté por debajo de la referencia, esto es, hay una menor producción de HCl debido a que no todo el DCE se descompone. En el caso contrario, cuando  $k_3$  se incrementa, la concentración de HCl es siempre superior a la Referencia, como era de esperarse. También, para el DCE (Figura 4.19), los perfiles corresponden a lo supuesto. Al incrementar el valor de  $k_3$ , la cantidad de DCE prácticamente ha desaparecido en  $s = 0.2$ ; mientras que si  $k_3$  disminuye, la cantidad restante de DCE es casi del doble de la restante en la Referencia.

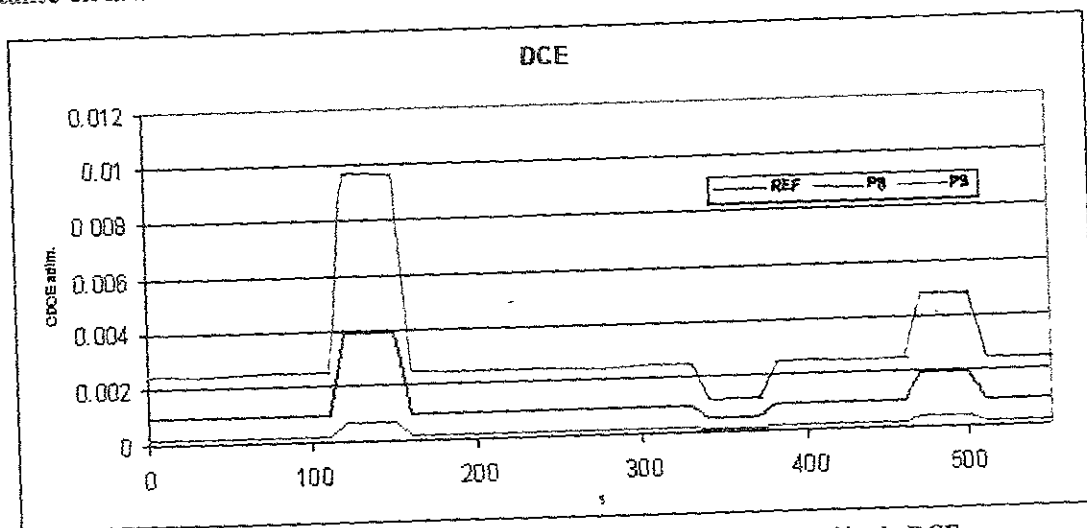


Figura 4.19 Efecto de la variación de  $k_3$  sobre la concentración de DCE

No se encontraron diferencias para las modificaciones de  $k_1$  y  $k_2$  respecto a la prueba de Referencia en el caso del DCE.

La especie química que más nos interesa es el Cloro adsorbido. Los resultados para este componente se exponen en las Figuras 4.20 a 4.23. En todos los casos una ligera variación de los parámetros provocó una modificación del perfil del Cl adsorbido. El parámetro  $k_1$ , es el que mayor influencia tiene sobre la concentración superficial de cloro (Figura 4.20). La concentración mínima de cloro que se alcanza con el valor de  $k_1$  de referencia es de 0.81; al aumentar el valor de  $k_1$  al doble del de Referencia, la concentración mínima alcanzada es de menos de 0.7, casi un 12% menor. No se considera la parte final de la Prueba 5, en la cual hay una caída muy brusca de la concentración de Cl adsorbido, ya que como se explicó anteriormente, esto pudo deberse a un error del método numérico. Ahora bien, el valor mínimo que se logra al disminuir el valor de  $k_1$ , es decir, al aminorar el lavado de cloro por el agua, es de sólo 0.9, lo cual en el proceso real resultaría bastante bueno, pues de esa forma el catalizador estaría siempre operando en un nivel óptimo. Para este último caso, el promedio de concentraciones es de 0.93, muy superior al 0.87 obtenido para la Referencia. La variación de  $k_2$  (Figura 4.21) también modificó la superficie clorada pero en un menor grado. En este caso, al disminuir  $k_2$ , disminuye la cantidad de cloro superficial como resultado de un alejamiento del equilibrio, que favorece a su vez la reacción de desorción de cloro por el agua. Esta disminución de Cl adsorbido no es tan severa como en el caso anterior, aunque en esta prueba sólo se disminuyó en 1.5 veces su valor y no en 2 veces como en la prueba para  $k_1$ . El aumento de  $k_2$ , un acercamiento al equilibrio (Prueba 7), ayuda a compensar la pérdida de cloro de una mejor manera que en las otras pruebas anteriores. Entre más tiempo transcurre, este efecto es más notorio pues la tendencia de la superficie para esta prueba es a aumentar su nivel.

La Figura 4.22 corresponde a la variación de  $k_3$  para el caso de la superficie clorada. Éste parámetro parece no influir en gran medida en el perfil final de Cl, sin embargo, si consideramos que en este proceso la descomposición no es la reacción determinante, entonces se entenderá por que las líneas de cada una de las pruebas (Referencia, Prueba 8 y Prueba 9) están tan juntas. La Referencia y la Prueba 9 son similares a pesar de que la cantidad de HCl en la Prueba 9 es mucho mayor. Con esto se esperaría que la cloración de la alúmina fuera mucho mayor en este caso. El parámetro  $k_3$  sólo controla la cantidad de HCl que se está produciendo en el reactor, sin embargo, las otras constantes de reacción son

las que controlan la rapidez en cómo este último se adsorbe en la superficie catalítica rechlorándola. El exceso de HCl ayuda en una pequeña proporción a que el equilibrio se desplace hacia la rechloración de la superficie por ello al final de la prueba, la concentración de Cl es ligeramente mayor. En el caso contrario, cuando  $k_3$  disminuye, la cantidad de HCl producido es mucho menor, esto lleva a que el agua tenga mayor facilidad para lavar la superficie y que ésta no logre rechlorarse adecuadamente, provocando una leve caída en la concentración superficial final.

En la Figura 4.23 se comparan los resultados para cada una de las pruebas cinéticas para el cloro, siendo las variaciones de  $k_1$  las que mayor peso tienen

#### 4.3.2 Parámetros Difusivos

Ninguno de los parámetros difusivos produjeron una variación significativa en el perfil final de las especies estudiadas, sin embargo su efecto se notó en el tiempo requerido para realizar cada cálculo. Para Peclets pequeños (menores a 1), los resultados del cálculo se obtuvieron en cuestión de segundos, a pesar de eso los perfiles obtenidos no correspondían totalmente a los escalones iniciales. Para Peclets mayores a 4 el cálculo del sistema de ecuaciones se tornaba sumamente lento y podía durar incluso horas, además en algunos casos el proceso de cálculo marcaba un error crítico y se detenía. Es por eso que se eligieron valores de Peclet distintos a los recomendados por Froment, entre 1 y 2.

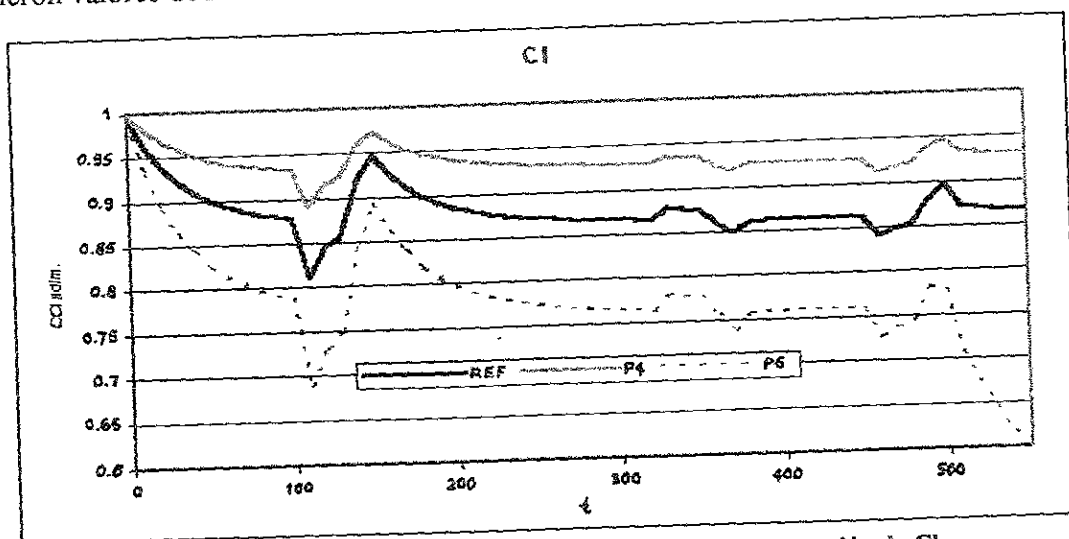


Figura 4.20 Efecto de la variación de  $k_1$  sobre la concentración de Cl

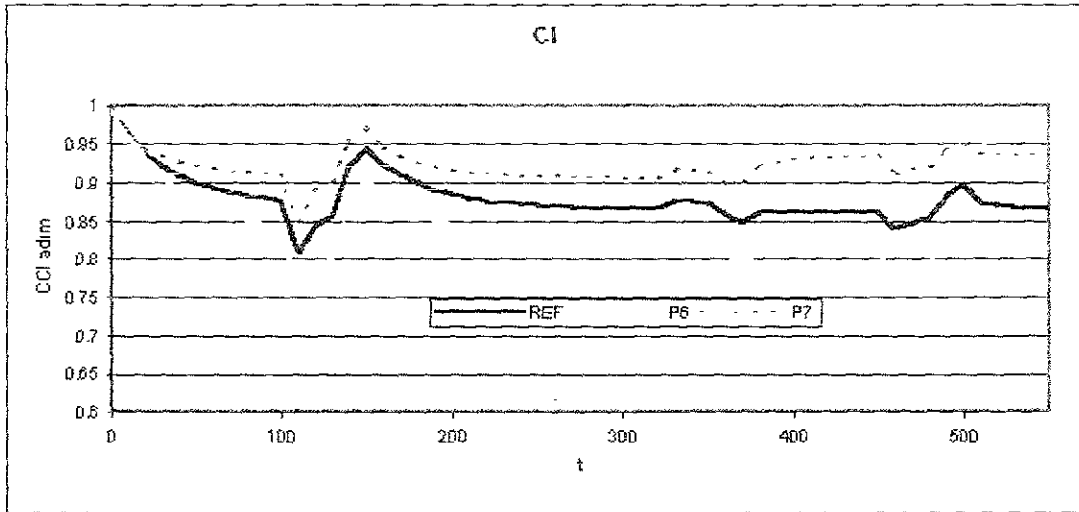


Figura 4.21 Efecto de la variación de  $k_2$  sobre la concentración de Cl

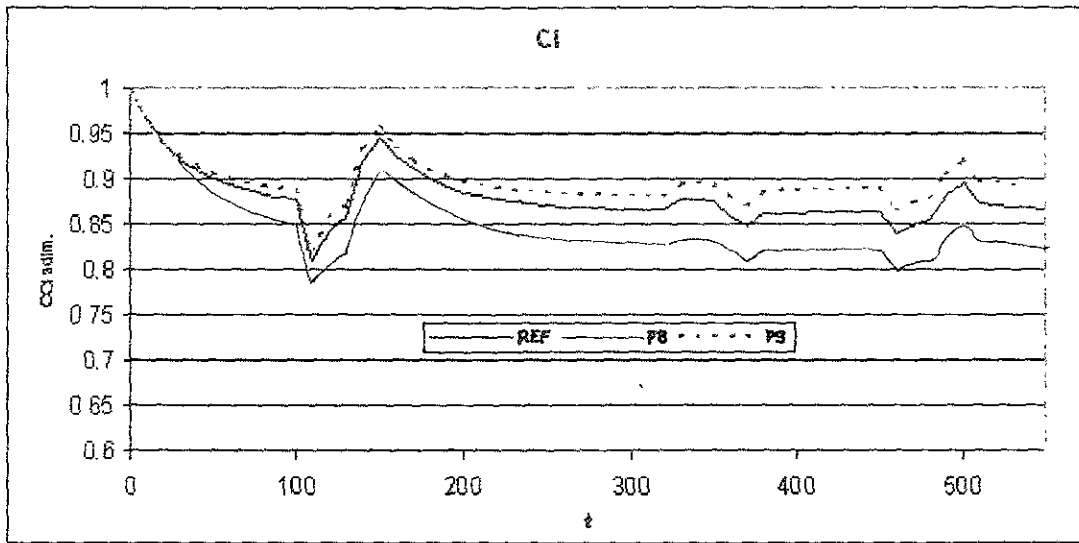


Figura 4.22 Efecto de la variación de  $k_3$  sobre la concentración de Cl

Los números de Peclet escogidos, ayudaron a mantener los perfiles hasta el final del cálculo. Se modificaron los números de Peclet del agua, del ácido clorhídrico, el dicloroetano y el etano, en ninguno de estos casos hubo una gran variación en la superficie obtenida. Solo para el caso del  $Pe_{HCl}$  hubo una pequeña variación al final de la corrida para cada especie, excepto el agua la cual nunca se alteró. Las Figuras 4.24 a 4.27 dan a conocer estos resultados. La variación ocurrió al tiempo 490 (último escalón DCE) y muy probablemente se debe a una divergencia del método numérico.

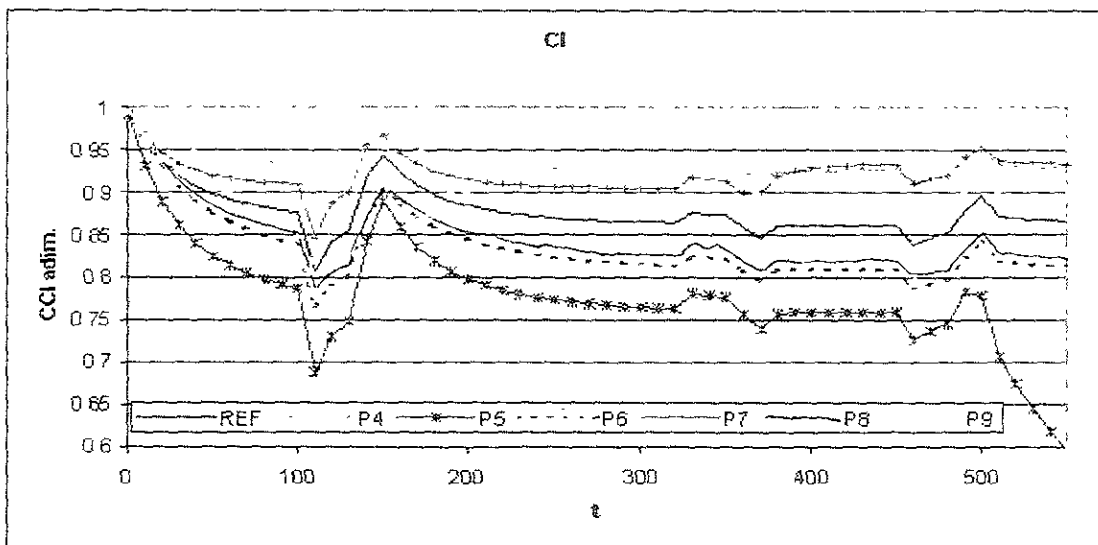


Figura 4.23 Comparación del efecto de las variables cinéticas sobre la concentración de Cl

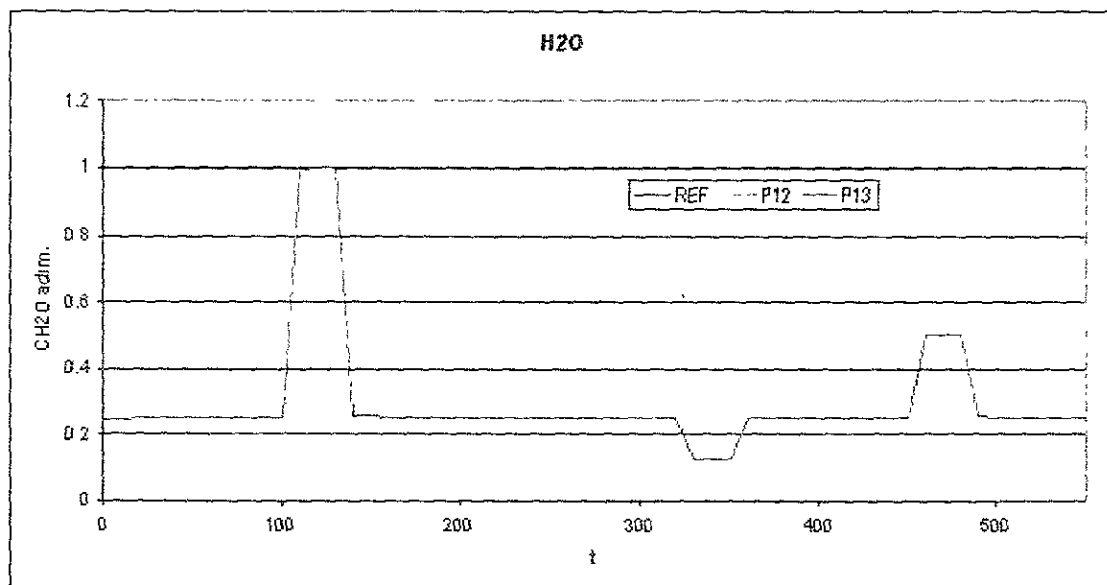


Figura 4.24 Efecto de la variación de  $P_{DCE}$  sobre la concentración de H<sub>2</sub>O



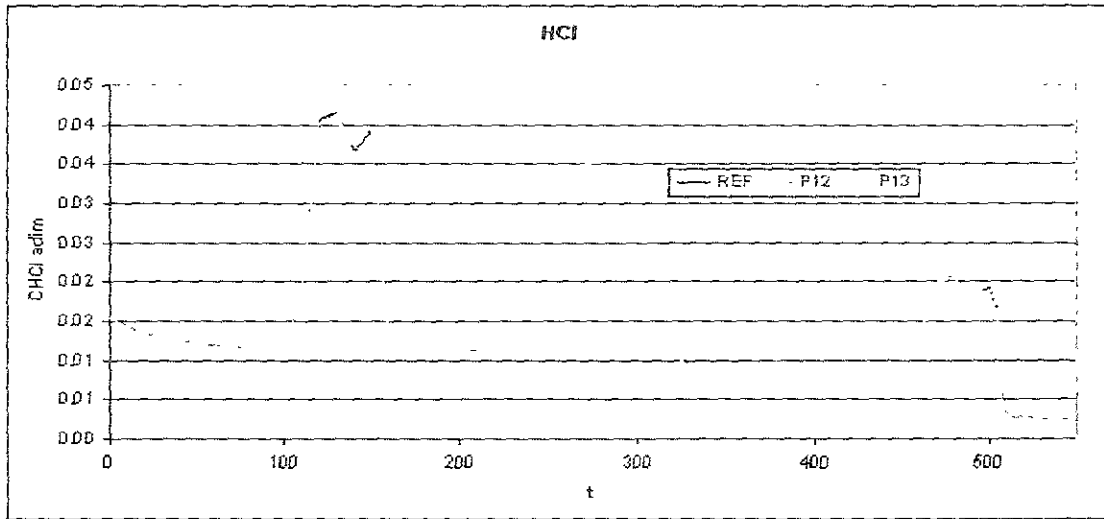


Figura 4.25 Efecto de la variación de  $P_{DCE}$  sobre la concentración de HCl

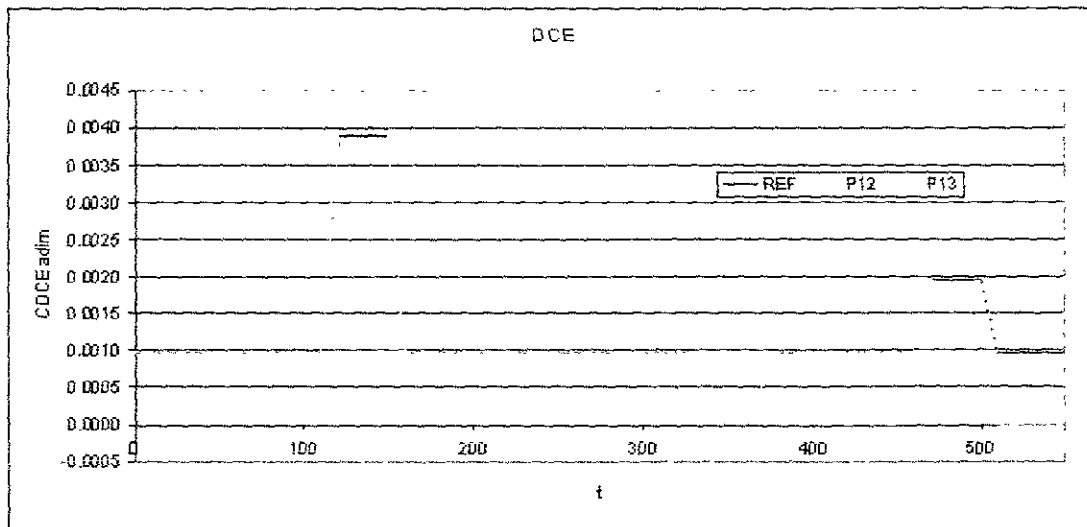


Figura 4.26 Efecto de la variación de  $P_{DCE}$  sobre la concentración de DCE

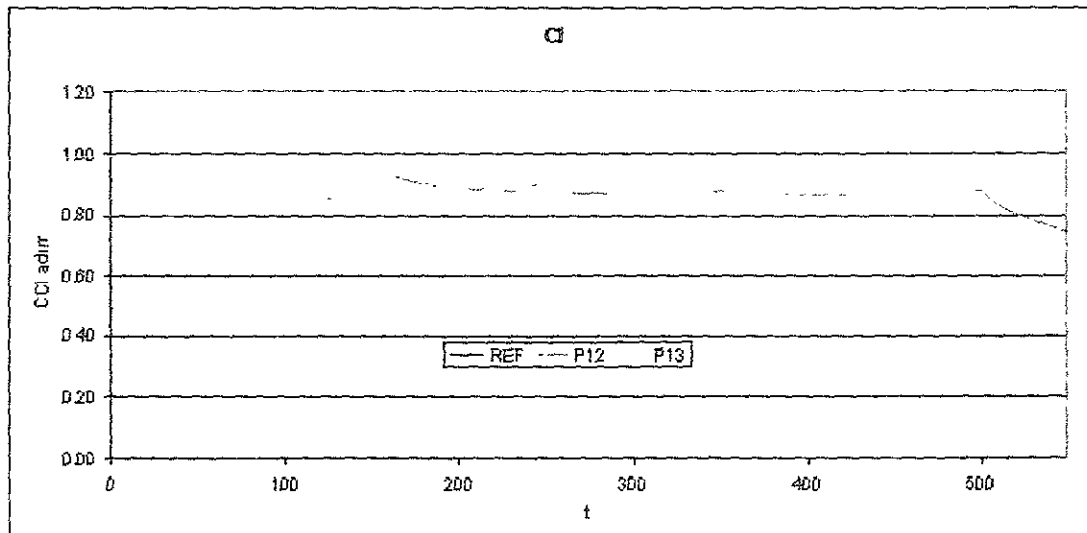


Figura 4.27 Efecto de la variación de  $P_{DCE}$  sobre la concentración de Cl

### 4.3.3 Parámetros Geométricos y Operacionales

Los parámetros geométricos que se consideraron en este estudio fueron la longitud del reactor ( $L$ ), el flujo de alimentación ( $Q$ ) y el diámetro de partícula ( $d_p$ ).

*Longitud del reactor:*

En este caso se encontraron variaciones causadas por la longitud del reactor de isomerización usado. Para el caso de un reactor industrial, esta longitud se refiere en realidad al diámetro del reactor, pues es en esta coordenada espacial donde se da el flujo tapón considerado en este modelo.

Como en los casos anteriores, el agua no presentó variación alguna respecto a este parámetro (Figura 4.28). Sin embargo, para el resto de las especies si hubo modificación en sus perfiles. Las Figuras 4.29 a 4.32 presentan los resultados para el HCl, DCE, Cl y OH.

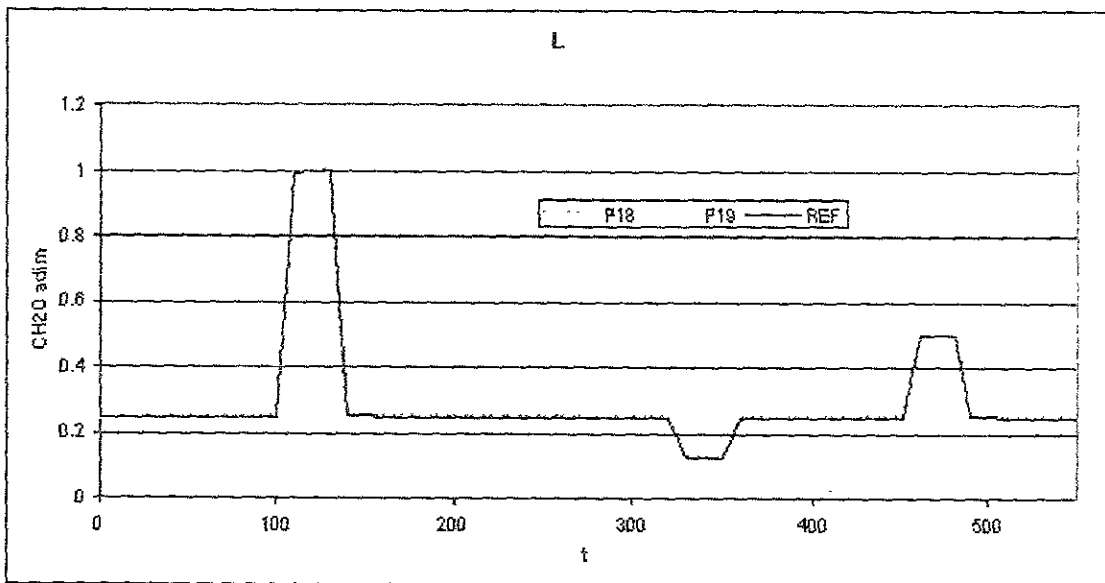


Figura 4.28 Efecto de la variación de  $L$  sobre la concentración de  $H_2O$

En el caso del HCl, la mayor concentración de este compuesto se alcanzó al aumentar la longitud del reactor, mientras que ésta disminuyó al acortarse la longitud. Por el contrario, para el DCE, la mayor concentración se tuvo al disminuir la longitud del reactor y la menor concentración se obtuvo al hacerse mayor la distancia recorrida. Por otro lado, la superficie de cloro se modificó ligeramente, siendo que a longitudes pequeñas la cloración fue un poco menor que a la longitud de Referencia, al aumentar la longitud del reactor aumentó también la cantidad de cloro adsorbido. Obviamente el efecto contrario ocurrió con el OH.

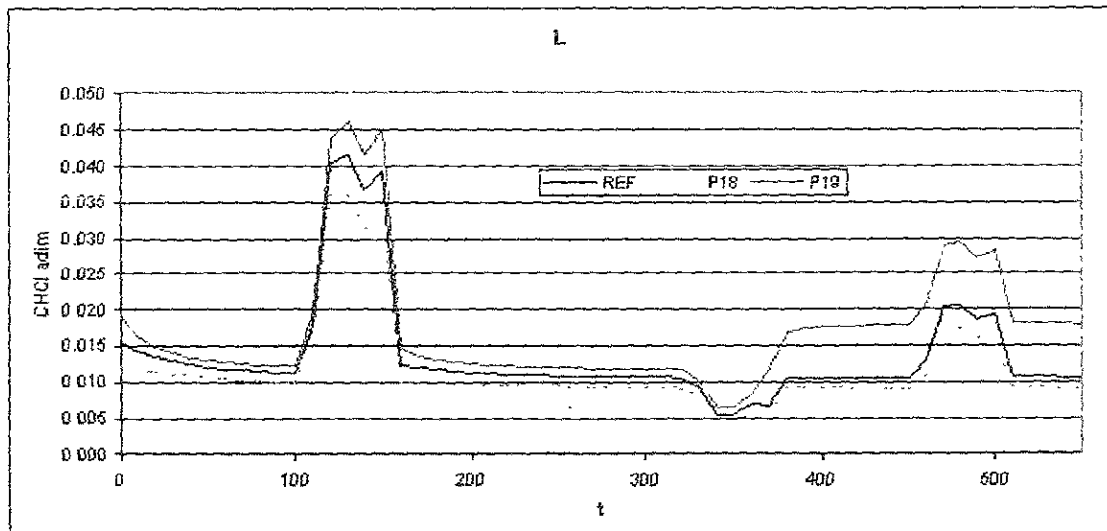


Figura 4.29 Efecto de la variación de L sobre la concentración de HCl

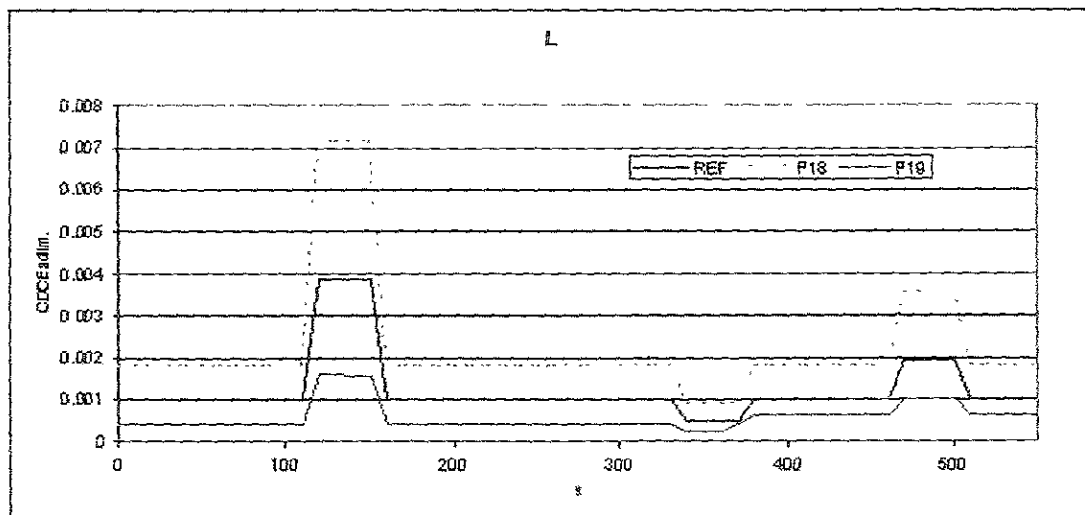


Figura 4.30 Efecto de la variación de L sobre la concentración de DCE

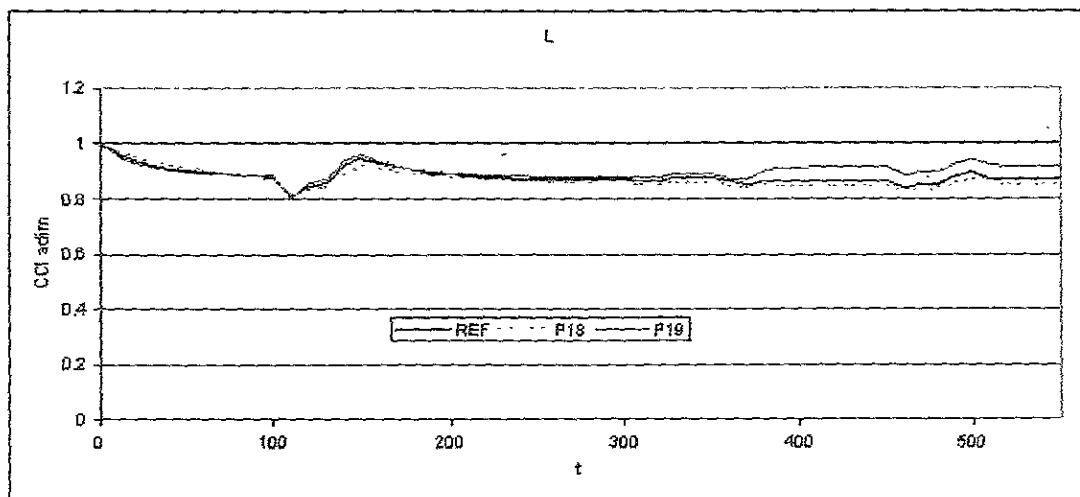


Figura 4.31 Efecto de la variación de L sobre la concentración de Cl

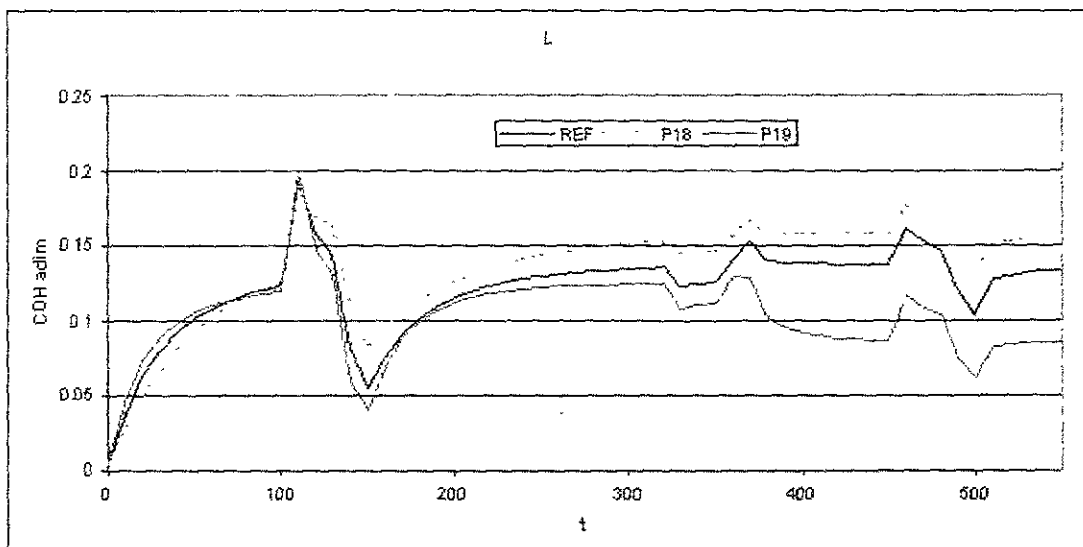


Figura 4.32 Efecto de la variación de L sobre la concentración de OH

Todo lo anterior se puede explicar fácilmente: Entre más pequeña sea la longitud del reactor, menor será el tiempo de contacto que tengan las especies para reaccionar entre ellas. Al aumentar la longitud del reactor se incrementa el tiempo de residencia en el mismo y la conversión de las moléculas es mayor. Es por ello que entre más grande sea el reactor mayor cantidad de DCE se descompondrá en HCl, aumentando de esta forma su concentración. A mayor cantidad de HCl presente, mayor será la probabilidad de clorar mejor la superficie catalítica (limitado sólo por el equilibrio  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ ).

*Flujo de alimentación:* El flujo de alimentación (Q) fue otro de los parámetros estudiados. En este caso, su variación no alteró en lo absoluto la superficie resultante de agua, aunque se hubiera esperado alguna alteración ya que el agua es una de las especies alimentadas. En cambio, el DCE (Figura 4.33), que también es un reactivo, sí presentó diferencias en sus datos. Un incremento en el flujo de alimentación produce un aumento substancial en la concentración final de DCE, mientras que una disminución de este parámetro a la mitad de su valor original provoca que esta especie casi desaparezca del reactor en un muy corto espacio.

El aumento en el flujo alimentado ayuda a elevar la concentración de los reactivos, favoreciendo así las reacciones de adsorción/desorción y sobre todo la de descomposición. Además este parámetro altera el término convectivo del balance de masa planteado,

haciendo que este término se haga más importante que el difusivo y que el de reacción. Debido a esto, al aumentar el flujo, la concentración de cada componente debe avanzar más rápido a través del reactor sin posibilidad de poder reaccionar tan fácilmente como lo haría en un régimen más lento.

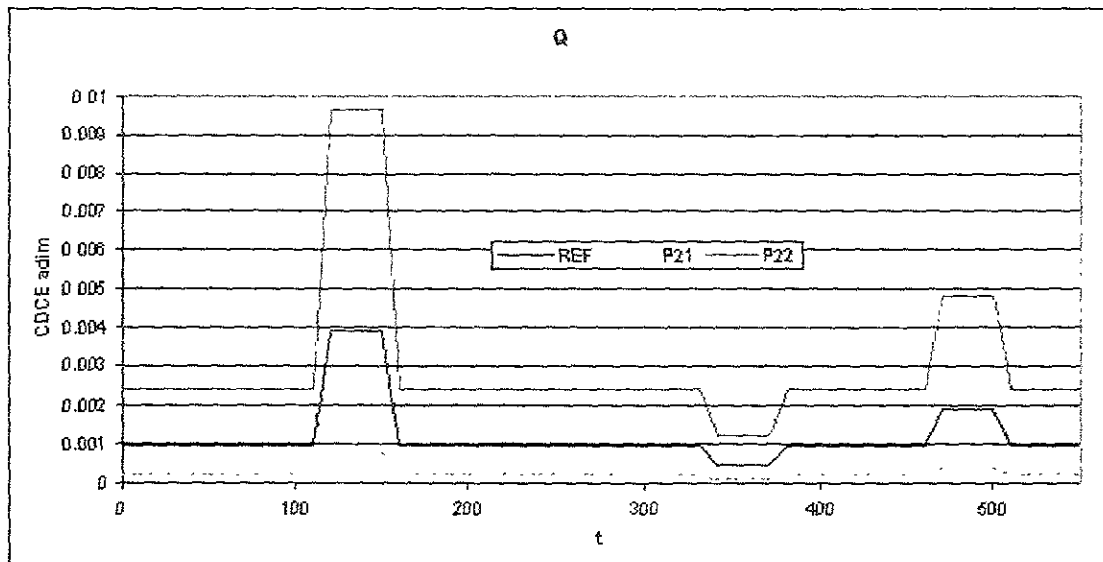


Figura 4.33 Efecto de la variación de Q sobre la concentración de DCE

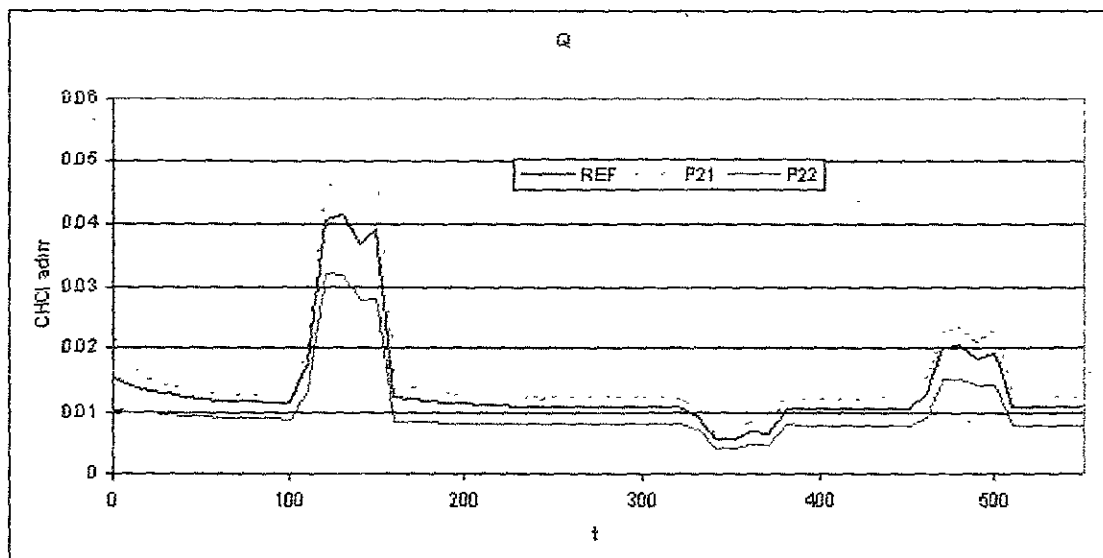


Figura 4.34 Efecto de la variación de Q sobre la concentración de HCl

*Diámetro de partícula:* El cambio en el tamaño del diámetro de la partícula no afectó a ninguno de los perfiles de los componentes estudiados. El efecto de este cambio se observó

en el tiempo del cálculo; entre menor es el diámetro de partícula, más rápido se llega a una misma solución del modelo desarrollado. El diámetro de partícula afecta directamente al término difusivo del modelo desarrollado, entre mayor sea  $d_p$ , éste término cobra mayor importancia en el modelo. Al aumentar el valor del término difusivo, éste hace que la ecuación matemática sea más compleja y por lo tanto el cálculo debe tardar más.

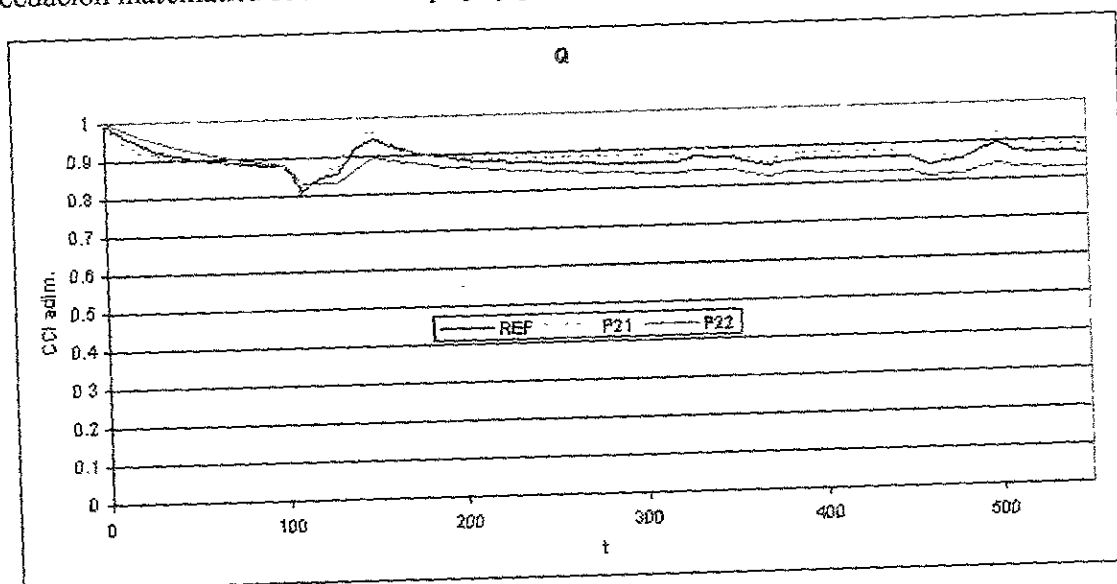


Figura 4.35 Efecto de la variación de Q sobre la concentración de Cl

#### 4.3.4 Variación de concentraciones a la entrada

##### 4.3.4.1 Manteniendo la concentración de dicloroetano sin cambios

En las siguientes cuatro pruebas (Pruebas 28 a 31) se alteró la concentración de agua para comprobar el efecto de este reactivo sobre el resto de los componentes. En todas estas pruebas los escalones de DCE se mantuvieron invariables.

Al observar la Figura 4.36 nos percatamos que sólo en el caso donde la concentración de agua alimentada es la mitad de la del DCE, el perfil de la concentración de agua es menor que la Referencia. En la realidad resulta sumamente difícil que se den estas condiciones de concentración pues la cantidad de agua en el reactor siempre será superior a la de DCE.

La Figura 4.37 muestra los perfiles para el HCl, con las condiciones dadas en la Prueba 29, la concentración de cloro es menor a la de Referencia, en los demás casos esta concentración es siempre mayor. Se busca que los niveles de HCl sean mínimos para evitar la corrosión en el equipo de proceso por lo que el resultado de la Prueba 29 es promisorio.

Sin embargo, como se verá más adelante, la concentración de HCl fue tan baja que la cloración de la superficie no se llevó a los niveles esperados. La Prueba 28 produjo un nivel de HCl superior al de la Referencia, pero este nivel no es ni siquiera comparable al de las pruebas 30 y 31 donde los niveles de HCl fueron 100 veces mayores. Se debe notar que el eje correspondiente a las pruebas de Referencia, 28 y 29 es el del lado izquierdo de la Figura 37, mientras que el lado derecho pertenece a las Pruebas 30 y 31.

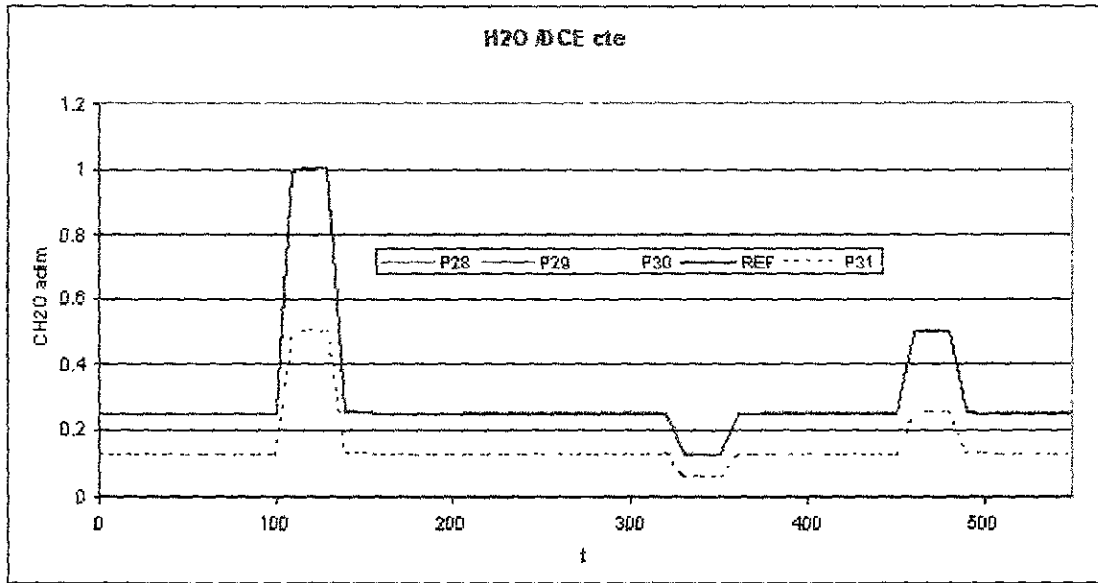


Figura 4.36 Efecto de la variación de  $H_2O$  inicial sobre la concentración de  $H_2O$  en el reactor

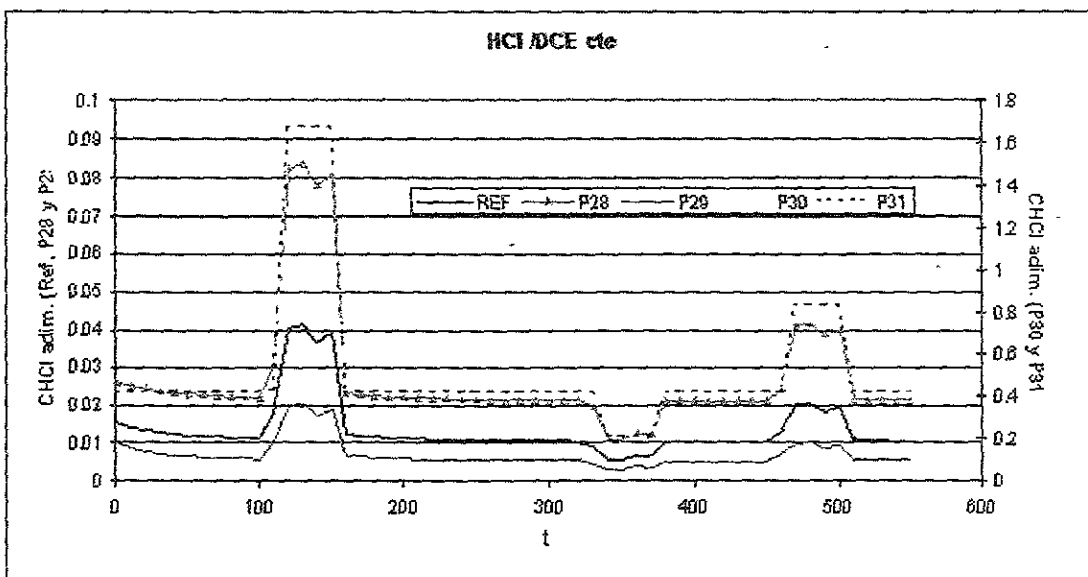


Figura 4.37 Efecto de la variación de  $H_2O$  sobre la concentración de HCl

En el caso de los perfiles de DCE se tiene exactamente el mismo caso que el anterior, debido a que en la Prueba 29 la concentración de agua es mucho mayor a la de DCE, la concentración adimensional resultante de DCE fue menor a la de la Referencia. El caso contrario se obtuvo para la Prueba 29, en la cual al eliminar una parte del agua, la densidad de referencia disminuye haciendo que el perfil de DCE aumente.

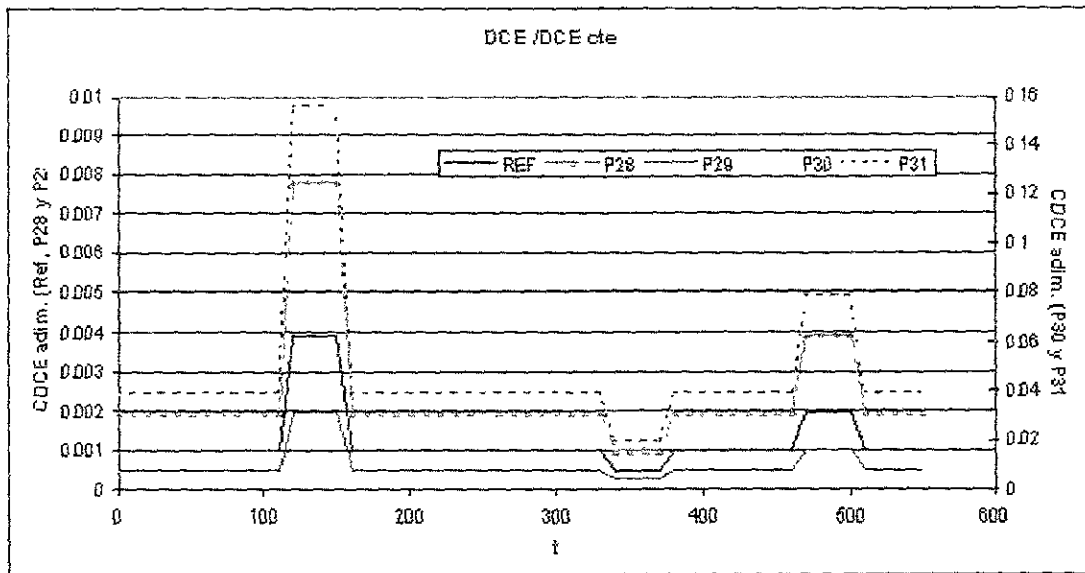


Figura 4.38 Efecto de la variación de  $H_2O$  sobre la concentración de DCE

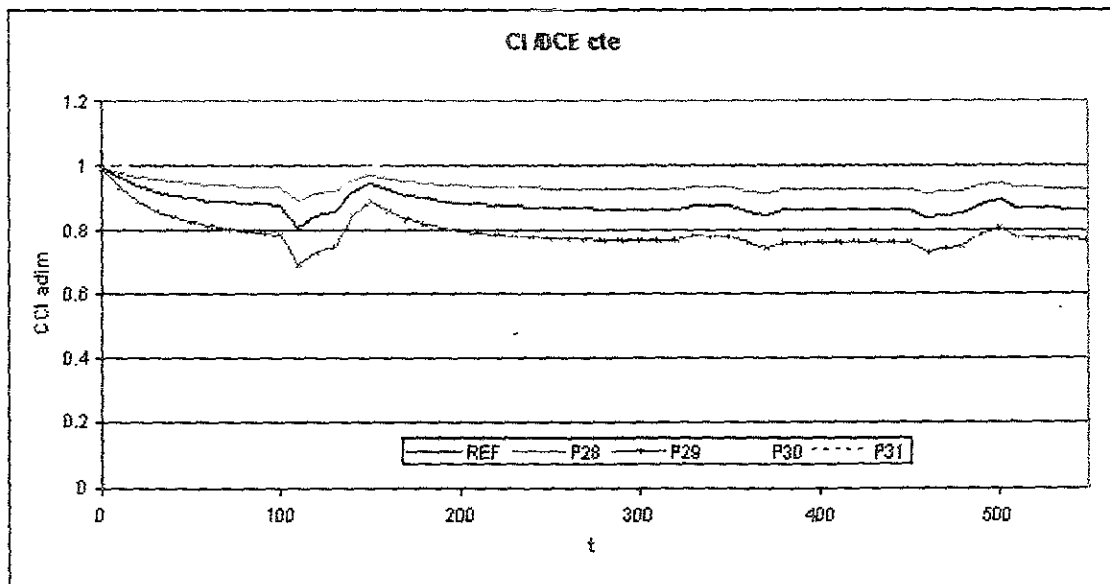


Figura 4.39 Efecto de la variación de  $H_2O$  sobre la concentración de Cl



Los perfiles de concentración de cloro respecto al tiempo se señalan en la Figura 39. La Prueba 29 fue la que dio la menor capacidad de cloración, en este caso la concentración de agua es del doble de la concentración de Referencia, además la de DCE y por lo tanto la de HCl son menores a sus respectivas Referencias, por lo que el lavado de cloro es mayor y la rechloración no se lleva tan bien.

Las Pruebas 30 y 31 indican que la cloración puede alcanzar niveles muy altos de casi el 100%, ambas pruebas se presentan con mayor detalle en la Figura 4.40. En esta Figura, se observa que la Prueba 31 es la que produce mayor cloración con un promedio de concentración de 0.96. La Prueba 30 tiene una concentración de cloruros adsorbidos promedio de 0.92. Los niveles de cloración de ambas Pruebas resultan adecuadas para nuestros fines. Pese a lo anterior, resulta muy difícil alcanzar las condiciones de concentración simuladas en las dos pruebas anteriores pues la concentración de H<sub>2</sub>O debería ser muy pequeña y entonces el problema original se acabaría, o la de DCE muy grande con lo que a concentración de HCl sería excesiva y por lo tanto la corrosión también.

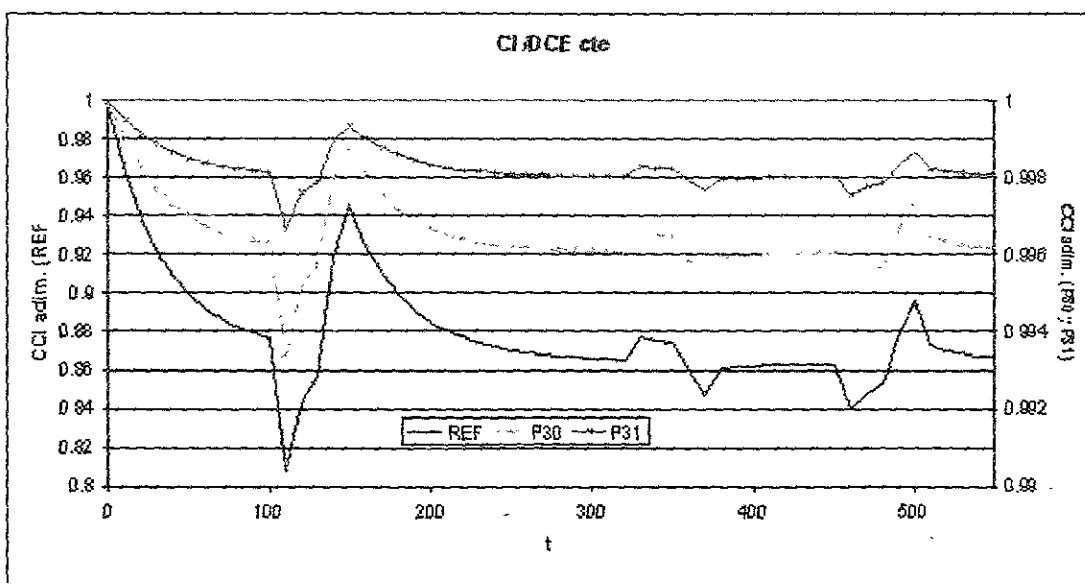


Figura 4.40 Efecto de la variación de H<sub>2</sub>O sobre la concentración de Cl (acercamiento)

La prueba 28 demostró también dar un mejor nivel de cloración que la prueba de Referencia. Los niveles de agua propuestos para esta prueba podrían alcanzarse con mayor facilidad, por lo que esta prueba resulta factible. Se debe probar entonces si la cantidad de HCl producido con estas condiciones no dañaría demasiado los equipos por la corrosión

que este compuesto ocasiona. La concentración de HCl que se produce es exactamente el doble de la producida en la prueba de Referencia.

#### 4.3.4.2 Manteniendo la concentración de agua sin cambios

El mismo perfil del agua que se presentó en la Figura 4.36 se observa también en la Figura 4.41. Al igual que en el caso donde se mantiene la concentración de DCE sin cambios, en este caso cuando la concentración de DCE es el doble de la del agua, el perfil de agua obtenido es menor que la Referencia. Esto indica que en la realidad no importan los valores absolutos de la concentración de agua y de DCE alimentados en los perfiles finales calculados, sino que lo importante es la relación que guardan entre ellas. La relación  $H_2O/DCE$  se hace también evidente si se comparan las Figuras 38 y 43, perfiles de DCE a DCE y  $H_2O$  constantes respectivamente. Tomando como punto de comparación la relación de reactivos alimentados, y si no consideramos el final de las pruebas 33 y 34, ambas gráficas son idénticas. La perturbación en la parte final de estas pruebas seguramente se debe a que los valores utilizados crean algún conflicto en el método numérico.

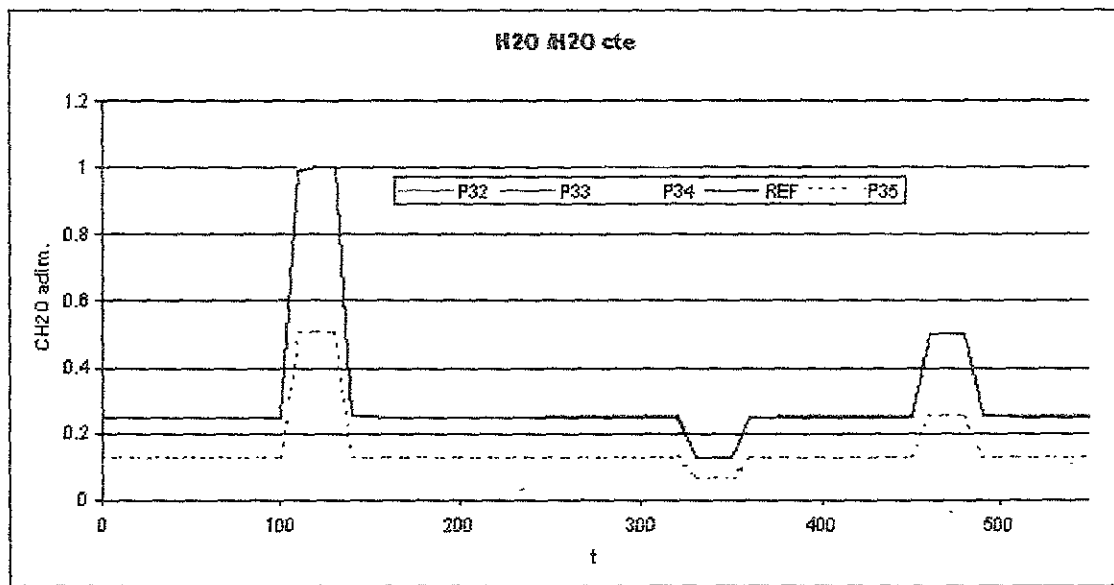


Figura 4.41 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de  $H_2O$

La relación de reactivos a la entrada aparece de manera indirecta en la Figura 4.37 y 4.42, los perfiles de HCl. Debido a que el HCl es un producto de la descomposición de DCE (Figuras 4.38 y 4.43), este perfil estará también conectado a la relación  $H_2O/DCE$ . De ahí

que ambas gráficas sean casi idénticas —nuevamente excepto al final de las pruebas 33 y 34.

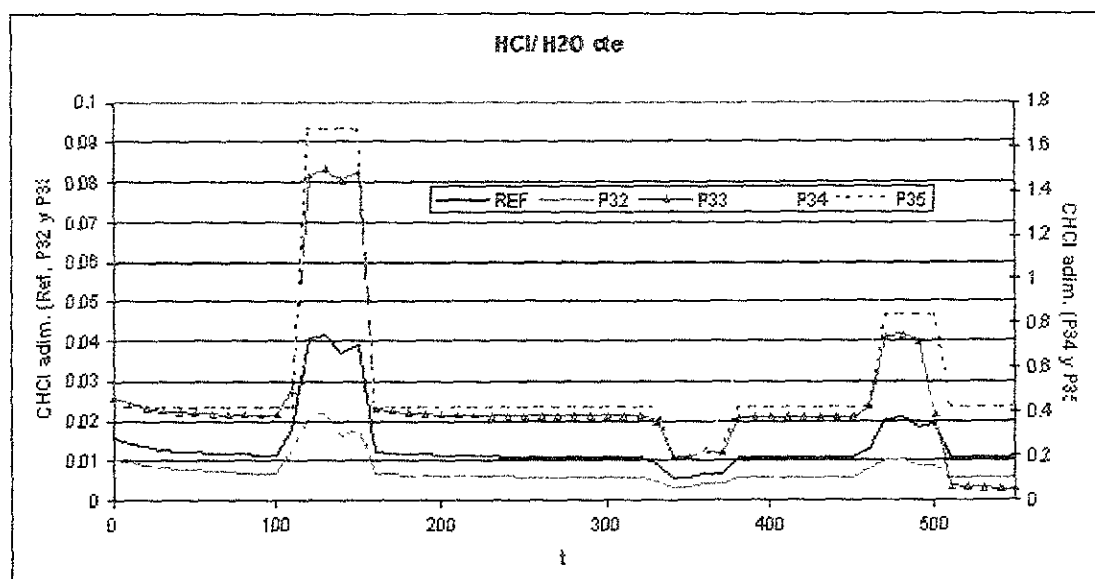


Figura 4.42 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de HCl

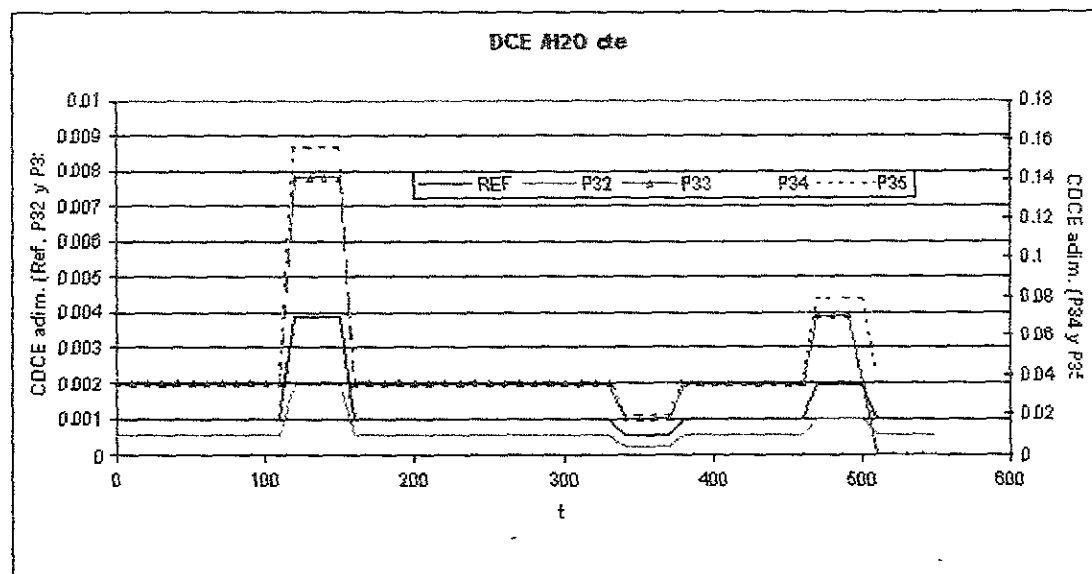


Figura 4.43 Efecto de la variación de DCE inicial sobre la concentración en el reactor de DCE

Al comparar las figuras 4.39 y 4.44 se ve que en este caso también se cumplió la concordancia entre la forma de los perfiles obtenidos y la relación de  $H_2O/DCE$  alimentados. No se considera la última parte de la Prueba 33.

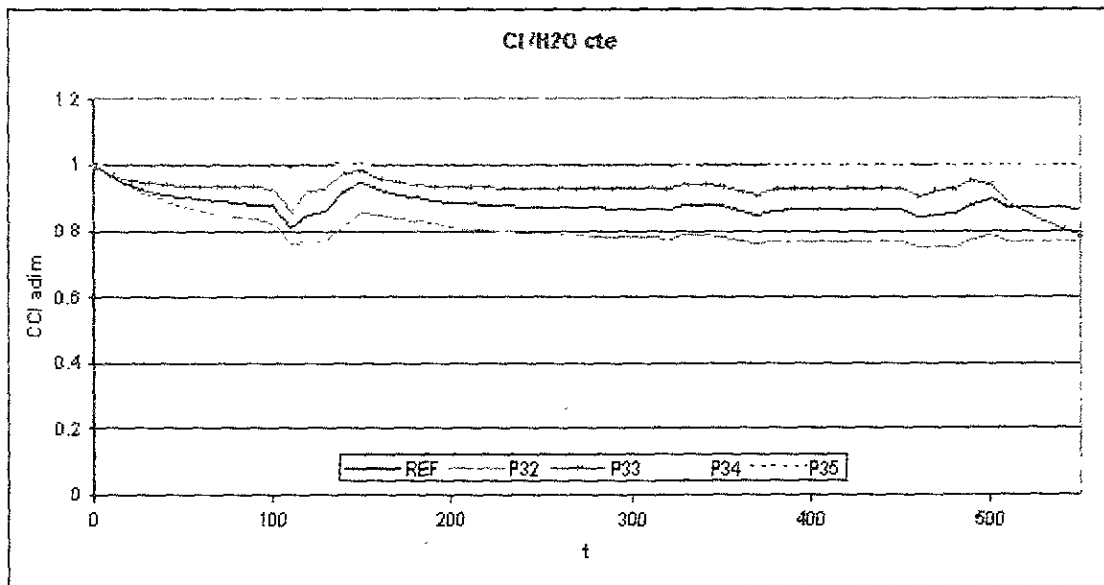


Figura 4.44 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de Cl

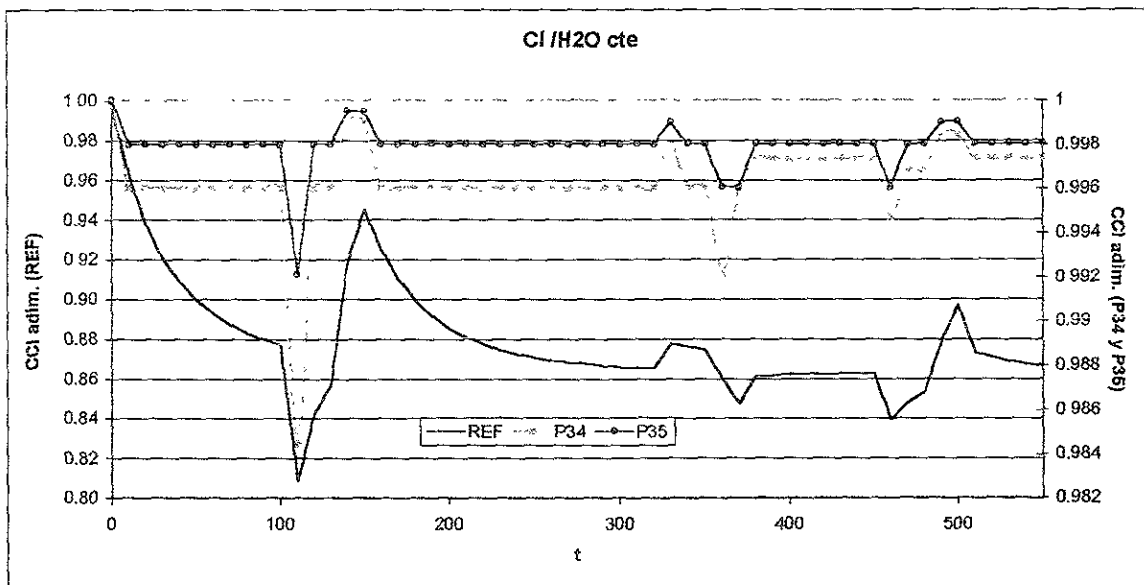


Figura 4.45 Efecto de la variación de DCE sobre la concentración de Cl (acercamiento)

Por último, se siguió el mismo procedimiento en la Figura 4.45 que en la Figura 4.40. Se muestran los resultados de las pruebas 34 y 35 junto con la Referencia. En este caso, las variaciones en los perfiles de cloro superficial no fueron tan marcados como al variar la concentración de agua, aquí los perfiles se recuperaron con mayor rapidez. Sin embargo, el problema sigue siendo similar, es difícil alcanzar las composiciones requeridas en esta prueba.

## Conclusiones.

Los objetivos planteados al inicio de este trabajo se cumplieron satisfactoriamente. El programa de cálculo escrito en lenguaje C++ se completó. Aun cuando no se pudo comprobar ni validar con resultados experimentales los resultados de este modelo, se probó su capacidad de simular el comportamiento del reactor de reformación de naftas de acuerdo a algunos resultados reportados en la literatura. Para probar su utilidad se realizaron varias pruebas alterando algunos parámetros claves del modelo desarrollado en este trabajo; estos parámetros se clasifican en cinéticos (constantes de rapidez de reacción), difusivos o de transporte (números de Peclet), y geométricos—operacionales (longitud del reactor, flujo de alimentación, diámetro de partícula). Posteriormente se realizaron pruebas cambiando las concentraciones de los dos reactivos considerados en este trabajo. el agua y el dicloroetano. Las conclusiones de estas pruebas se presentan a continuación.

Según los resultados obtenidos en las distintas pruebas de esta simulación se puede pensar que el modelo matemático desarrollado representa adecuadamente el comportamiento del reactor de reformación de naftas en condiciones de operación muy distintas, por ejemplo manteniendo la alimentación constante o con escalones.

Como primera conclusión se tiene que el perfil del agua se establece rápidamente en todos los casos, siempre conservando el perfil original dado por los escalones de entrada. A pesar de que se hicieron cambios en varios de los parámetros del modelo, este perfil no se modificó o se modificó ligeramente.

La descomposición del DCE en HCl también se pudo simular adecuadamente, dado que los perfiles obtenidos indicaban una desaparición casi instantánea del DCE y la abrupta aparición del HCl.

El ácido clorhídrico juega un papel muy importante en el proceso estudiado y sus niveles de concentración deben estar bajo un estricto control. Esto se debe a que en realidad es el ácido clorhídrico y no el DCE el compuesto encargado de clorar la superficie catalítica. Como se vio en las pruebas realizadas, entre mayor sea la cantidad de ácido clorhídrico en el reactor, mayor será la cloración alcanzada en la alúmina. Esta cloración por otro lado está restringida debido al equilibrio que se establece en la reacción de adsorción/desorción de cloro, en la cual la relación  $H_2O/HCl$  o indirectamente la relación  $H_2O/DCE$  tienen un

papel fundamental. Ahora bien, en algunas ocasiones este equilibrio no será alcanzado, sin embargo se debe vigilar muy de cerca la cantidad de ácido clorhídrico que sale del reactor de reformación tras la regeneración, pues si esta cantidad es muy alta, la corrosión causada por esta especie química puede dañar seriamente otros equipos de proceso además del reactor.

Las diferencias de concentración (escalones) a la entrada del reactor no trastornan en gran proporción la superficie clorada, en comparación con una entrada constante de agua y dicloretano. De los resultados puede verse que una variación en la cantidad de agua provoca una muy rápida descloración de la superficie catalítica, la cual se puede contrarrestar al agregar una muy pequeña cantidad de DCE. Debido a que no se tienen los parámetros exactos para este proceso, resulta difícil definir los valores recomendados para este modelo. La parte experimental de este proyecto deberá en su momento, estar enfocada a encontrar, entre otros parámetros, datos más precisos de los coeficientes cinéticos y de equilibrio termodinámico, así como los valores adecuados de concentración para cada reactivo

El parámetro cinético que más influencia tiene sobre este sistema es la constante de adsorción ( $k_1$ ), pues su variación afecta directamente la concentración de agua, ácido clorhídrico y cloro adsorbido. Un aumento en esta constante provoca un lavado más severo en la superficie catalítica, mientras que su disminución favorece la cloración. Aunque también resulta importante la variación de  $k_2$ , esta tiene un menor efecto sobre el cloro adsorbido. Un incremento en su valor ayuda a mejorar la cloración, pues mayor cantidad de cloro reemplaza a los hidroxilos superficiales. Las concentraciones de ácido clorhídrico y de DCE se alteran si se modifica  $k_3$ , lo que ocasiona a su vez una variación en la cantidad de cloruros adsorbidos en la superficie del catalizador. Entre menor sea esta variable menos DCE se convertirá en HCl, por lo tanto habrá menor cloración; si el valor aumenta, la cantidad de DCE y ácido clorhídrico se elevará también, pero la cloración de la superficie aumentará en la proporción en la que se lo permita el equilibrio de adsorción/desorción.

Los números de Peclet no tuvieron influencia alguna sobre los resultados obtenidos, esto probablemente se deba a que se utilizaron valores distintos a los recomendados. Al ser estos números adimensionales mayores a lo establecido generalmente pudieron enmascarar el efecto del término difusivo en el balance de masa

Tampoco el diámetro de partícula  $d_p$  alteró los perfiles de concentración calculados, sin embargo tanto los Peclets como el cambio en  $d_p$  provocaron un incremento sustancial en el tiempo de cálculo al aumentar su valor. Estos parámetros afectan directamente el término difusivo del modelo planteado.

El tiempo de residencia de las especies químicas dentro del reactor, es decir, la longitud del reactor, alteró el valor de las concentraciones obtenidas. Entre mayor sea este tiempo de residencia mejor será el grado de cloración alcanzado, pues las especies tendrán mayor oportunidad de reaccionar entre ellas, además de que se podrá alcanzar mejor las condiciones de equilibrio.

La variación del flujo de alimentación agua-agente clorante, dio como resultado que entre menor sea este flujo alimentado mayor será la cloración y viceversa. Esto puede deberse a que al aumentar el valor del flujo, el término convectivo del balance de masa adquiere mayor importancia. Esto provoca a su vez que las reacciones de cloración en el reactor no se lleven con tanta facilidad.

Un punto que vale la pena notar es que uno de los parámetros clave en la modificación de la superficie del cloro fue la relación  $H_2O/DCE$  alimentada. Independientemente del valor absoluto de la concentración de los reactivos alimentados, la relación con la que estos son introducidos al reactor, dará un perfil de concentración específico de cloro superficial.

Para finalizar, se puede ver que la hipótesis planteada para este trabajo se cumplió en gran medida ya que la simulación del comportamiento de las especies dentro del reactor se pudo representar en casi todos los casos tratados. No es posible con los datos que se tienen hasta el momento dar una predicción exacta ni de la cantidad ni del tiempo de residencia del DCE necesarios para regenerar totalmente la alúmina clorada.

## APÉNDICE A.

### MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

[DE Pangtay S.C., *Petroquímica y Sociedad* ]

Los motores de combustión interna o motores de explosión son los que usan comúnmente los automóviles. Estos nombres les fueron asignados debido a que el combustible se quema en el interior del motor y no es un dispositivo externo a él, como en el caso de los motores diesel.

#### ***Funcionamiento de los motores de combustión interna***

Estos motores trabajan en cuatro tiempos que son la admisión, la compresión, la explosión y el escape. La Figura A.1. ilustra los cuatro tiempos del motor de combustión interna.

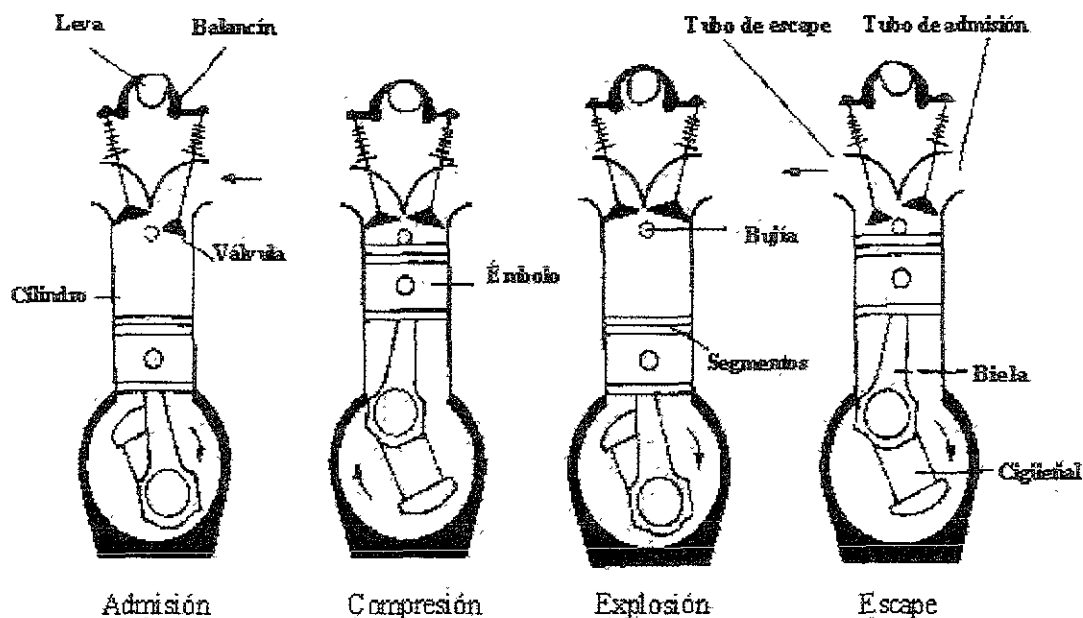


Figura A.1 Los cuatro tiempos del motor de combustión interna.

En el primer tiempo o admisión, el cigüeñal arrastra hacia abajo el émbolo, aspirando en el cilindro la mezcla carburante que está formada por gasolina y aire procedente del carburador.

En el segundo tiempo se efectúa la compresión. El cigüeñal hace subir el émbolo, el cual comprime fuertemente la mezcla carburante en la cámara de combustión.



En el tercer tiempo, se efectúa la explosión cuando la chispa que salta entre los electrodos de la bujía inflama la mezcla, produciéndose una violenta dilatación de los gases de combustión que se expanden y empujan el émbolo, el cual produce trabajo mecánico al mover el cigüeñal, que a su vez mueve las llantas del coche y lo hace avanzar.

Por último, en el cuarto tiempo, los gases de combustión se escapan cuando el émbolo vuelve a subir y los expulsa hacia el exterior, saliendo por el mofle del automóvil. Naturalmente que la apertura de las válvulas de admisión y de escape, así como la producción de la chispa en la cámara de combustión, se obtienen mediante mecanismos sincronizados en el cigüeñal.

De acuerdo con la descripción anterior, comprendemos que si la explosión dentro del cilindro no es suave y genera un tirón irregular, la fuerza explosiva golpea al émbolo demasiado rápido, cuando aún está bajando en el cilindro. Este efecto de fuerzas intempestivas sacude fuertemente la máquina y puede llegar a destruirla. Cuando esto sucede se dice que el motor está "detonando" o "cascabeleando", efecto que se hace más notorio al subir alguna pendiente.

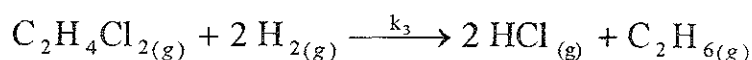
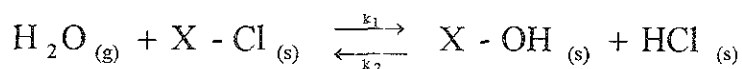
Indudablemente que este fenómeno también se observa cuando el automóvil está mal carburado, o sea que no tiene bien regulada la cantidad de aire que se mezcla con la gasolina.

Sin embargo, cuando éste no es el caso, el cascabeleo se deberá al tipo de gasolina que se está usando, la cual a su vez depende de los compuestos y los aditivos que la constituyen, o sea, de su octanaje.

## APÉNDICE B.

### DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA DE CÁLCULO

Este programa resuelve el modelo dinámico de un reactor tubular de lecho empacado dentro del cual se llevan a cabo las siguientes reacciones:



donde X representa un sitio activo. El modelo representa el cambio en el perfil de concentraciones de cada especie química en la coordenada axial a través del tiempo, considerando los efectos de la difusión, convección, y suponiendo reacciones simples.

Las ecuaciones a resolver son:

$$\text{Dt}(C_0) = \text{dp}/(\text{PeH}_2\text{O} * \text{L}) \text{Dss}(C_0) - \text{Ds}(C_0) - \text{L}/(\text{U rofref})(-r_1)$$

$$\text{Dt}(C_1) = \text{dp}/(\text{PeHCl} * \text{L}) \text{Dss}(C_1) - \text{Ds}(C_1) + \text{L}/(\text{U rofref})(r_1 + r_2)$$

$$\text{Dt}(C_2) = \text{dp}/(\text{PeDCE} * \text{L}) \text{Dss}(C_2) - \text{Ds}(C_2) - \text{L}/(\text{U rofref})(-r_2)$$

$$\text{Dt}(C_3) = \text{dp}/(\text{PeC}_2\text{H}_6 * \text{L}) \text{Dss}(C_3) - \text{Ds}(C_3) + \text{L}/(\text{U rofref})(r_2)$$

$$\text{Dt}(C_4) = \text{L}/(\text{u rofref})(r_1)$$

$$\text{Dt}(C_5) = \text{L}/(\text{u rofref})(-r_1)$$

Donde cada Ci es uno de los compuestos químicos, Dt la primera derivada parcial en el tiempo, Ds la primera derivada parcial en la coordenada axial y Dss la segunda derivada parcial en la coordenada axial. El resto de los parámetros se introduce en forma dimensional en el archivo de datos.

El programa de adsorción de cloro, que funciona en modo MS-DOS, se divide en dos partes:

Archivo DYNDAT.EXE

El archivo DynDat.Exe es un ejecutable mediante el cual se crean nuevos archivos de datos o se modifican los archivos ya existentes. Presenta un menú de opciones para que se elija la

actividad a realizar (Crear, Editar, Ayuda(general), o Salir). Este archivo genera un archivo de datos con extensión DAT.

Uso:

Escribir en el símbolo del sistema DYNDAT y presionar ENTER

La pantalla principal de este subprograma se muestra a continuación:

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATALISIS

Programa para la solución del modelo dinámico de un reactor tubular de adsorción/desorción de cloro.

Elige una opción:

- 1.- Crear archivo de parámetros físicos.
- 2.- Abrir/Editar archivo de parámetros físicos.
- 3.- Ayuda sobre el programa
- 4.- Salir.

Opción =

---

El archivo DYNDAT.EXE se generó mediante el listado presentado en REACTUB.H y REACTUB.CPP. Por otro lado, los archivos DYNCLOR.H y DYNCLOR.CPP se usaron para crear el archivo ejecutable del cálculo del reactor: DYNCLOR.EXE

#### Archivo DYNCLOR.EXE

Este archivo tiene la función de calcular la adsorción de cloro en el catalizador tomando los datos del archivo de datos (\*.DAT) creado por DYNDAT. A su vez este archivo genera varios archivos de resultados más:

- \*.LRV - Archivo de resultados en formato binario
- \*.TXT - Reporte de resultados en formato de texto
- \*.M - Archivo en MatLab, usado para ver de forma gráfica cada uno de estos resultados
- ORDERSS.M - Archivo en MatLab, auxiliar para ver algunas de las gráficas
- ORDERSB.M - Archivo en MatLab, auxiliar para ver algunas de las gráficas

Uso:

Escribir en el símbolo del sistema

DYNCLOR [Unidad][Trayectoria][NombreArchivoDatos].DAT y ENTER

El listado del programa generado para este trabajo se presenta en las siguientes páginas. Mediante este programa se calcularon las composiciones dentro del reactor de reformación de naftas a diversas condiciones. La mayor parte de este programa fue escrito en lenguaje C++, sin embargo, el método numérico se encuentra en lenguaje Fortran. Se compiló mediante Visual C++ ver. 4.0, dentro del ambiente del Microsoft Developer Studio, ya que esta es la única versión que permite enlazar códigos escritos en dos lenguajes distintos como son C++ y Fortran.

## REACTUBH.DOC

```

1 // reactub.h -- Declaracion de clases para problema reactor tubular
2 // UNISOFT (R) 1997
3
4 #ifndef __REACTUB_H
5 #define __REACTUB_H // Previene multiples #include
6
7 #include <conio.h>
8 #include <stdio.h>
9 #include <string.h>
10 #include <ctype.h>
11 #include <stdlib.h>
12
13 #define TRUE 1
14 #define FALSE 0
15 #define MAXLEN 50
16 #define COMPONENTS 6
17 #define INTERVALS 50
18 #define MAXSTEPS 10
19 #define M_PI 3.14159265358979323846
20
21 typedef void (__stdcall * FCNUTptr) (long*, double*, double*, double*, double*, double*, double*);
22 typedef void (__stdcall * FCNBCptr) (long*, double*, double*, double*, double*, double*);
23
24 typedef struct
25 {
26     double L, dp;
27     double Flow, RD;
28     double k1, k2, k3;
29     double A1, A2, A3;
30     double EA1, EA2, EA3;
31     double PeH2O, PeHCl, PeDCE, PeC2H6;
32     double EH2O[MAXSTEPS][2], EHCl[MAXSTEPS][2], EDCE[MAXSTEPS][2],
33     EC2H6[MAXSTEPS][2];
34     double CtOCl;
35     double u, rofref, rosref;
36
37     double dt;
38     double FinalTime;
39     int NumSteps[COMPONENTS-2];
40     double Temp;
41 } ProblemData;
42
43 class Tools
44 {
45     public:
46         // Parametros de calculo.
47         ProblemData Parameter;
48     //
49         double ds;
50
51         // Punteros a funciones requeridos para colocacion ortogonal.
52         FCNUTptr F;
53         FCNBCptr BC;
54
55         // Funciones de entrada / salida a pantalla.
56         int CreatePD(); /* CAMBIA */
57         int EditPD(); /* CAMBIA */

```

```

57         void Help ();
58         // Funciones de definición de los escalones
59         void StepH2O();
60         void StepHCl();
61         void StepDCE();
62         void StepC2H6();
63         void ViewSteps();
64         void ClearStep(char selection);
65         // Funciones de entrada / salida a archivos.
66         int MakeReport (char* stringW, double FinalTime, double dt);
67         /* La siguiente funcion crea un reporte para MatLab */
68         int MakemFile (char* stringW, double FinalTime, double dt);
69
70         // Constructor/Destructor.
71         Tools ();
72         ~Tools () {}
73     };
74
75 #endif // __REACTUB_H

```

```

1 // Reactub cpp -- Implementacion del header Reactub.h
2 // UNISOFT (R) 1998-1999
3
4 #include <stdio.h>
5 #include <stdlib.h>
6 #include <conio.h>
7 #include <math.h>
8 #include <time.h>
9 #include <string.h>
10 #include "reactub h"
11
12 Tools::Tools ()
13 {
14     Parameter.L      = 0;
15     Parameter.dp     = 0;
16     Parameter.Flow   = 0;
17     Parameter.RD     = 0;
18     Parameter.k1     = 0;
19     Parameter.k2     = 0;
20     Parameter.k3     = 0;
21     Parameter.PeH2O  = 0;
22     Parameter.PeHCl  = 0;
23     Parameter.PeDCE  = 0;
24     Parameter.PeC2H6 = 0;
25
26     for (int i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
27         for(int j = 0; j < 2; j++)
28         {
29             Parameter.EH2O[i][j] = 0;
30             Parameter.EHCl[i][j] = 0;
31             Parameter.EDCE[i][j] = 0;
32             Parameter.EC2H6[i][j] = 0;
33         }
34
35     Parameter.CtOCl  = 0;
36     Parameter.u      = 0;
37     Parameter.rosref = 0;
38     Parameter.rofref = 0;
39     Parameter.FinalTime = 0;
40     Parameter.dt = 0;
41 }
42
43 int Tools::CreatePD()
44 {
45     FILE* outf;
46     char* stringC = (char*)malloc(MAXLEN);
47     double densf, Escalon;
48
49     printf ("\nNombre del archivo (sin extension) = ");
50     scanf ("%s", stringC);
51     strcat (stringC, ".DAT");
52
53     outf = fopen (stringC, "wb");
54     if (!outf)
55     {
56         printf ("No se puede crear %s", stringC);

```

```

57     return (0);
58     }
59     printf ("\n Longitud del reactor (cm) = ");
60     scanf ("%lf", &Parameter.L);
61     printf (" Diametro de partícula catalítica (cm) = ");
62     scanf ("%lf", &Parameter.dp);
63     printf (" Flujo de alimentación (cm3/min) = ");
64     scanf ("%lf", &Parameter.Flow);
65     printf (" Diametro del reactor tubular (cm) = ");
66     scanf ("%lf", &Parameter.RD);
67     printf (" Tiempo final del cálculo (min) = ");
68     scanf ("%lf", &Parameter.FinalTime);
69     printf (" Intervalos de tiempo (min) = ");
70     scanf ("%lf", &Parameter.dt);
71     printf (" Constante de desorción ((mmol/cm3)/min) = ");
72     scanf ("%lf", &Parameter.k1);
73     printf (" Constante de adsorción ((mmol/cm3)/min) = ");
74     scanf ("%lf", &Parameter.k2);
75     printf (" Constante de formación de HCl (1/min)= ");
76     scanf ("%lf", &Parameter.k3);
77     printf (" Peclet axial de agua = ");
78     scanf ("%lf", &Parameter.PeH2O);
79     printf (" Peclet axial de HCl = ");
80     scanf ("%lf", &Parameter.PeHCl);
81     printf (" Peclet axial de C2H4Cl2 = ");
82     scanf ("%lf", &Parameter.PeDCE);
83     printf (" Peclet axial de C2H6 = ");
84     scanf ("%lf", &Parameter.PeC2H6);
85     printf (" Conc. de H2O a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");
86     scanf ("%lf", &Parameter.EH2O[0][0]);
87     StepH2O();
88     printf (" Conc. de HCl a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");
89     scanf ("%lf", &Parameter.EHCl[0][0]);
90     StepHCl();
91     printf (" Conc. de C2H4Cl2 a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");
92     scanf ("%lf", &Parameter.EDCE[0][0]);
93     StepDCE();
94     printf (" Conc. de C2H6 a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");
95     scanf ("%lf", &Parameter.EC2H6[0][0]);
96     StepC2H6();
97     printf (" Conc. de Cl dentro del reactor (t=0) (mmol/cm3) = ");
98     scanf ("%lf", &Parameter.CtCl);
99
100     Parameter.u = 4.0*Parameter.Flow / (M_PI*pow (Parameter.RD, 2));
101     Escalon = Parameter.NumSteps[0];
102     for(int i=1;i<(COMPONENTS-2);i++)
103         Escalon=__max(Parameter.NumSteps[i],Escalon);
104     densf = Parameter.EH2O[0][0];
105     for(i=0;i<(Escalon+1);i++)
106     {
107         densf = __max(Parameter.EH2O[i][0],densf);
108         densf = __max(Parameter.EDCE[i][0],densf);
109         densf = __max(Parameter.EHCl[i][0],densf);
110     }
111     if(densf==0)densf=1E-15;
112     Parameter.rofref = densf;

```



```

113 Parameter.rosref = Parameter.Ct0Cl,
114
115 fwrite (&Parameter, sizeof (ProblemData), 1, outf);
116 fclose (outf);
117 free (stringC);
118
119 return 0;
120 }
121
122 int Tools::EditPD ()
123 {
124 int done = FALSE;
125
126 FILE * inpf;
127 FILE * outf;
128 char selection;
129 char *stringR = (char*) malloc(MAXLEN);
130 char *stringW = (char*) malloc(MAXLEN);
131 double densf, Escalon;
132
133 printf ("\nNombre del archivo a abrir (sin extension) = ");
134 scanf ("%s", stringR);
135 strcat (stringR, ".DAT");
136
137 inpf = fopen (stringR, "rb");
138 if (!inpf)
139     {
140     printf ("\nNo se puede abrir %s", stringR);
141     return (0);
142     }
143 fread (&Parameter, sizeof (ProblemData), 1, inpf);
144 fclose (inpf);
145 free(stringR);
146 done=FALSE;
147 while (!done)
148     {
149     printf("\tOpcion a editar:\n");
150     printf("\n A.- Longitud del reactor           = %4.4G cm", Parameter.L);
151     printf("\n B.- Diametro de particula catalitica       = %4.4G cm", Parameter.dp);
152     printf("\n C.- Flujo de alimentacion                   = %4.4G cm3/min", Parameter.Flow);
153     printf("\n D.- Diametro de reactor tubular             = %4.4G cm", Parameter.RD);
154     printf("\n E.- Constante de desorcion                  = %4.4G (mmol/cm3)/ min", Parameter.k1);
155     printf("\n F.- Constante de desorcion inversa         = %4.4G (mmol/cm3)/ min", Parameter.k2);
156     printf("\n G.- Constante de adsorcion                 = %4.4G 1/min", Parameter.k3);
157     printf("\n H.- Peclet de agua                         = %4.4G", Parameter.PeH2O);
158     printf("\n I.- Peclet de HCl                         = %4.4G", Parameter.PeHCl);
159     printf("\n J.- Peclet de C2H4Cl2                     = %4.4G", Parameter.PeDCE);
160     printf("\n K.- Peclet de C2H6                         = %4.4G", Parameter.PeC2H6);
161     printf("\n L.- Conc. de H2O a la entrada del reactor = %4.4G mmol/cm3",
162 Parameter.EH2O[0][0]),
163     printf("\n M.- Conc. de HCl a la entrada del reactor = %4.4G mmol/cm3",
164 Parameter.EHCl[0][0]);
165     printf("\n N.- Conc. de C2H4Cl2 a la entrada del reactor = %4.4G mmol/cm3",
166 Parameter.EDCE[0][0]);
167     printf("\n O.- Conc. de C2H6 a la entrada del reactor = %4.4G mmol/cm3",
168 Parameter.EC2H6[0][0]);

```

```

169 printf("\n P.- Conc. de Cl dentro del reactor (t=0)    = %4.4G mmol/cm3". Parameter.Ct0Cl);
170 printf("\n Q- Cambio conc. de agua a:                = %4.4G min", Parameter.EH2O[0][1]);
171 printf("\n R- Cambio conc. de HCl a:                  = %4.4G min", Parameter.EHCl[0][1]);
172 printf("\n S- Cambio conc. de C2H4Cl2 a:              = %4.4G min", Parameter.EDCE[0][1]);
173 printf("\n T- Cambio conc. de C2H6 a:                  = %4.4G min", Parameter.EC2H6[0][1]);
174 printf("\n U- Tiempo final de cálculo a:                = %4.4G min", Parameter.FinalTime);
175 printf("\n V- Intervalos de tiempo cada:                = %4.4G min", Parameter.dt);
176 printf("\n X- Salir sin cambiar");
177 printf("\n Z- Salir y guardar cambios\n");
178 selection = toupper (getch ());
179 switch (selection)
180     {
181     case 'A':
182         {printf("\n Longitud del reactor (cm) = ");
183         scanf ("%lf", &Parameter.L); done = FALSE;} break;
184     case 'B':
185         {printf ("\n Diametro de particula catalitica (cm) = ");
186         scanf ("%lf", &Parameter.dp); done = FALSE;} break;
187     case 'C':
188         {printf("\n Flujo de alimentacion (cm3/min) = ");
189         scanf ("%lf", &Parameter.Flow); done = FALSE;} break;
190     case 'D':
191         {printf ("\n Diametro del reactor (cm) = ");
192         scanf ("%lf", &Parameter.RD); done = FALSE;} break;
193     case 'E':
194         {printf ("\n Constante de desorcion (cm3/mmol min) = ");
195         scanf ("%lf", &Parameter.k1); done = FALSE;} break;
196     case 'F':
197         {printf ("\n Constande de desorcion inversa (cm3/mmol min) = ");
198         scanf ("%lf", &Parameter.k2); done = FALSE;} break;
199     case 'G':
200         {printf ("\n Constante de adsorcion ((cm3/mmol)2/min) = ");
201         scanf ("%lf", &Parameter.k3); done = FALSE;} break;
202     case 'H':
203         {printf ("\n Peclet axial de agua = ");
204         scanf ("%lf", &Parameter.PeH2O); done = FALSE;} break;
205     case 'I':
206         {printf ("\n Peclet axial de HCl = ");
207         scanf ("%lf", &Parameter.PeHCl); done = FALSE;} break;
208     case 'J':
209         {printf ("\n Peclet axial de RR'CCl2 = ");
210         scanf ("%lf", &Parameter.PeDCE); done = FALSE;} break;
211     case 'K':
212         {printf ("\n Peclet axial de RR'CO = ");
213         scanf ("%lf", &Parameter.PeC2H6); done = FALSE;} break;
214     case 'L':
215         {printf ("\n Conc. de H2O a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");
216         scanf ("%lf", &Parameter.EH2O[0][0]); done = FALSE;} break;
217     case 'M':
218         {printf ("\n Conc. de HCl a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");
219         scanf ("%lf", &Parameter.EHCl[0][0]); done = FALSE;} break;
220     case 'N':
221         {printf ("\n Conc. de C2H4Cl2 a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");
222         scanf ("%lf", &Parameter.EDCE[0][0]); done = FALSE;} break;
223     case 'O':
224         {printf ("\n Conc. de C2H6 a la entrada del reactor (mmol/cm3) = ");

```

```

225         scanf ("%lf", &Parameter.EC2H6[0][0]); done = FALSE;} break.
226     case 'P':
227         {printf ("\n Conc. de Cl dentro del reactor (t=0) (mmol/cm3) = ");
228         scanf ("%lf", &Parameter.Ct0Cl); done = FALSE;} break.
229     case 'Q':
230         {ViewSteps();StepH2O();ClearStep(selection);done = FALSE;} break;
231     case 'R':
232         {ViewSteps();StepHCl();ClearStep(selection);done = FALSE;} break;
233     case 'S':
234         {ViewSteps();StepDCE();ClearStep(selection);done = FALSE;} break;
235     case 'T':
236         {ViewSteps();StepC2H6();ClearStep(selection);done = FALSE;} break;
237     case 'U':
238         {printf ("\n Tiempo final del cálculo (min) = ");
239         scanf ("%lf", &Parameter.FinalTime); done = FALSE;} break;
240     case 'V':
241         {printf ("\n Intervalos de tiempo cada (min) = ");
242         scanf ("%lf", &Parameter.dt); done = FALSE;} break;
243     case 'X':
244         {done = TRUE;} break;
245     case 'Z':
246         {Parameter.u = 4.0*Parameter.Flow / (M_PI*pow (Parameter.RD, 2));
247         Escalon = Parameter.NumSteps[0];
248         for(int i=1;i<(COMPONENTS-2);i++)
249             Escalon=__max(Parameter.NumSteps[i],Escalon);
250         densf = Parameter.EH2O[0][0];
251         for(i=0;i<(Escalon+1);i++)
252             {
253             densf = __max(Parameter.EH2O[i][0],densf);
254             densf = __max(Parameter.EDCE[i][0],densf);
255             densf = __max(Parameter.EHCl[i][0],densf);
256             }
257         if(densf==0)densf=1E-15;
258         Parameter.rofref = densf;
259         Parameter.rosref = Parameter.Ct0Cl;
260         printf ("\nNombre del archivo a guardar (sin extension) = ");
261         scanf ("%s", stringW);
262         strcat (stringW, ".DAT");
263         outf = fopen (stringW, "wb");
264         if (!outf)
265             {
266             printf ("No se puede crear %s", stringW);
267             return (0);
268             }
269         fwrite (&Parameter, sizeof (ProblemData), 1, inpf);
270         fclose (outf);
271         free(stringW);
272         done = TRUE;
273         } break;
274     default:
275         {printf ("\na---Seleccion no valida!!! Presione cualquier tecla.\n");
276         getch (); done = FALSE;} break;
277     }
278     }
279     return 0;
280     }

```

```

281
282 void Tools::Help()
283 {
284     printf("\n --- Programa para la solucion del modelo dinamico de un reactor tubular ---");
285     printf("\n      ---- de adsorcion/desorcion de cloro. ----");
286     printf("\n      UNISOFT (R) - 1998 / Gabriel Gatica Diaz Escobar\n");
287     printf("\n\tEste programa resuelve el modelo dinamico de un reactor tubular de");
288     printf("\n lecho empacado dentro del cual se llevan a cabo las siguientes");
289     printf("\n reacciones:");
290     printf("\n      H2O(g) + S.Cl(s) <---> S.OH(s) + HCl(g)");
291     printf("\n      C2H4Cl2(g) + 2 H2(g) ---> 2 HCl(g) + C2H6(g) ");
292     printf("\n donde S representa un sitio activo. El modelo representa el cambio en el");
293     printf("\n perfil de concentraciones de cada especie quimica en la coordenada axial");
294     printf("\n a traves del tiempo, considerando los efectos de la difusion, conveccion");
295     printf("\n y suponiendo reacciones simples.");
296     printf("\n\tLas ecuaciones a resolver son:");
297     printf("\n      Dt(X0) = dp/(PeH2O*L) Dss(X0) - Ds(X0) - L/(U rofref)(-r1)");
298     printf("\n      Dt(X1) = dp/(PeHCl*L) Dss(X1) - Ds(X2) + L/(U rofref) (r1+r2)");
299     printf("\n      Dt(X2) = dp/(PeDCE*L) Dss(X2) - Ds(X2) - L/(U rofref) (-r2)");
300     printf("\n      Dt(X3) = dp/(PeC2H6*L) Dss(X3) - Ds(X3) + L/(U rofref) (r2)");
301     printf("\n      Dt(X4) = L/(u rosref)(r1)");
302     printf("\n      Dt(X5) = L/(u rosref)(-r1)");
303     printf("\n\tDonde cada Xi es uno de los compuestos quimicos, Dt la primera derivada");
304     printf("\n parcial en el tiempo, Ds la primera derivada parcial en la coordenada");
305     printf("\n axial y Dss la segunda derivada parcial en la coordenada axial. El resto");
306     printf("\n de los parametros se introduce en forma dimensional en el archivo de datos.");
307     printf("\n      --- Presione cualquier tecla ---");
308 }
309
310 int Tools::MakeReport (char* stringW, double FinalTime, double dt)
311 {
312     FILE* resultsf;
313     FILE* textf;
314
315     char* MakeReportString;
316     MakeReportString = (char*)malloc(MAXLEN);
317     strcpy(MakeReportString, stringW);
318
319     time_t theTime;
320
321     double p, t, ipart;
322     double q = FinalTime/dt + 1;
323     double X[COMPONENTS];
324
325     time (&theTime);
326
327     resultsf = fopen ("DATA.BIN", "rb");
328     if (!resultsf)
329     {
330         puts ("No puede abrirse DATA.BIN");
331         return (0);
332     }
333
334     strcat (MakeReportString, ".TXT");
335     textf = fopen (MakeReportString, "w");
336     if (!textf)

```

```

337     {
338     printf ("No puede abrirse %s", MakeReportString);
339     return (0);
340     }
341
342
343     fprintf (textf, "\n\n");
344     fprintf (textf, "  UUUUUUUUUUUUU      UUUUUUUUUUUUU\n");
345     fprintf (textf, "  UUUUUUUUU      UUUUUUUUU\n");
346     fprintf (textf, "  UUUUUUU      UUUUUUU\n");
347     fprintf (textf, "  UUUUU      UUUUU\n");
348     fprintf (textf, "  UUUUU      _==_      UUUUU      UNISOFT \n");
349     fprintf (textf, "  UUUU      . III .      UUUU      Reporte de resultados\n");
350     fprintf (textf, "  UUUU      IIIII      UUUU      Solución sistemas de ecuaciones\n");
351     fprintf (textf, "  UUUU      VIIIIV      UUUU      diferenciales parciales.\n");
352     fprintf (textf, "  UUUUU      -----      UUUUU      Gabriel Gatica\n");
353     fprintf (textf, "  UUUUU      UUUUU      UUUUU      (R)\n");
354     fprintf (textf, "  UUUUUUU      UUUUUUU      %s", ctime (&theTime));
355     fprintf (textf, "  UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU \n");
356     fprintf (textf, "  UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU \n");
357
358     printf (textf, "\n\n Calculos efectuados con los siguientes valores:\n\n");
359     fprintf (textf, "\t\t\tLongitud del reactor      = %G cm\n", Parameter.L);
360     fprintf (textf, "\t\t\tDiametro de partícula      = %G cm\n", Parameter.RD);
361     fprintf (textf, "\t\t\tFlujo      = %G cm^3/min\n", Parameter.Flow);
362     fprintf (textf, "\t\t\tDiametro del reactor      = %G cm\n", Parameter.RD);
363     fprintf (textf, "\t\t\tConstante de desorción      = %G cm^3/mmol min\n", Parameter.k1);
364     fprintf (textf, "\t\t\tConstante de desorción inv. = %G cm^3/mmol min\n", Parameter.k2);
365     fprintf (textf, "\t\t\tConstante de adsorción      = %G (cm^3/mmol)^2/min\n", Parameter.k3);
366     fprintf (textf, "\t\t\tPeclet de H2O      = %G \n", Parameter.PeH2O);
367     fprintf (textf, "\t\t\tPeclet de HCl      = %G \n", Parameter.PeHCl);
368     fprintf (textf, "\t\t\tPeclet de C2H4Cl2      = %G \n", Parameter.PeDCE);
369     fprintf (textf, "\t\t\tPeclet de C2H6      = %G \n", Parameter.PeC2H6);
370     fprintf (textf, "\t\t\tConcentración de H2O(L=0) = %G mmol/cm^3\n", Parameter.EH2O[0][0]);
371     fprintf (textf, "\t\t\tConcentración de HCl(L=0) = %G mmol/cm^3\n", Parameter.EHCl[0][0]);
372     fprintf (textf, "\t\t\tConcentración de C2H4Cl2(L=0) = %G mmol/cm^3\n", Parameter.EDCE[0][0]);
373     fprintf (textf, "\t\t\tConcentración de C2H6 (L=0) = %G mmol/cm^3\n", Parameter.EC2H6[0][0]);
374     fprintf (textf, "\t\t\tConcentración de Cl (t=0) = %G mmol/cm^3\n", Parameter.Ct0Cl);
375
376     fprintf (textf, "\n\t\t\tCambios de concentración\n");
377     fprintf (textf, "\nH2O:\n");
378     for(int i=0; i<MAXSTEPS; i++)
379     {     fprintf (textf, "\t\t\tCambio # %i\t\tTiempo: %lf min", i+1,Parameter.EH2O[i][0]);
380         if(Parameter.EH2O[i][1]>=Parameter.FinalTime){fprintf (textf, "\n");break; }
381         else fprintf (textf, "\t\t\tConcentración: %lf\n");
382     }
383     fprintf (textf, "\nHCl:\n");
384     for(i=0; i<MAXSTEPS; i++)
385     {     fprintf (textf, "\t\t\tCambio # %i\t\tTiempo: %lf min", i+1,Parameter.EHCl[i][0]);
386         if(Parameter.EHCl[i][1]>=Parameter.FinalTime){fprintf (textf, "\n");break; }
387         else fprintf (textf, "\t\t\tConcentración: %lf\n");
388     }
389     fprintf (textf, "\nC2H4Cl2:\n");
390     for(i=0; i<MAXSTEPS; i++)
391     {     fprintf (textf, "\t\t\tCambio # %i\t\tTiempo: %lf min", i+1,Parameter.EDCE[i][0]);
392         if(Parameter.EDCE[i][1]>=Parameter.FinalTime){fprintf (textf, "\n");break; }

```

```

393     else fprintf (textf, "\\t\tConcentración: %lf\n");
394 }
395 fprintf (textf, "\\nC2H6:\n");
396 for(i=0; i<MAXSTEPS; i++)
397 {   fprintf (textf, "\\tCambio # %i\\t\tTiempo. %lf min", i+1,Parameter.EC2H6[i][0]);
398     if(Parameter.EC2H6[i][1]>=Parameter.FinalTime){fprintf (textf,"\\n");break;}
399     else fprintf (textf, "\\t\tConcentración: %lf\n");
400 }
401
402
403 fprintf (textf, "\\n\\n\\tEl modelo es:");
404 fprintf (textf, "\\nDt(X0) = dp/(PeH2O*L) Dss(X0) - Ds(X0) - L/(U rofref)(rd-ra)");
405 fprintf (textf, "\\nDt(X1) = dp/(PeHCl*L) Dss(X1) - Ds(X2) + L/(U rofref) rd");
406 fprintf (textf, "\\nDt(X2) = dp/(PeDCE*L) Dss(X2) - Ds(X2) - L/(U rofref) ra");
407 fprintf (textf, "\\nDt(X3) = dp/(PeC2H6*L) Dss(X3) - Ds(X3) + L/(U rofref) ra");
408 fprintf (textf, "\\nDt(X4) = L/(U rosref)(ra-rd)");
409 fprintf (textf, "\\nDt(X5) = L/(U rosref)(rd-ra)");
410
411 fread (&p, sizeof (double), 1, resultsf);
412
413 fprintf (textf, "\\n\\n\\tPuntos calculados a un tiempo dado = %G\\n\\n", p);
414
415 for (int j = 0; j < q; j++)
416 {
417     fread (&t, sizeof (double), 1, resultsf);
418     if ( modf (t/dt, &ipart) < 1e-3 || modf (t/dt, &ipart) > 1-1e-3)
419     {
420         fprintf (textf, "\\n\\nTiempo = %3.2lf tiempos de residencia (tiempo / (L/U))\\n", t);
421         fprintf (textf, "\\n Variables adimensionales\\n");
422         fprintf (textf, "\\ns\\t");
423         for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
424             fprintf (textf, "X%c\\t", '0' + k);
425         fprintf (textf, "\\n\\n");
426     }
427     for (int j = 0; j < p; j++)
428     {
429         for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
430             fread (&X[k], sizeof (double), 1, resultsf);
431         if ( (modf (t/dt, &ipart) < 1e-3) || (modf (t/dt, &ipart) > 1-1e-3))
432         {
433             fprintf (textf, "\\n%3.2lf\\t", j/(p-1));
434             for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
435                 fprintf (textf, "%2.4E\\t", X[k]);
436         }
437     }
438 }
439
440 fclose (resultsf);
441 fclose (textf);
442
443 free (MakeReportString);
444
445 return 0;
446 }
447
448 int Tools::MakemFile (char* stringW, double FinalTime, double dt)

```

```

449  {
450  double p; // Divisiones en s
451  double q = FinalTime/dt + 1; // Divisiones en t
452  double t;
453  double concentration;
454  double dummy;
455
456  FILE* resultsf;
457  FILE* textf;
458
459  char* MakemFileString;
460  MakemFileString = (char*)malloc(MAXLEN);
461  strcpy(MakemFileString, stringW);
462
463  resultsf = fopen ("DATA.BIN", "rb");
464  if (!resultsf)
465  {
466  puts ("No puede abrirse DATA.BIN");
467  return (0);
468  }
469
470  strcat (MakemFileString, ".m"); // archivo para matlab.
471  textf = fopen (MakemFileString, "w");
472  if (!textf)
473  {
474  printf ("No puede abrirse %s", MakemFileString);
475  return (0);
476  }
477
478  fread (&p, sizeof (double), 1, resultsf);
479  fprintf(textf, "p = %3.2lf\n", p);
480
481  fprintf (textf, "s = [");
482  for (int i = 0; i <= INTERVALS; i++)
483  {
484  if (i < INTERVALS)
485  fprintf(textf, "%3.2lf,", (double)i/INTERVALS);
486  else
487  fprintf(textf, "%3.2lf]\n", (double)i/INTERVALS);
488  }
489  fprintf (textf, "t = [");
490  for (int j = 0; j < q; j++)
491  {
492  fread (&t, sizeof (double), 1, resultsf);
493  if (j < (q-1))
494  fprintf (textf, "%3.2lf,", t);
495  else
496  fprintf (textf, "%3.2lf]\n\n", t);
497  for (int k = 0; k < p*COMPONENTS; k++)
498  fread(&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
499  }
500
501  rewind(resultsf);
502  fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee p
503  fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee t
504  fprintf(textf, "CH2O = [");

```

```

505 for (i = 0; i < q; i++)
506     {
507         for (int k = 0; k < p; k++)
508             {
509                 fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
510                 if (k < (int)(p-1))
511                     fprintf(textf, "%2.4E,", concentration);
512                 else
513                     {
514                         if (i < (int)(q-1))
515                             fprintf(textf, "%2.4E;\n", concentration);
516                         else
517                             fprintf(textf, "%2.4E]\n\n", concentration);
518                     }
519                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
520                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
521                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
522                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
523                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
524             }
525         fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
526     }
527 fprintf(textf, "figure(1)\n");
528 fprintf(textf, "colormap cool\n");
529 fprintf(textf, "surf(s, t, CH2O)\n");
530 fprintf(textf, "view(-80, 25)\n");
531 fprintf(textf, "title('CH2O(t, s)')\n");
532 fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
533 fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
534 fprintf(textf, "zlabel('Concentraci3n adimensional')\n\n");
535
536 rewind(resultsf);
537 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee p
538 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee t
539 fprintf(textf, "CHCl = [");
540 for (i = 0; i < q; i++)
541     {
542         for (int k = 0; k < p; k++)
543             {
544                 fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
545                 fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
546                 if (k < (int)(p-1))
547                     fprintf(textf, "%2.4E, ", concentration);
548                 else
549                     {
550                         if (i < (int)(q-1))
551                             fprintf(textf, "%2.4E;\n", concentration);
552                         else
553                             fprintf(textf, "%2.4E]\n\n", concentration);
554                     }
555                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
556                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
557                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
558                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
559             }
560         fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);

```



```

561     }
562     fprintf(textf, "figure(2)\n");
563     fprintf(textf, "colormap cool\n");
564     fprintf(textf, "surf(s, t, CHCl)\n");
565     fprintf(textf, "view(-80, 25)\n");
566     fprintf(textf, "title('CHCl(t, s))\n");
567     fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
568     fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
569     fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n\n");
570
571     rewind(resultsf);
572     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee p
573     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee t
574     fprintf(textf, "CDCE = [");
575     for (i = 0; i < q; i++)
576     {
577         for (int k = 0; k < p; k++)
578         {
579             fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
580             fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
581             fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
582             if (k < (int)(p-1))
583                 fprintf(textf, "%2.4E,", concentration);
584             else
585             {
586                 if (i < (int)(q-1))
587                     fprintf(textf, "%2.4E;\n", concentration);
588                 else
589                     fprintf(textf, "%2.4E]\n\n", concentration);
590             }
591             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
592             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
593             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
594         }
595         fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
596     }
597     fprintf(textf, "figure(3)\n");
598     fprintf(textf, "colormap cool\n");
599     fprintf(textf, "surf(s, t, CDCE)\n");
600     fprintf(textf, "view(80, 25)\n");
601     fprintf(textf, "title('CDCE(t, s))\n");
602     fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
603     fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
604     fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n\n");
605
606     rewind(resultsf);
607     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee p
608     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee t
609     fprintf(textf, "CC2H6 = [");
610     for (i = 0; i < q; i++)
611     {
612         for (int k = 0; k < p; k++)
613         {
614             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
615             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
616             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);

```

```

617         fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
618         if (k < (int)(p-1))
619             fprintf(textf, "%2.4E, ", concentration);
620         else
621             {
622                 if (i < (int)(q-1))
623                     fprintf(textf, "%2.4E.\n", concentration);
624                 else
625                     fprintf(textf, "%2.4E]\n\n", concentration);
626             }
627         fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
628         fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
629     }
630     fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
631 }
632 fprintf(textf, "figure(4)\n");
633 fprintf(textf, "colormap cool\n");
634 fprintf(textf, "surf(s, t, CC2H6)\n");
635 fprintf(textf, "view(-80, 25)\n");
636 fprintf(textf, "title('CC2H6(t, s)')\n");
637 fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
638 fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
639 fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n\n");
640
641 rewind(resultsf);
642 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee p
643 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee t
644 fprintf(textf, "CCI = [");
645 for (i = 0; i < q; i++)
646     {
647         for (int k = 0; k < p; k++)
648             {
649                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
650                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
651                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
652                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
653                 fread (&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
654                 if (k < (int)(p-1))
655                     fprintf(textf, "%2.4E, ", concentration);
656                 else
657                     {
658                         if (i < (int)(q-1))
659                             fprintf(textf, "%2.4E.\n", concentration);
660                         else
661                             fprintf(textf, "%2.4E]\n\n", concentration);
662                     }
663                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
664             }
665         fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
666     }
667 fprintf(textf, "figure(5)\n");
668 fprintf(textf, "colormap cool\n");
669 fprintf(textf, "surf(s, t, CCI)\n");
670 fprintf(textf, "view(-80, 25)\n");
671 fprintf(textf, "title('CCI(t, s)')\n");
672 fprintf(textf, "xlabel('s')\n");

```

```

673 fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
674 fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n\n");
675
676 rewind(resultsf);
677 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee p
678 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee t
679 fprintf(textf, "COH = [");
680 for (i = 0; i < q; i++)
681     {
682         for (int k = 0; k < p; k++)
683             {
684                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
685                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
686                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
687                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
688                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
689                 fread (&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
690                 if (k < (int)(p-1))
691                     fprintf(textf, "%2.4E, ", concentration);
692                 else
693                     {
694                         if (i < (int)(q-1))
695                             fprintf(textf, "%2.4E;\n", concentration);
696                         else
697                             fprintf(textf, "%2.4E]\n\n", concentration);
698                     }
699             }
700         fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
701     }
702 fprintf(textf, "figure(6)\n");
703 fprintf(textf, "colormap cool\n");
704 fprintf(textf, "surf(s, t, COH)\n");
705 fprintf(textf, "view(80, 25)\n");
706 fprintf(textf, "title('COH(t, s)')\n");
707 fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
708 fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
709 fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n\n");
710
711
712 fclose (resultsf);
713 fclose (textf);
714
715 free (MakemFileString);
716
717 return 0;
718 }
719
720 void Tools::StepH2O()
721 {
722     int i=0;
723     while(i<MAXSTEPS)
724     {
725         printf (" Cambio de conc. # %i de H2O al tiempo:(min) = ",i+1);
726         scanf ("%lf", &Parameter.EH2O[i][1]);
727         if(Parameter.EH2O[i][1]<Parameter.FinalTime)
728         {

```

```

729 printf (" Nueva concentración de H2O:   (mmol/cm3) = ");
730 scanf ("%lf", &Parameter.EH2O[i+1][0]);
731 i++;
732 }
733 else {Parameter.NumSteps[0]=i;break;}
734 if(i==MAXSTEPS-1)
735 {
736 printf("\nEl programa sólo acepta 10 escalones como máximo\n");
737 Parameter.NumSteps[0]=10;
738 break;
739 }}
740 //if(Parameter.NumSteps[0]==0){Parameter.NumSteps[0]=1;}
741 }
742
743 void Tools::StepHCl()
744 {
745 int i=0;
746 while(i<MAXSTEPS)
747 {
748 printf (" Cambio de conc. # %i de HCl al tiempo:(min) = ",i+1);
749 scanf ("%lf", &Parameter.EHCl[i][1]);
750 if(Parameter.EHCl[i][1]<Parameter.FinalTime)
751 {
752 printf (" Nueva concentración de HCl:   (mmol/cm3) = ");
753 scanf ("%lf", &Parameter.EHCl[i+1][0]);
754 i++;
755 }
756 else {Parameter.NumSteps[1]=i;break;}
757 if(i==MAXSTEPS-1)
758 {
759 printf("\nEl programa sólo acepta 10 escalones como máximo\n");
760 Parameter.NumSteps[1]=10;
761 break;
762 }}
763 //if(Parameter.NumSteps[0]==0){Parameter.NumSteps[1]=1;}
764 }
765
766 void Tools::StepDCE()
767 {
768 int i=0;
769 while(i<MAXSTEPS)
770 {
771 printf (" Cambio de conc. # %i de C2H4Cl2 al tiempo:(min) = ",i+1);
772 scanf ("%lf", &Parameter.EDCE[i][1]);
773 if(Parameter.EDCE[i][1]<Parameter.FinalTime)
774 {
775 printf (" Nueva concentración de C2H4Cl2:   (mmol/cm3) = ");
776 scanf ("%lf", &Parameter.EDCE[i+1][0]);
777 i++;
778 }
779 else {Parameter.NumSteps[2]=i;break;}
780 if(i==MAXSTEPS-1)
781 {
782 printf("\nEl programa sólo acepta 10 escalones como máximo\n");
783 Parameter.NumSteps[2]=10;
784 break;

```

```

785     }}
786     //if(Parameter.NumSteps[0]==0){Parameter.NumSteps[2]=1;}
787     }
788
789     void Tools::StepC2H6()
790     {
791     int i=0;
792     while(i<MAXSTEPS)
793     {
794     printf (" Cambio de conc. # %i de C2H6 al tiempo:(min) = ",i+1);
795     scanf ("%lf", &Parameter.EC2H6[i][1]);
796     if(Parameter.EC2H6[i][1]<Parameter.FinalTime)
797     {
798     printf (" Nueva concentración de C2H6:    (mmol/cm3) = ");
799     scanf ("%lf", &Parameter.EC2H6[i+1][0]);
800     i++;
801     }
802     else {Parameter.NumSteps[3]=1;break;}
803     if(i==MAXSTEPS-1)
804     {
805     printf("\nEl programa sólo acepta 10 escalones como máximo\n");
806     Parameter.NumSteps[3]=10;
807     break;
808     }}
809     //if(Parameter.NumSteps[0]==0){Parameter.NumSteps[3]=1;}
810     }
811
812     void Tools::ViewSteps()
813     {
814     int i,j;
815     char comp[COMPONENTS-2][8];
816     double E[COMPONENTS-2][MAXSTEPS][2];
817
818     strcpy(comp[0],"H2O");
819     strcpy(comp[1],"HCl");
820     strcpy(comp[2],"C2H4Cl2");
821     strcpy(comp[3],"C2H6");
822
823     for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
824         for (j = 0; j < 2; j++)
825             E[0][i][j] = Parameter.EH2O[i][j];
826     for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
827         for (j = 0; j < 2; j++)
828             E[1][i][j] = Parameter.EHCl[i][j];
829     for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
830         for (j = 0; j < 2; j++)
831             E[2][i][j] = Parameter.EDCE[i][j];
832     for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
833         for (j = 0; j < 2; j++)
834             E[3][i][j] = Parameter.EC2H6[i][j];
835
836     printf("\n\n\t\tCambios de concentracion previos\n\n");
837     printf("\t\tTiempo\t\tConcentracion\n");
838     for(i=0;i<(COMPONENTS-2);i++)
839     {
840     printf("\n%s\t\t",comp[i]);

```

```

841 if(E[i][0][1]==Parameter.FinalTime) printf("%lf\t%lf\n",Parameter.FinalTime,E[i][0][0]);
842 else for(j=0;j<Parameter.NumSteps[i];j++)
843     {printf("%lf\t%lf\n",E[i][j][1],E[i][j+1][0]);
844       if(j<(Parameter.NumSteps[i]-1))printf("\t\t");}
845     }
846 printf("\n");
847 }
848
849 void Tools::ClearStep(char selection)
850 {
851     int i,j,k;
852     //jj;
853     if(selection=='Q'){i=0;}
854     //jj=Parameter.NumSteps[0]+1;if(Parameter.EH2O[0][1]==Parameter.FinalTime)jj--;}
855     else if(selection=='R'){i=1;}
856     //jj=Parameter.NumSteps[1]+1;if(Parameter.EHCl[0][1]==Parameter.FinalTime)jj--;}
857     else if (selection=='S'){i=2;}
858     //jj=Parameter.NumSteps[2]+1;if(Parameter.EDCE[0][1]==Parameter.FinalTime)jj--;}
859     else {i=3;}
860     //jj=Parameter.NumSteps[3]+1;if(Parameter.EC2H6[0][1]==Parameter.FinalTime)jj--;}
861     //for(j=jj;j<MAXSTEPS;j++)
862     for(j=Parameter.NumSteps[i]+1;j<MAXSTEPS;j++)
863         for(k=0;k<2;k++)
864             {if(selection=='Q')Parameter.EH2O[j][k]=0;
865              else if(selection=='R')Parameter.EHCl[j][k]=0;
866              else if(selection=='S')Parameter.EDCE[j][k]=0;
867              else Parameter.EC2H6[j][k]=0;
868             }
869 }

```

# DYNCLORF.H

```

1 // Dynclorf.h -- Declaracion de clases para problema de regeneración
2 // UNISOFT (R) 1998
3
4 #ifndef __DYNCLORF_H
5 #define __DYNCLORF_H // Previene multiples #include
6
7 #include <conio.h>
8 #include <stdio.h>
9 #include <string.h>
10 #include <ctype.h>
11 #include <stdlib.h>
12
13 #define TRUE 1
14 #define FALSE 0
15 #define MAXLEN 50
16 #define COMPONENTS 6
17 #define INTERVALS 50
18 #define MAXSTEPS 10
19
20 #define M_PI 3.14159265358979323846
21
22 /*****
23 *** DEFINICIONES DE ALIAS ***
24 *** Y DE ESTRUCTURAS ***
25 *****/
26 typedef void (__stdcall * FCNUTptr) (long*, double*, double*, double*,
27 double*, double*, double*);
28 typedef void (__stdcall * FCNBCptr) (long*, double*, double*, double*,
29 double*, double*);
30
31 typedef struct
32 {
33     double L; // Longitud del Reactor
34     double dp; // Diámetro de partícula
35     double Flow // Flujo de alimentación;
36     double RD; // Diámetro del reactor tubular
37     double k1, k2, k3; // Constantes cinéticas de las reacciones involucradas
38     double PeH2O, PeHCl, PeDCE, PeC2H6; // Peclet másico para cada
39     componente
40     double EH2O[MAXSTEPS][2], EHCl[MAXSTEPS][2]; // Entradas en escalón
41     double EDCE[MAXSTEPS][2], EC2H6[MAXSTEPS][2]; // para cada componente
42     double CtOCl; // Concentración inicial (t = 0) de cloro en
43     el lecho
44     double u; // Velocidad de flujo
45     double rofref; // Densidad de referencia en la fase fluida
46     double rosref; // Densidad de referencia para los componentes adsorbidos
47
48     double dt; // Particiones en el tiempo
49     double FinalTime; // Tiempo final del cálculo
50     int NumSteps[COMPONENTS-2]; // Numero de pasos por componente en
51     fase fluida.
52 } ProblemData;
53
54 class Tools
55 {
56     public:
57         // Parametros de cálculo.

```

```

58     ProblemData Parameter;
59
60     // Punteros a funciones requeridos para colocacion ortogonal.
61     FCNUTptr F;
62     FCNBCptr BC;
63
64     // Funciones de entrada / salida a pantalla.
65     int CreatePD();      /* CAMBIA */
66     int EditPD();       /* CAMBIA */
67     void Help ();
68
69     // Funciones de entrada / salida a archivos.
70     int MakeReport (char* stringW, double FinalTime, double
71 dt);
72
73     // Funcion para crear archivos para matlab */
74     int MakemFile (char* stringW, double FinalTime, double dt);
75
76     // Constructor/Destructor.
77     Tools ();
78     ~Tools () {}
79 };
80
81 #endif // __REACTUB_H

```



```

1 // Ejecutable para simulación dinámica de reactor tubular.
2 // UNISOFT (R) – 1998-1999.
3
4 #include <stdio.h>
5 #include <stdlib.h>
6 #include <conio.h>
7 #include <string.h>
8 #include <time.h>
9 #include <math.h>
10 #include "dynclorf.h"
11
12 #include "c:\msdev\include\mathd.h"
13 #include "c:\msdev\include\maths.h"
14
15 // Variable que almacena el tiempo requerido para el cálculo.
16 double ttotal;
17 // Variable que almacena la dirección de los archivos.
18 char* path;
19
20 /*****
21 *** ESTRUCTURA GLOBAL PARA EL SISTEMA DE ***
22 *** EDPs ***
23 *****/
24 ProblemData Parameter;
25
26 /*****
27 *** VARIABLES PARA MANEJAR ESCALONES COMO ***
28 *** INTERPOLADORES CUBICOS ***
29 *****/
30 long ndata; long* NDATA; // Cantidad de puntos para interpolar.
31 long ideriv; long* IDERIV, // orden de la derivada.
32 long nintv; long* NINTV; // trozos de polinomio a derivar.
33 double xdata [COMPONENTS-2][MAXSTEPS][2]; double* XDATA [COMPONENTS-2][MAXSTEPS];
34 double fdata [COMPONENTS-2][MAXSTEPS][2]; double* FDATA [COMPONENTS-2][MAXSTEPS];
35 double dfdata [COMPONENTS-2][MAXSTEPS][2]; double* DFDATA [COMPONENTS-2][MAXSTEPS];
36 double Break [COMPONENTS-2][MAXSTEPS][2]; double* BREAK [COMPONENTS-2][MAXSTEPS];
37 double cscoef [COMPONENTS-2][MAXSTEPS][2][4]; double* CSCOEFF [COMPONENTS-
38 2][MAXSTEPS];
39 // Todas las variables que usa DMOLCH se definen e inicializan en
40 // la función main() como locales.
41
42 /*****
43 *** VARIABLES PARA CALCULAR EN ORDEN TODOS ***
44 *** LOS ESCALONES ***
45 *****/
46 double delta; // 2*delta = tiempo que toma completar el escalón.
47 int sum; // Cantidad TOTAL de escalones que suceden a
48 // tiempos diferentes.
49 double List [MAXLEN]; // tiempos de TODOS los escalones EN ORDEN.
50 double E [COMPONENTS-2][MAXSTEPS][2]; // Para los componentes de bulito.
51
52 int Initialize (char* path);
53 int compare(const void *a, const void *b);
54 void SortSteps();
55 int MakeReport();
56 int MakemFile();

```

```

57
58 /* void __stdcall DMOLCH(long*, void(__stdcall*)(long*, double*, double*, double*, double*,
59 double*, double*), void(__stdcall*)(long*, double*,
60 double*, double*,
61 double*, double*), long*, double*, double*, long*,
62 double*, double*,
63 double*, double*, long*);
64 double __stdcall DCSDER(long*, double*, long*, double*, double*);
65 void __stdcall DCSHER(long*, double*, double*, double*, double*, double*); */
66
67 void __stdcall FCNUT (long* NPDES, double* X, double* T, double* U, double* UX, double* UXX,
68 double* UT);
69 void __stdcall FCNBC (long* NPDES, double* X, double* T, double* ALPHA, double* BETA, double*
70 GAMP);
71 FCNUTptr F;
72 FCNBCptr BC;
73
74 int main (int argc, char* argv[])
75 {
76     if (argc == 1)
77     {
78         printf("\nFalta el argumento requerido. Uso:\n");
79         printf("ProSolve [nombre de archivo de datos.DAT]\n");
80         printf("Presione una tecla para continuar\n");
81         getch();
82         //path="c:\\cloro\\pruebas\\prueba25.dat";
83         return (0);
84     }
85     else
86     {
87         path = argv[1];
88     }
89
90     clock_t t1, t2;
91     t1 = clock();
92
93     FILE *outf;
94     char* MakeLRVString = new char[strlen(path) + 1]; // binario
95     char drive[_MAX_DRIVE];
96     char dir[_MAX_DIR];
97     char fname[_MAX_FNAME];
98     char ext[_MAX_EXT];
99     _splitpath(path, drive, dir, fname, ext);
100     _makepath(MakeLRVString, drive, dir, fname, "LRV");
101
102     double ds = 1.0 / INTERVALS;
103     double dummy;
104
105     // Variables de cálculo que usa DMOLCH.
106     long Index, Leady, Numpar, Nint;
107     long* IDO, *LDY, *NPDES, *NX;
108     double dt0, Tini, Tfin, Toler;
109     double* HINIT, *T, *TEND, *TOL;
110     double XBREAK[INTERVALS + 1];
111     double Line[INTERVALS + 1][COMPONENTS];
112     double* Y;

```

```

113
114 // Inicializa y direcciona las variables globales relacionadas
115 // con los escalones.
116 Initialize (path);
117
118 F = FCNUT;
119 BC = FCNBC;
120
121 Numpar = COMPONENTS;
122 Leady = Numpar;
123 Nint = INTERVALS + 1;
124
125 for (int i = 0; i < INTERVALS + 1; i++)
126 {
127     XBREAK[i] = ds*i;
128     /* Condiciones iniciales (t=0) */
129     Line[i][0] = Parameter.EH2O [0][0]/Parameter.rofref; // H2O
130     Line[i][1] = Parameter.EHCl [0][0]/Parameter.rofref; // HCl
131     Line[i][2] = Parameter.EDCE [0][0]/Parameter.rofref; // C2H4Cl2
132     Line[i][3] = Parameter.EC2H6 [0][0]/Parameter.rofref; // C2H6
133     Line[i][4] = Parameter.Ct0Cl /Parameter.rosref; // Cl
134     Line[i][5] = (Parameter.rosref-Parameter.Ct0Cl)/Parameter.rosref; // OH
135 }
136
137
138 Toler = 1.0e-5;
139 dt0 = 1.0e-7;
140 Tini = 0.0;
141 Tfin = 0.0;
142 Index = (long) 1.0;
143 Y = &Line[0][0];
144
145 IDO = &Index;
146 LDY = &Leady;
147 NPDES = &Numpar;
148 NX = &Nint;
149 HINIT = &dt0;
150 T = &Tini;
151 TEND = &Tfin;
152 TOL = &Toler;
153
154 outf = fopen (MakeLRVString, "wb");
155 if (!outf)
156 {
157     printf ("No se puede crear %s\n", MakeLRVString);
158     getch();
159     return (0);
160 }
161
162 double PointsPerPlot = INTERVALS + 1;
163 fwrite (&PointsPerPlot, sizeof (double), 1, outf);
164 fwrite (&Tfin, sizeof (double), 1, outf);
165 /*for (i = 0; i < PointsPerPlot; i++)
166     for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
167         fwrite (&Line[i][k], sizeof (double), 1, outf);
168 //ojo aqui se elimina el t=0*/

```

```

169 // Calcula y escribe el archivo de resultados binario
170 printf("Iniciando el calculo ");
171 do
172 {
173     printf(".");
174     Tfin += Parameter dt/10;
175     if(Tfin==Parameter dt)printf("\n\nCalculando t = %3.2lf (L/u)\n", Tfin);
176     DMOLCH (IDO, F, BC, NPDES, T, TEND,
177             NX, XBREAK, TOL, HINIT, Y, LDY):
178     if(Tfin==Parameter.dt/10 || Tfin==Parameter.dt)
179     {
180         if(Tfin==Parameter.dt)fwrite (&Tfin, sizeof (double), 1, outf);
181         for (i = 0; i < PointsPerPlot; i++)
182             for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
183                 fwrite (&Line[i][k], sizeof (double), 1, outf);
184     }
185 }while(Tfin<Parameter.dt);
186
187 for (int step = 0; step < sum; step++)
188 {
189     do
190     {
191         //Inicio
192         Tfin += Parameter.dt.
193         printf ("\nCalculando t = %3.2lf (L/u)\n", Tfin);
194         DMOLCH (IDO, F, BC, NPDES, T, TEND,
195                 NX, XBREAK, TOL, HINIT, Y, LDY);
196
197         fwrite (&Tfin, sizeof (double), 1, outf);
198         for (i = 0; i < PointsPerPlot; i++)
199             for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
200                 fwrite (&Line[i][k], sizeof (double), 1, outf);
201
202     }while (Tfin + Parameter.dt < List[step] - delta);
203
204     dummy = Tfin;
205     Tfin = List[step] - delta;
206
207     DMOLCH (IDO, F, BC, NPDES, T, TEND,
208             NX, XBREAK, TOL, HINIT, Y, LDY);
209     Index = 3;
210     DMOLCH (IDO, F, BC, NPDES, T, TEND,
211             NX, XBREAK, TOL, HINIT, Y, LDY);
212     Index = 1;
213     Tini = Tfin;
214     Tfin = dummy + Parameter.dt;
215     DMOLCH (IDO, F, BC, NPDES, T, TEND,
216             NX, XBREAK, TOL, HINIT, Y, LDY);
217
218     printf ("\nCalculando t = %3.2lf (L/u)\n", Tfin);
219     fwrite (&Tfin, sizeof (double), 1, outf);
220     for (i = 0; i < PointsPerPlot; i++)
221         for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
222             fwrite (&Line[i][k], sizeof (double), 1, outf);
223 }
224

```

```

225     do
226     { //Fin
227         Tfin += Parameter.dt;
228         printf ("\nCalculando t = %3.2lf (L/u)\n", Tfin),
229         DMOLCH (IDO, F, BC, NPDES, T, TEND,
230             NX, XBREAK, TOL, HINIT, Y, LDY);
231         fwrite (&Tfin, sizeof (double), 1, outf);
232         for (i = 0; i < PointsPerPlot; i++)
233             for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
234                 fwrite (&Line[i][k], sizeof (double), 1, outf);
235     }while (Tfin < (Parameter.FinalTime-Parameter.dt));
236
237     int x=0;
238     do
239     {
240         Tfin += Parameter.dt/10;
241         x++;
242         if(x==Parameter.dt)printf ("\nCalculando t = %3.2lf (L/u)\n", Tfin);
243         DMOLCH (IDO, F, BC, NPDES, T, TEND,
244             NX, XBREAK, TOL, HINIT, Y, LDY);
245         if(x==Parameter.dt){
246             fwrite (&Tfin, sizeof (double), 1, outf);
247             for (i = 0; i < PointsPerPlot; i++)
248                 for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
249                     fwrite (&Line[i][k], sizeof (double), 1, outf);
250             }
251             if (fabs(Tfin - (Parameter.FinalTime - Parameter.dt/10))<Toler)
252                 Index = (long) 3.0;
253     }while(x<Parameter.dt);
254
255     fclose (outf);
256     free (MakeLRVString);
257
258     t2 = clock();
259     ttotal = (double)(t2 - t1)/CLOCKS_PER_SEC;
260
261     MakeReport ();
262     MakemFile ();
263     printf("Relacion (L/u): %2.5lf\n",Parameter.L/Parameter.u);
264     printf("\nTiempo total de calculo (min) = %2.3lf\n",ttotal/60);
265     getch();
266     return 0;
267 }
268
269 int Initialize(char* path)
270 {
271     int dummysum = 0;
272     FILE* inpf;
273     inpf = fopen (path, "rb");
274     if (!inpf)
275     {
276         printf("no se puede abrir %s", path);
277     }
278     fread (&Parameter, sizeof (ProblemData), 1, inpf);
279     // u, rofref y rosref se calculan y se salvan con los demás parámetros.
280     fclose (inpf);

```

```

281
282 // Parameter.rosref=0.76*10/17;
283 Parameter.rosref=0.76*1000/(35.5*100);
284 if(Parameter.Ct0Cl>Parameter.rosref)Parameter.Ct0Cl=Parameter.rosref;
285
286 delta = 0.15; // Tiempos adimensionales.
287 sum = 0,
288
289 for (int i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
290     for (int j = 0; j < 2; j++)
291         E[0][i][j] = Parameter.EH2O[i][j];
292 for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
293     for (int j = 0; j < 2; j++)
294         E[1][i][j] = Parameter.EHCl[i][j];
295 for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
296     for (int j = 0; j < 2; j++)
297         E[2][i][j] = Parameter.EDCE[i][j];
298 for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
299     for (int j = 0; j < 2; j++)
300         E[3][i][j] = Parameter.EC2H6[i][j];
301
302 // Adimensionaliza Vars.E:
303 for (int k = 0; k < COMPONENTS-2; k++)
304     for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
305         for (int j = 0; j < 2; j++)
306             {
307                 if (j == 0) // Adimensionaliza concentraciones
308                     E[k][i][j] /= Parameter.rosref;
309                 //
310                 if (j == 1) // Adimensionaliza tiempos
311                     E[k][i][j] /= (Parameter.L/Parameter.u);
312             }
313
314 // Acomoda los tiempos de los escalones en desorden.
315 for (k = 0; k < COMPONENTS-2; k++)
316     dummysum += Parameter.NumSteps[k];
317 for (k = 0; k < COMPONENTS-2; k++)
318     {
319         for (i = 0; i < dummysum; i++)
320             List[i+sum] = E[k][i][1];
321         sum += Parameter.NumSteps[k]; // Vars.sum = Número total de escalones.
322     }
323
324 // Pone en orden creciente los elementos de Vars.List.
325 if(sum!=0)SortSteps();
326
327 // Inicializacion y direccionamiento de las variables para
328 // escalones.
329 ndata = (long)2; NDATA = &ndata;
330 nderiv = (long)1; IDERIV = &ideriv;
331 nintv = (long)1; NINTV = &nintv;
332 for (k = 0; k < COMPONENTS-2; k++)
333     for (i = 0; i < MAXSTEPS; i++)
334         {
335             XDATA [k][i] = xdata[k][i];
336             FDATA [k][i] = fdata[k][i];
337             DFDATA[k][i] = dfdata[k][i];

```

```

337             BREAK [k][i] = Break[k][i];
338             CSCOEFL[k][i] = &csccoef[k][i][0][0];
339         }
340
341         // Calcula los valores de los puntos para interpolar en cada escalón.
342         for (k = 0; k < COMPONENTS-2; k++)
343             for(i = 0; i < Parameter.NumSteps[k]; i++)
344             {
345                 xdata[k][i][0] = E[k][i][1] - delta; xdata [k][i][1] = E[k][i][1] + delta;
346                 fdata[k][i][0] = E[k][i][0] ; fdata [k][i][1] = E[k][i+1][0];
347                 dfdata[k][i][0] = 0.0 ; dfdata[k][i][1] = 0.0;
348             }
349         // Calcula los coeficientes del polinomio interpolador.
350         for (k = 0; k < COMPONENTS-2; k++)
351             for(int i = 0; i < Parameter.NumSteps[k]; i++)
352             {
353                 DCSHER (NDATA, XDATA[k][i], FDATA[k][i],
354                     DFDATA[k][i], BREAK[k][i], CSCOEFL[k][i]);
355             }
356
357         return 0;
358     }
359
360     int compare(const void *a, const void *b)
361     {
362         double ado = *(double*) a;
363         double bdo = *(double*) b;
364         if (ado < bdo)
365             return -1;
366         else if (ado > bdo)
367             return +1;
368         else
369             return 0;
370     }
371
372     void SortSteps()
373     {
374         qsort((void*)List, sum, sizeof(double), compare);
375     }
376
377     void __stdcall FCNUT (long* NPDES, double* X, double* T, double* U, double* UX , double* UXX,
378         double* UT)
379     {
380         double Rr[2];
381         Rr[0] = (Parameter.rofref*Parameter.rosref)*(Parameter.k1*U[0]*U[4]-Parameter.k2*U[1]*U[5]);
382         Rr[1] = (Parameter.rofref*Parameter.k3*U[2]);
383         UT[0] = (Parameter.dp/(Parameter.PeH2O*Parameter.L))*UXX[0] - UX[0] -
384             (Parameter.L/(Parameter.u*Parameter.rofref))*Rr[0];
385         UT[1] = (Parameter.dp/(Parameter.PeHCl*Parameter.L))*UXX[1] - UX[1] +
386             (Parameter.L/(Parameter.u*Parameter.rofref))*(Rr[0]+2*Rr[1]);
387         UT[2] = (Parameter.dp/(Parameter.PeDCE*Parameter.L))*UXX[2] - UX[2] -
388             (Parameter.L/(Parameter.u*Parameter.rofref))*Rr[1];
389         UT[3] = (Parameter.dp/(Parameter.PeC2H6*Parameter.L))*UXX[3] - UX[3] +
390             Parameter.L/(Parameter.u*Parameter.rofref)*Rr[1];
391         UT[4] = -(Parameter.L/(Parameter.u*Parameter.rosref))*Rr[0];
392         UT[5] = (Parameter.L/(Parameter.u*Parameter.rosref))*Rr[0];

```

```

393 }
394
395 void __stdcall FCNBC (long* NPDES, double* X, double* T, double* ALPHA, double* BETA, double*
396 GAMP)
397 {
398 static double Pe[COMPONENTS-2];
399 Pe[0] = Parameter.PeH2O; Pe[1] = Parameter.PeHCl;
400 Pe[2] = Parameter.PeDCE ; Pe[3] = Parameter.PeC2H6;
401
402 if (*X == 0 0) // A la entrada del reactor.
403     for (int k = 0; k < *NPDES; k++)
404     {
405         if (k < COMPONENTS-2) // H2O, HCl, C2H4Cl2, C2H6
406         {
407             ALPHA[k] = 1.0;
408             if ((*T) < (E[k][0][1]-delta))
409             {
410                 BETA[k] = - (1.0/Pe[k])*(Parameter.dp/Parameter.L);
411                 GAMP[k] = 0.0;
412             }
413             for (int StepNo = 0; StepNo < Parameter.NumSteps[k]; StepNo++)
414             {
415                 if (((E[k][StepNo][1]-delta) <= (*T)) &&
416                     ((*T) <= (E[k][StepNo][1]+delta)))
417                 {
418                     BETA[k] = - (1.0/Pe[k])*(Parameter.dp/Parameter.L);
419                     GAMP[k] = DCSDER (IDERIV, T, NINTV,
420                                     BREAK[k][StepNo].
421 CSCOEF[k][StepNo]);
422                 }
423                 if (((E[k][StepNo][1]+delta) < (*T)) &&
424                     ((*T) < (E[k][StepNo+1][1]-delta)))
425                 {
426                     BETA[k] = - (1.0/Pe[k])*(Parameter.dp/Parameter.L);
427                     GAMP[k] = 0.0;
428                 }
429             }
430             if (Parameter.NumSteps[k] != 0) {
431                 if (((E[k][Parameter.NumSteps[k]-1][1]-delta) <= (*T)) &&
432                     ((*T) <= (E[k][Parameter.NumSteps[k]-1][1]+delta)))
433                 {
434                     BETA[k] = - (1.0/Pe[k])*(Parameter.dp/Parameter.L);
435                     GAMP[k] = DCSDER (IDERIV, T, NINTV,
436                                     BREAK[k][Parameter.NumSteps[k]-
437 1], CSCOEF[k][Parameter.NumSteps[k]-1]);
438                 }
439                 if (((E[k][Parameter.NumSteps[k]-1][1]+delta) < (*T)) &&
440                     ((*T) < (E[k][Parameter.NumSteps[k]][1])))
441                 {
442                     BETA[k] = - (1.0/Pe[k])*(Parameter.dp/Parameter.L);
443                     GAMP[k] = 0.0;
444                 }
445             }
446         } else // Cl, OH
447         {
448             ALPHA[k] = 0.0; BETA[k] = 1.0; GAMP[k] = 0.0;

```



```

449         }
450     }
451
452     else // A la salida del reactor.
453         for (int k = 0; k < *NPDES; k++)
454         {
455             ALPHA[k] = 0.0; BETA[k] = - (1.0/Pe[k])*(Parameter.dp/Parameter.L); GAMP[k] = 0.0;
456         }
457     }
458
459     int MakeReport ()
460     {
461         FILE* resultsf;
462         FILE* textf;
463
464         char* MakeReportString = new char[strlen(path) + 1];
465         char* ReadDataString = new char[strlen(path) + 1];
466         char drive[_MAX_DRIVE];
467         char dir[_MAX_DIR];
468         char fname[_MAX_FNAME];
469         char ext[_MAX_EXT];
470         _splitpath(path, drive, dir, fname, ext);
471         _makepath(MakeReportString, drive, dir, fname, "TXT");
472         _makepath(ReadDataString, drive, dir, fname, "LRV");
473
474         time_t theTime;
475
476         double p, t, ipart;
477         double q = Parameter.FinalTime/Parameter.dt + 1;
478         double X[COMPONENTS];
479
480         time (&theTime);
481
482         resultsf = fopen (ReadDataString, "rb");
483         if (!resultsf)
484         {
485             printf ("No puede abrirse %s\n", ReadDataString);
486             return (0);
487         }
488
489         textf = fopen (MakeReportString, "w");
490         if (!textf)
491         {
492             printf ("No puede abrirse %s", MakeReportString);
493             return (0);
494         }
495
496         fprintf (textf, "\n\n");
497         fprintf (textf, "  UUUUUUUUUUUUU  UUUUUUUUUUUUU\n");
498         fprintf (textf, "  UUUUUUUUU  UUUUUUUUU\n");
499         fprintf (textf, "  UUUUUUU  UUUUUUU\n");
500         fprintf (textf, "  UUUUU  UUUUU\n");
501         fprintf (textf, "  UUUUU  _====_  UUUUU  UNISOFT \n");
502         fprintf (textf, "  UUUU  . III .  UUUU  Reporte de resultados\n");
503         fprintf (textf, "  UUUU  IIIII  UUUU  Solución sistemas de ecuaciones\n");
504         fprintf (textf, "  UUUU  VIIIIV  UUUU  diferenciales parciales.\n");

```

```

505 fprintf(textf, " UUUUU ---==== UUUUU GABRIEL GATICA\n");
506 fprintf(textf, " UUUUU UUUUU (R)\n");
507 fprintf(textf, " UUUUUUU UUUUUUU %s", ctime(&theTime));
508 fprintf(textf, " UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU \n"),
509 fprintf(textf, " UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU \n");
510
511 fprintf(textf, "\n\n Calculos efectuados con los siguientes valores:\n\n");
512 fprintf(textf, "\t\t\tLongitud del reactor = %G cm\n", Parameter.L);
513 fprintf(textf, "\t\t\tDiametro de partícula = %G cm\n", Parameter.dp);
514 fprintf(textf, "\t\t\tFlujo = %G cm3/min\n", Parameter.Flow);
515 fprintf(textf, "\t\t\tDiametro del reactor = %G cm\n", Parameter.RD);
516 fprintf(textf, "\t\t\tConstante de desorción = %G cm3/mmol min\n", Parameter.k1);
517 fprintf(textf, "\t\t\tConstante de desorción inv. = %G cm3/mmol min\n", Parameter.k2);
518 fprintf(textf, "\t\t\tConstante de adsorción = %G (cm3/mmol)2/min\n", Parameter.k3);
519 fprintf(textf, "\t\t\tPeclet de H2O = %G \n", Parameter.PeH2O);
520 fprintf(textf, "\t\t\tPeclet de HCl = %G \n", Parameter.PeHCl);
521 fprintf(textf, "\t\t\tPeclet de C2H4Cl2 = %G \n", Parameter.PeDCE);
522 fprintf(textf, "\t\t\tPeclet de C2H6 = %G \n", Parameter.PeC2H6);
523 fprintf(textf, "\t\t\tConcentración de H2O (t=0) = %G mmol/cm3\n", Parameter.EH2O[0][0]);
524 fprintf(textf, "\t\t\tConcentración de HCl (t=0) = %G mmol/cm3\n", Parameter.EHCl[0][0]);
525 fprintf(textf, "\t\t\tConcentración de C2H4Cl2(t=0) = %G mmol/cm3\n", Parameter.EDCE[0][0]);
526 fprintf(textf, "\t\t\tConcentración de C2H6 (t=0) = %G mmol/cm3\n", Parameter.EC2H6[0][0]);
527 fprintf(textf, "\t\t\tConcentración de Cl (t=0) = %G mmol/cm3\n", Parameter.Ct0Cl);
528
529 fprintf(textf, "\nTiempo empleado en el cálculo: %2.3lf segundos.", tttotal);
530 fprintf(textf, "Tiempo empleado en el cálculo: %2.3lf min.\n", tttotal/60);
531 fprintf(textf, "Escalones a los tiempos adimensionales:\n");
532 fprintf(textf, "\tH2O:\n");
533 if (Parameter.EH2O[0][1] == Parameter.FinalTime)
534 fprintf(textf, "\t\t***\n");
535 for (int steps = 0; steps < Parameter.NumSteps[0]; steps++)
536 { fprintf(textf, "\t\t%lf\t", Parameter.EH2O[steps][1]);
537 fprintf(textf, "\t\t%lf\n", Parameter.EH2O[steps+1][0]); }
538 fprintf(textf, "\tHCl:\n");
539 if (Parameter.EHCl[0][1] == Parameter.FinalTime)
540 fprintf(textf, "\t\t***\n");
541 for (steps = 0; steps < Parameter.NumSteps[1]; steps++)
542 { fprintf(textf, "\t\t%lf\t", Parameter.EHCl[steps][1]);
543 fprintf(textf, "\t\t%lf\n", Parameter.EHCl[steps+1][0]); }
544 fprintf(textf, "\tC2H4Cl2:\n");
545 if (Parameter.EDCE[0][1] == Parameter.FinalTime)
546 fprintf(textf, "\t\t***\n");
547 for (steps = 0; steps < Parameter.NumSteps[2]; steps++)
548 { fprintf(textf, "\t\t%lf\t", Parameter.EDCE[steps][1]);
549 fprintf(textf, "\t\t%lf\n", Parameter.EDCE[steps+1][0]); }
550 fprintf(textf, "\tC2H6:\n");
551 if (Parameter.EC2H6[0][1] == Parameter.FinalTime)
552 fprintf(textf, "\t\t***\n");
553 for (steps = 0; steps < Parameter.NumSteps[3]; steps++)
554 { fprintf(textf, "\t\t%lf\t", Parameter.EC2H6[steps][1]);
555 fprintf(textf, "\t\t%lf\n", Parameter.EC2H6[steps+1][0]); }
556 fprintf(textf, "\n\tEl modelo es:");
557 fprintf(textf, "\n\tDt(X0) = dp/(PeH2O*L) Dss(X0) - Ds(X0) - L/(U rofref) r1");
558 fprintf(textf, "\n\tDt(X1) = dp/(PeHCl*L) Dss(X1) - Ds(X2) + L/(U rofref) (r1 + 2*r2)");
559 fprintf(textf, "\n\tDt(X2) = dp/(PeDCE*L) Dss(X2) - Ds(X2) - L/(U rofref) r2");
560 fprintf(textf, "\n\tDt(X3) = dp/(PeC2H6*L) Dss(X3) - Ds(X3) + L/(U rofref) r2");

```

```

561 fprintf (textf, "\nDt(X4) = - L/(U rosref) r1"),
562 fprintf (textf, "\nDt(X5) = L/(U rosref) r1");
563
564 fread (&p, sizeof (double), 1, resultsf);
565
566 fprintf (textf, "\n\n\tPuntos calculados a un tiempo dado = %G\n", p);
567 fprintf(textf, "Relacion (L/u): %2.5lf\n", Parameter.L/Parameter.u);
568 for (int j = 0; j < q; j++)
569     {
570     fread (&t, sizeof (double), 1, resultsf);
571     if ( modf (t/Parameter.dt, &iPART) < 1e-3 || modf (t/Parameter.dt, &iPART) > 1-1e-3)
572         {
573         fprintf (textf, "\n\nTiempo = %3.2lf tiempos de residencia (tiempo / (L/U))\n", t);
574         fprintf (textf, "\n Variables adimensionales\n");
575         fprintf (textf, "\ns\t");
576         for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
577             fprintf (textf, "X%c\t", '0' + k);
578         fprintf (textf, "\n\n");
579         }
580     for (int j = 0; j < p; j++)
581         {
582         for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
583             fread (&X[k], sizeof (double), 1, resultsf);
584         if ( ( modf (t/Parameter.dt, &iPART) < 1e-3) || (modf (t/Parameter.dt, &iPART) > 1-1e-3))
585             {
586             fprintf (textf, "\n%3.2lf\t", j/(p-1));
587             for (int k = 0; k < COMPONENTS; k++)
588                 fprintf (textf, "%2.4E\t", X[k]);
589             }
590         }
591     }
592
593 fclose (resultsf);
594 fclose (textf);
595
596 free (MakeReportString);
597 free (ReadDataString);
598
599 return 0;
600 }
601
602 int MakemFile ()                // Optimizarla.
603 {
604     double p;                    // Divisiones en s
605     double q = Parameter.FinalTime/Parameter.dt + 1; // Divisiones en t
606     double t;
607     double concentration;
608     double dummy;
609
610     FILE* resultsf;
611     FILE* textf, *otfB, *otfS;
612
613     char* MakemFileString = new char[strlen(path) + 1 - 2]; // .m
614     char* ReadDataString = new char[strlen(path) + 1]; // .LRV
615     char* MakemOBulkString = new char[MAXLEN]; // .m (fig. 9)
616     char* MakemOSurfString = new char[MAXLEN]; // .m (fig. 10)

```

```

617 char drive[_MAX_DRIVE];
618 char dir[_MAX_DIR];
619 char fname[_MAX_FNAME];
620 char ext[_MAX_EXT];
621 _splitpath(path, drive, dir, fname, ext);
622 _makepath(MakemFileString, drive, dir, fname, "M");
623 _makepath(ReadDataString, drive, dir, fname, "LRV");
624 _makepath(MakemOBulkString, drive, dir, "ORDERSB", "M");
625 _makepath(MakemOSurfString, drive, dir, "ORDERSS", "M");
626 resultsf = fopen (ReadDataString, "rb");
627 if (!resultsf)
628     {
629     printf ("No puede abrirse %s", ReadDataString);
630     return (0);
631     }
632
633 textf = fopen (MakemFileString, "w"); // Archivo principal
634 if (!textf)
635     {
636     printf ("No puede abrirse %s", MakemFileString);
637     return (0);
638     }
639 otfB = fopen (MakemOBulkString, "w"); // Archivo para la figura 9
640 if (!otfB)
641     {
642     printf ("No puede abrirse %s", MakemOBulkString);
643     return (0);
644     }
645 otfS = fopen (MakemOSurfString, "w"); // Archivo para la figura 10
646 if (!otfS)
647     {
648     printf ("No puede abrirse %s", MakemOSurfString);
649     return (0);
650     }
651
652 fprintf(textf, "%sTiempo empleado en el cálculo: %2.3G segundos.\n", ttotal);
653 fread (&p, sizeof (double), 1, resultsf);
654 fprintf(textf, "p = %3.2lf\n", p);
655
656 fprintf (textf, "s = [");
657 for (int i = 0; i <= INTERVALS; i++)
658     {
659     if (i < INTERVALS)
660         fprintf(textf, "%3.2lf,", (double)(i)/INTERVALS);
661     else
662         fprintf(textf, "%3.2lf]\n", (double)(i)/INTERVALS);
663     }
664 fprintf (textf, "t = [");
665 for (int j = 0; j < q; j++)
666     {
667     fread (&t, sizeof (double), 1, resultsf);
668     if (j < (q-1))
669         fprintf (textf, "%3.2lf,", t);
670     else
671         fprintf (textf, "%3.2lf]\n\n", t);
672     for (int k = 0; k < p*COMPONENTS; k++)

```

```

673         fread(&dummy, sizeof (double), 1, resultsf).
674     }
675
676     rewind(resultsf);
677     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);           // lee p
678     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);           // lee t
679     fprintf(textf, "CH2O = [");
680     for (i = 0; i < q; i++)
681     {
682         for (int k = 0; k < p; k++)
683         {
684             fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf),
685             if (k < (int)(p-1))
686                 fprintf(textf, "%2.5E, ", concentration);
687             else
688             {
689                 if (i < (int)(q-1))
690                     fprintf(textf, "%2.5E;\n", concentration);
691                 else
692                     fprintf(textf, "%2.5E}\n\n", concentration);
693             }
694             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
695             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
696             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
697             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
698             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
699         }
700     fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
701     }
702     fprintf(textf, "figure(1)\n");
703     fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0.800,600], 'NumberTitle', 'off', 'Name', 'Concentración de H2O vs tiempo
704 vs longitud');\n");
705     fprintf(textf, "colormap cool\n");
706     fprintf(textf, "surf(s, t, CH2O)\n");
707     //fprintf(textf, "view(-80, 0)\n");
708     fprintf(textf, "title('CH2O(t, s)')\n");
709     fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
710     fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
711     fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n");
712     fprintf(textf, "rotate3d\n");
713     fprintf(textf, "pause\n\n");
714
715     rewind(resultsf);
716     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);           // lee p
717     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);           // lee t
718     fprintf(textf, "CHCl = [");
719     for (i = 0; i < q; i++)
720     {
721         for (int k = 0; k < p; k++)
722         {
723             fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
724             fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
725             if (k < (int)(p-1))
726                 fprintf(textf, "%2.5E, ", concentration);
727             else
728                 {

```

```

729         if (i < (int)(q-1))
730             fprintf(textf, "%2.5E:\n", concentration);
731         else
732             fprintf(textf, "%2.5E]\n\n", concentration);
733     }
734     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
735     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
736     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
737     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
738     }
739     fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
740     }
741     fprintf(textf, "figure(2)\n");
742     fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', 'Name', 'Concentración de HCl vs tiempo
743 vs longitud');\n"),
744     fprintf(textf, "colormap cool\n");
745     fprintf(textf, "surf(s, t, CHCl)\n");
746     //fprintf(textf, "view(-80, 0)\n");
747     fprintf(textf, "title('CHCl(t, s)')\n");
748     fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
749     fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
750     fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n");
751     fprintf(textf, "rotate3d\n");
752     fprintf(textf, "pause\n\n");
753
754     rewind(resultsf);
755     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);           // lee p
756     fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);           // lee t
757     fprintf(textf, "CDCE = [");
758     for (i = 0; i < q; i++)
759     {
760         for (int k = 0; k < p; k++)
761         {
762             fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
763             fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
764             fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
765             if (k < (int)(p-1))
766                 fprintf(textf, "%2.5E, ", concentration);
767             else
768                 {
769                     if (i < (int)(q-1))
770                         fprintf(textf, "%2.5E:\n", concentration);
771                     else
772                         fprintf(textf, "%2.5E]\n\n", concentration);
773                 }
774             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
775             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
776             fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
777         }
778     }
779     fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
780     }
781     fprintf(textf, "figure(3)\n");
782     fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', 'Name', 'Concentración de C2H4Cl2 vs
783 tiempo vs longitud');\n");
784     fprintf(textf, "colormap cool\n");
785     fprintf(textf, "surf(s, t, CDCE)\n");

```

```

785 //fprintf(textf, "view(80, 0)\n");
786 fprintf(textf, "title('CC2H4Cl2(t, s)')\n");
787 fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
788 fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
789 fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n");
790 fprintf(textf, "rotate3d\n");
791 fprintf(textf, "pause\n\n");
792
793 rewind(resultsf);
794 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee p
795 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee t
796 fprintf(textf, "CC2H6 = [");
797 for (i = 0; i < q; i++)
798     {
799         for (int k = 0; k < p; k++)
800             {
801                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
802                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
803                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
804                 fread(&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
805                 if (k < (int)(p-1))
806                     fprintf(textf, "%2.5E, ", concentration);
807                 else
808                     {
809                         if (i < (int)(q-1))
810                             fprintf(textf, "%2.5E;\n", concentration);
811                         else
812                             fprintf(textf, "%2.5E]\n\n", concentration);
813                     }
814                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
815                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
816             }
817         fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
818     }
819 fprintf(textf, "figure(4)\n");
820 fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', 'Name', 'Concentración de C2H6 vs
821 tiempo vs longitud')\n");
822 fprintf(textf, "colormap cool\n");
823 fprintf(textf, "surf(s, t, CC2H6)\n");
824 //fprintf(textf, "view(-80, 0)\n");
825 fprintf(textf, "title('CC2H6(t, s)')\n");
826 fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
827 fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
828 fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n");
829 fprintf(textf, "rotate3d\n");
830 fprintf(textf, "pause\n\n");
831
832 rewind(resultsf);
833 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee p
834 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);      // lee t
835 fprintf(textf, "CCl = [");
836 for (i = 0; i < q; i++)
837     {
838         for (int k = 0; k < p; k++)
839             {
840                 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);

```

```

841         fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
842         fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
843         fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
844         fread (&concentration, sizeof(double), 1, resultsf);
845         if (k < (int)(p-1))
846             fprintf(textf, "%2.5E.", concentration);
847         else
848             {
849                 if (i < (int)(q-1))
850                     fprintf(textf, "%2.5E;\n", concentration);
851                 else
852                     fprintf(textf, "%2.5E]\n\n", concentration);
853             }
854         fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf);
855     }
856     fread(&dummy, sizeof(double), 1, resultsf);
857 }
858 fprintf(textf, "figure(5)\n");
859 fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', 'Name', 'Concentración de X.Cl vs tiempo
860 vs longitud')\n");
861 fprintf(textf, "colormap cool\n");
862 fprintf(textf, "surf(s, t, CCl)\n");
863 //fprintf(textf, "view(-80, 5)\n");
864 fprintf(textf, "title('CCl(t, s)')\n");
865 fprintf(textf, "xlabel('s')\n");
866 fprintf(textf, "ylabel('t')\n");
867 fprintf(textf, "zlabel('Concentración adimensional')\n");
868 fprintf(textf, "rotate3d\n");
869 fprintf(textf, "pause\n\n");
870
871 /*fprintf(textf, "h=figure(5)\n");
872 fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', 'Name', 'Concentración de X.Cl vs tiempo
873 vs longitud')\n");
874 fprintf(textf, "frames = 36;\n");
875 fprintf(textf, "M = moviein(frames);\n");
876 fprintf(textf, "for k=1:frames\n");
877 fprintf(textf, "\ticolormap(cool)\n");
878 fprintf(textf, "\tmesh(s, t, CCl)\n");
879 fprintf(textf, "\tview(-80+10*k, 0)\n");
880 fprintf(textf, "\ttitle('CCl(t, s)')\n");
881 fprintf(textf, "\txlabel('s')\n");
882 fprintf(textf, "\tylabel('t')\n");
883 fprintf(textf, "\tzlabel('Concentración adimensional')\n");
884 //fprintf(textf, "\tM(:,k) = getframe(gcf);\n");
885 fprintf(textf, "\tM = getframe(gcf);\n");
886 fprintf(textf, "end\n");
887 fprintf(textf, "repeticiones=3; fps = 3; save movingCl M repeticiones fps\n");
888 fprintf(textf, "gcf, cla; clf;\n");
889 fprintf(textf, "load movingCl;\n");
890 fprintf(textf, "loc = [30,80,0,0];\n");
891 fprintf(textf, "movie(gcf,M,repeticiones,fps,loc);\n");
892 fprintf(textf, "pause\n\n");
893 */
894 rewind(resultsf);
895 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee p
896 fread (&dummy, sizeof (double), 1, resultsf); // lee t

```





```

953 fprintf(textf, "figure(8)\n");
954 fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', 'Name', 'Concentraciones de especies de
955 bulto a la entrada del reactor vs tiempo')\n");
956 fprintf(textf, "subplot(2,2,1); plot(t,round(1000*CH2O (:,1))/1000); title('Entrada H2O')\n");
957 fprintf(textf, "xlabel('t'); ylabel('C')\n");
958 fprintf(textf, "subplot(2,2,2); plot(t,round(1000*CHCl (:,1))/1000); title('Entrada HCl')\n");
959 fprintf(textf, "xlabel('t'); ylabel('C')\n");
960 fprintf(textf, "subplot(2,2,3); plot(t,round(1000*CDCE(:,1))/1000); title('Entrada C2H4Cl2')\n");
961 fprintf(textf, "xlabel('t'); ylabel('C')\n");
962 fprintf(textf, "subplot(2,2,4); plot(t,round(1000*CC2H6 (:,1))/1000); title('Entrada C2H6')\n");
963 fprintf(textf, "xlabel('t'); ylabel('C')\n");
964 fprintf(textf, "pause\n\n");
965
966 fprintf(textf, "figure(9)\n");
967 // Escritura del archivo extra para la figura 9.
968 fprintf(otfB, "subplot(2,2,1); plot(s, CH2O (counterb,:)); title('H2O')\n");
969 fprintf(otfB, "xlabel('longitud'); ylabel('Concentración')\n");
970 fprintf(otfB, "axis([min(s),max(s),min(min(CH2O)),max(max(CH2O))])\n");
971 fprintf(otfB, "subplot(2,2,2); plot(s, CHCl (counterb,:)); title('HCl')\n");
972 fprintf(otfB, "xlabel('longitud'); ylabel('Concentración')\n");
973 fprintf(otfB, "axis([min(s),max(s),min(min(CHCl)),max(max(CHCl))])\n");
974 fprintf(otfB, "subplot(2,2,3); plot(s, CDCE(counterb,:)); title('C2H4Cl2')\n");
975 fprintf(otfB, "xlabel('longitud'); ylabel('Concentración')\n");
976 fprintf(otfB, "axis([min(s),max(s),min(min(CDCE)),max(max(CDCE))])\n");
977 fprintf(otfB, "subplot(2,2,4); plot(s, CC2H6 (counterb,:)); title('C2H6')\n");
978 fprintf(otfB, "xlabel('longitud'); ylabel('Concentración')\n\n");
979 fprintf(otfB, "axis([min(s),max(s),min(min(CC2H6)),max(max(CC2H6))])\n");
980 fprintf(otfB, "showtime=uicontrol('Style','text','String',{'t = ',num2str(t(counterb))},
981 'Position',[400,276,90,20])\n");
982
983 fprintf(textf, "counterb = 1;\n");
984 fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', ...'\n");
985 fprintf(textf, " 'Name', 'Concentración de cada especie de bulto contra tiempo')\n");
986 fprintf(textf, "conb = uicontrol(gcf, 'Style','slider','Min',1,'Max',length(t), ...'\n");
987 fprintf(textf, " 'SliderStep', [1/sb 5/sb],'Position', [275,275,110,20], 'Value', counterb, ...'\n");
988 fprintf(textf, " 'Callback','counterb = get(conb, 'Value'); ordersb')\n");
989
990 fprintf(textf, "ex1 = uicontrol('Position',[350,12,110,20],'Style','pushbutton',...'\n");
991 fprintf(textf, "'String','Cerrar todo','Callback','close all')\n");
992
993
994 fprintf(textf, "figure(10)\n");
995 // Escritura del archivo extra para la figura 10.
996 fprintf(otfS, "subplot(2,1,1); plot(s, CCl (counters,:)); title('X.Cl')\n");
997 fprintf(otfS, "xlabel('longitud'); ylabel('Concentración')\n");
998 fprintf(otfS, "axis([min(s),max(s),min(min(CCl)),max(max(CCl))])\n");
999 fprintf(otfS, "subplot(2,1,2); plot(s, COH (counters,:)); title('X.OH')\n");
1000 fprintf(otfS, "xlabel('longitud'); ylabel('Concentración')\n");
1001 fprintf(otfS, "axis([min(s),max(s),min(min(COH)),max(max(COH))])\n");
1002 fprintf(otfS, "showtime=uicontrol('Style','text','String',{'t = ',num2str(t(counters))},
1003 'Position',[475,270,90,20])\n");
1004
1005 fprintf(textf, "counters = 1;\n");
1006 fprintf(textf, "set(gcf, 'Position', [0,0,800,600], 'NumberTitle', 'off', ...'\n");
1007 fprintf(textf, " 'Name', 'Concentración de cada especie de superficie contra tiempo')\n");
1008 fprintf(textf, "cons = uicontrol(gcf, 'Style','slider','Min',1,'Max',length(t), ...'\n");

```

```
1009 fprintf(textf, "SliderStep', [1/sb 5/sb].Position', [225,275,110,20], 'Value', counters. . \n");
1010 fprintf(textf, "Callback',counters = get(cons. "Value"); orderss');\n");
1011
1012 fprintf(textf, "ex2 = uicontrol('Position',[550.12,110,20], 'Style','pushbutton',...\n");
1013 fprintf(textf, "String','Cerrar todo','Callback','close all;');\n");
1014
1015
1016 fclose (resultsf);
1017 fclose (textf);
1018 fclose (otfB);
1019 fclose (otfS);
1020
1021 free (MakemFileString);
1022 free (ReadDataString);
1023 free (MakemOBulkString);
1024 free (MakemOSurfString);
1025
1026 return 0;
1027 }
```

## APÉNDICE D.

### EJEMPLO DE UN REPORTE DE CÁLCULO

A continuación se presenta un fragmento de una de las pruebas realizadas durante este trabajo. Debido a que las pruebas resultan muy extensas sólo se muestra parte de la misma, en este caso, los dos primeros intervalos de tiempo adimensionales ( $t = 0$  y  $10 (L/u)$ ). La prueba presentada corresponde a la prueba de Referencia, mostrando sus respectivos valores.

```

UUUUUUUUUUUUUU          UUUUUUUUUUUUU
UUUUUUUUUU          UUUUUUUUUUU
UUUUUUUU          UUUUUUUUU
UUUUUU          UUUUUUUUU
UUUUUU          -----          UUUUUUU
UUUUUU          . III .          UUUUU
UUUUUU          IIIIIIII          UUUUU
UUUUUU          VIIIIIV          UUUUU
UUUUUU          -----          UUUUUU
UUUUUU          UUUUUUU
UUUUUUUU          UUUUUUUU
UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU
UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU

```

UNISOFT  
 Reporte de resultados  
 Solución sistemas de Ecuaciones  
 diferenciales parciales.  
 GABRIEL GATICA  
 (R)  
 Wed Apr 14 11:59:08 1999

Calculos efectuados con los siguientes valores:

- Longitud del reactor = 30 cm
- Diametro de particula = 0.1 cm
- Flujo = 300 cm<sup>3</sup>/min
- Diametro del reactor = 1.1 cm
- Constante de desorcion = 5 cm<sup>3</sup>/mmol min
- Constante de desorcion inv. = 750 cm<sup>3</sup>/mmol min
- Constante de adsorcion = 100 (cm<sup>3</sup>/mmol)<sup>2</sup>/min
- Peclet de H2O = 3.6
- Peclet de HCl = 3.8
- Peclet de C2H4Cl2 = 0.6
- Peclet de C2H6 = 3.6
- Concentracion de H2O (t=0) = 0.01 mmol/cm<sup>3</sup>
- Concentracion de HCl (t=0) = 0 mmol/cm<sup>3</sup>
- Concentracion de C2H4Cl2 (t=0) = 0.00025 mmol/cm<sup>3</sup>
- Concentracion de C2H6 (t=0) = 0 mmol/cm<sup>3</sup>
- Concentracion de Cl (t=0) = 0.214085 mmol/cm<sup>3</sup>

Tiempo empleado en el cálculo: 42.350 segundos. Tiempo empleado en el cálculo: 0.706 min.

Escalones a los tiempos adimensionales:

H2O:

|            |          |
|------------|----------|
| 100.000000 | 0.040000 |
| 130.000000 | 0.010000 |
| 320.000000 | 0.005000 |
| 350.000000 | 0.010000 |
| 450.000000 | 0.020000 |
| 480.000000 | 0.010000 |

HCl:  
\*\*\*

C2H4Cl2:

|            |          |
|------------|----------|
| 110.000000 | 0.001000 |
| 150.000000 | 0.000250 |
| 330.000000 | 0.000125 |
| 360.000000 | 0.000250 |
| 460.000000 | 0.000500 |
| 490.000000 | 0.000250 |

C2H6:  
\*\*\*

El modelo es:

$$\begin{aligned}Dt(X0) &= dp/(PeH2O*L) Dss(X0) - Ds(X0) - L/(U rofref) r1 \\Dt(X1) &= dp/(PeHCl*L) Dss(X1) - Ds(X2) + L/(U rofref) (r1 + 2*r2) \\Dt(X2) &= dp/(PeDCE*L) Dss(X2) - Ds(X2) - L/(U rofref) r2 \\Dt(X3) &= dp/(PeC2H6*L) Dss(X3) - Ds(X3) + L/(U rofref) r2 \\Dt(X4) &= - L/(U rosref) r1 \\Dt(X5) &= L/(U rosref) r1\end{aligned}$$

Puntos calculados a un tiempo dado = 51

Relacion (L/u): 0.09503

Tiempo = 0.00 tiempos de residencia (tiempo / (L/U))

Variablaes adimensionales

| s    | X0        | X1        | X2        | X3        | X4        | X5        |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.00 | 2.4998E-1 | 1.2060E-4 | 5.9509E-3 | 5.1917E-5 | 9.9526E-1 | 4.7351E-3 |
| 0.02 | 2.4947E-1 | 2.6770E-3 | 4.9658E-3 | 1.0779E-3 | 9.9529E-1 | 4.7122E-3 |
| 0.04 | 2.4897E-1 | 4.8893E-3 | 4.1437E-3 | 1.9341E-3 | 9.9531E-1 | 4.6885E-3 |
| 0.06 | 2.4848E-1 | 6.8143E-3 | 3.4578E-3 | 2.6486E-3 | 9.9533E-1 | 4.6669E-3 |
| 0.08 | 2.4799E-1 | 8.4994E-3 | 2.8854E-3 | 3.2447E-3 | 9.9535E-1 | 4.6471E-3 |
| 0.10 | 2.4750E-1 | 9.9842E-3 | 2.4077E-3 | 3.7422E-3 | 9.9537E-1 | 4.6289E-3 |
| 0.12 | 2.4701E-1 | 1.1302E-2 | 2.0092E-3 | 4.1574E-3 | 9.9539E-1 | 4.6122E-3 |
| 0.14 | 2.4653E-1 | 1.2479E-2 | 1.6766E-3 | 4.5038E-3 | 9.9540E-1 | 4.5966E-3 |
| 0.16 | 2.4604E-1 | 1.3540E-2 | 1.3990E-3 | 4.7928E-3 | 9.9542E-1 | 4.5820E-3 |
| 0.18 | 2.4556E-1 | 1.4503E-2 | 1.1674E-3 | 5.0341E-3 | 9.9543E-1 | 4.5684E-3 |
| 0.20 | 2.4508E-1 | 1.5385E-2 | 9.7418E-4 | 5.2353E-3 | 9.9544E-1 | 4.5555E-3 |
| 0.22 | 2.4461E-1 | 1.6198E-2 | 8.1292E-4 | 5.4033E-3 | 9.9546E-1 | 4.5433E-3 |
| 0.24 | 2.4413E-1 | 1.6954E-2 | 6.7835E-4 | 5.5435E-3 | 9.9547E-1 | 4.5317E-3 |
| 0.26 | 2.4366E-1 | 1.7662E-2 | 5.6605E-4 | 5.6604E-3 | 9.9548E-1 | 4.5206E-3 |
| 0.28 | 2.4318E-1 | 1.8330E-2 | 4.7235E-4 | 5.7580E-3 | 9.9549E-1 | 4.5101E-3 |
| 0.30 | 2.4271E-1 | 1.8965E-2 | 3.9416E-4 | 5.8395E-3 | 9.9550E-1 | 4.5000E-3 |
| 0.32 | 2.4224E-1 | 1.9571E-2 | 3.2891E-4 | 5.9074E-3 | 9.9551E-1 | 4.4903E-3 |
| 0.34 | 2.4177E-1 | 2.0154E-2 | 2.7446E-4 | 5.9641E-3 | 9.9552E-1 | 4.4810E-3 |
| 0.36 | 2.4131E-1 | 2.0716E-2 | 2.2903E-4 | 6.0115E-3 | 9.9553E-1 | 4.4721E-3 |
| 0.38 | 2.4084E-1 | 2.1263E-2 | 1.9111E-4 | 6.0510E-3 | 9.9554E-1 | 4.4635E-3 |
| 0.40 | 2.4037E-1 | 2.1794E-2 | 1.5948E-4 | 6.0839E-3 | 9.9554E-1 | 4.4552E-3 |
| 0.42 | 2.3991E-1 | 2.2314E-2 | 1.3308E-4 | 6.1114E-3 | 9.9555E-1 | 4.4472E-3 |
| 0.44 | 2.3944E-1 | 2.2825E-2 | 1.1105E-4 | 6.1344E-3 | 9.9556E-1 | 4.4396E-3 |
| 0.46 | 2.3898E-1 | 2.3326E-2 | 9.2666E-5 | 6.1535E-3 | 9.9557E-1 | 4.4322E-3 |
| 0.48 | 2.3852E-1 | 2.3820E-2 | 7.7326E-5 | 6.1695E-3 | 9.9557E-1 | 4.4251E-3 |
| 0.50 | 2.3806E-1 | 2.4307E-2 | 6.4525E-5 | 6.1827E-3 | 9.9558E-1 | 4.4183E-3 |
| 0.52 | 2.3760E-1 | 2.4791E-2 | 5.3844E-5 | 6.1940E-3 | 9.9559E-1 | 4.4117E-3 |
| 0.54 | 2.3714E-1 | 2.5268E-2 | 4.4931E-5 | 6.2031E-3 | 9.9559E-1 | 4.4055E-3 |
| 0.56 | 2.3668E-1 | 2.5744E-2 | 3.7493E-5 | 6.2111E-3 | 9.9560E-1 | 4.3995E-3 |
| 0.58 | 2.3622E-1 | 2.6212E-2 | 3.1286E-5 | 6.2172E-3 | 9.9561E-1 | 4.3937E-3 |
| 0.60 | 2.3576E-1 | 2.6682E-2 | 2.6107E-5 | 6.2230E-3 | 9.9561E-1 | 4.3883E-3 |
| 0.62 | 2.3531E-1 | 2.7145E-2 | 2.1785E-5 | 6.2272E-3 | 9.9562E-1 | 4.3831E-3 |
| 0.64 | 2.3485E-1 | 2.7610E-2 | 1.8179E-5 | 6.2312E-3 | 9.9562E-1 | 4.3781E-3 |
| 0.66 | 2.3440E-1 | 2.8069E-2 | 1.5170E-5 | 6.2342E-3 | 9.9563E-1 | 4.3735E-3 |
| 0.68 | 2.3394E-1 | 2.8529E-2 | 1.2659E-5 | 6.2367E-3 | 9.9563E-1 | 4.3690E-3 |
| 0.70 | 2.3349E-1 | 2.8987E-2 | 1.0563E-5 | 6.2392E-3 | 9.9564E-1 | 4.3649E-3 |
| 0.72 | 2.3304E-1 | 2.9441E-2 | 8.8150E-6 | 6.2405E-3 | 9.9564E-1 | 4.3610E-3 |
| 0.74 | 2.3259E-1 | 2.9898E-2 | 7.3562E-6 | 6.2427E-3 | 9.9564E-1 | 4.3574E-3 |
| 0.76 | 2.3214E-1 | 3.0348E-2 | 6.1392E-6 | 6.2433E-3 | 9.9565E-1 | 4.3540E-3 |
| 0.78 | 2.3169E-1 | 3.0804E-2 | 5.1242E-6 | 6.2451E-3 | 9.9565E-1 | 4.3509E-3 |
| 0.80 | 2.3124E-1 | 3.1253E-2 | 4.2780E-6 | 6.2459E-3 | 9.9565E-1 | 4.3481E-3 |
| 0.82 | 2.3079E-1 | 3.1705E-2 | 3.5729E-6 | 6.2473E-3 | 9.9565E-1 | 4.3455E-3 |

|      |           |           |           |           |           |           |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.84 | 2.3034E-1 | 3.2159E-2 | 2.9860E-6 | 6.2499E-3 | 9.9566E-1 | 4.3432E-3 |
| 0.86 | 2.2989E-1 | 3.2612E-2 | 2.4983E-6 | 6.2540E-3 | 9.9566E-1 | 4.3412E-3 |
| 0.88 | 2.2945E-1 | 3.3078E-2 | 2.0939E-6 | 6.2638E-3 | 9.9566E-1 | 4.3394E-3 |
| 0.90 | 2.2901E-1 | 3.3555E-2 | 1.7597E-6 | 6.2816E-3 | 9.9566E-1 | 4.3380E-3 |
| 0.92 | 2.2857E-1 | 3.4049E-2 | 1.4847E-6 | 6.3113E-3 | 9.9566E-1 | 4.3368E-3 |
| 0.94 | 2.2816E-1 | 3.4556E-2 | 1.2599E-6 | 6.3543E-3 | 9.9566E-1 | 4.3358E-3 |
| 0.96 | 2.2777E-1 | 3.5042E-2 | 1.0774E-6 | 6.4032E-3 | 9.9566E-1 | 4.3352E-3 |
| 0.98 | 2.2745E-1 | 3.5460E-2 | 9.3232E-7 | 6.4446E-3 | 9.9567E-1 | 4.3348E-3 |
| 1.00 | 2.2719E-1 | 3.5753E-2 | 8.4069E-7 | 6.4618E-3 | 9.9567E-1 | 4.3346E-3 |

Tiempo = 10.00 tiempos de residencia (tiempo / (L/U))

VARIABLES ADIMENSIONALES

| s    | X0        | X1        | X2        | X3        | X4        | X5        |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.00 | 2.4998E-1 | 1.1953E-4 | 5.9509E-3 | 5.1917E-5 | 9.5395E-1 | 4.6050E-2 |
| 0.02 | 2.4951E-1 | 2.6366E-3 | 4.9658E-3 | 1.0779E-3 | 9.5540E-1 | 4.4598E-2 |
| 0.04 | 2.4908E-1 | 4.7836E-3 | 4.1437E-3 | 1.9341E-3 | 9.5679E-1 | 4.3211E-2 |
| 0.06 | 2.4867E-1 | 6.6228E-3 | 3.4578E-3 | 2.6486E-3 | 9.5796E-1 | 4.2041E-2 |
| 0.08 | 2.4828E-1 | 8.2057E-3 | 2.8854E-3 | 3.2447E-3 | 9.5895E-1 | 4.1052E-2 |
| 0.10 | 2.4791E-1 | 9.5751E-3 | 2.4077E-3 | 3.7422E-3 | 9.5979E-1 | 4.0210E-2 |
| 0.12 | 2.4755E-1 | 1.0766E-2 | 2.0092E-3 | 4.1574E-3 | 9.6052E-1 | 3.9484E-2 |
| 0.14 | 2.4720E-1 | 1.1809E-2 | 1.6766E-3 | 4.5038E-3 | 9.6115E-1 | 3.8852E-2 |
| 0.16 | 2.4686E-1 | 1.2727E-2 | 1.3990E-3 | 4.7928E-3 | 9.6170E-1 | 3.8296E-2 |
| 0.18 | 2.4653E-1 | 1.3541E-2 | 1.1674E-3 | 5.0341E-3 | 9.6220E-1 | 3.7803E-2 |
| 0.20 | 2.4620E-1 | 1.4268E-2 | 9.7418E-4 | 5.2353E-3 | 9.6264E-1 | 3.7361E-2 |
| 0.22 | 2.4588E-1 | 1.4923E-2 | 8.1292E-4 | 5.4033E-3 | 9.6304E-1 | 3.6961E-2 |
| 0.24 | 2.4557E-1 | 1.5516E-2 | 6.7835E-4 | 5.5435E-3 | 9.6340E-1 | 3.6596E-2 |
| 0.26 | 2.4526E-1 | 1.6058E-2 | 5.6605E-4 | 5.6604E-3 | 9.6374E-1 | 3.6260E-2 |
| 0.28 | 2.4496E-1 | 1.6557E-2 | 4.7235E-4 | 5.7580E-3 | 9.6405E-1 | 3.5948E-2 |
| 0.30 | 2.4466E-1 | 1.7020E-2 | 3.9416E-4 | 5.8395E-3 | 9.6434E-1 | 3.5657E-2 |
| 0.32 | 2.4436E-1 | 1.7452E-2 | 3.2891E-4 | 5.9074E-3 | 9.6462E-1 | 3.5383E-2 |
| 0.34 | 2.4407E-1 | 1.7859E-2 | 2.7446E-4 | 5.9641E-3 | 9.6488E-1 | 3.5124E-2 |
| 0.36 | 2.4378E-1 | 1.8243E-2 | 2.2903E-4 | 6.0115E-3 | 9.6512E-1 | 3.4878E-2 |
| 0.38 | 2.4349E-1 | 1.8610E-2 | 1.9111E-4 | 6.0509E-3 | 9.6536E-1 | 3.4642E-2 |
| 0.40 | 2.4321E-1 | 1.8960E-2 | 1.5948E-4 | 6.0839E-3 | 9.6558E-1 | 3.4415E-2 |
| 0.42 | 2.4292E-1 | 1.9297E-2 | 1.3308E-4 | 6.1114E-3 | 9.6580E-1 | 3.4196E-2 |
| 0.44 | 2.4264E-1 | 1.9623E-2 | 1.1105E-4 | 6.1343E-3 | 9.6602E-1 | 3.3985E-2 |
| 0.46 | 2.4237E-1 | 1.9939E-2 | 9.2666E-5 | 6.1535E-3 | 9.6622E-1 | 3.3779E-2 |
| 0.48 | 2.4209E-1 | 2.0246E-2 | 7.7326E-5 | 6.1695E-3 | 9.6642E-1 | 3.3579E-2 |
| 0.50 | 2.4182E-1 | 2.0546E-2 | 6.4525E-5 | 6.1828E-3 | 9.6662E-1 | 3.3384E-2 |
| 0.52 | 2.4155E-1 | 2.0840E-2 | 5.3844E-5 | 6.1939E-3 | 9.6681E-1 | 3.3194E-2 |
| 0.54 | 2.4128E-1 | 2.1128E-2 | 4.4931E-5 | 6.2032E-3 | 9.6699E-1 | 3.3007E-2 |
| 0.56 | 2.4101E-1 | 2.1411E-2 | 3.7493E-5 | 6.2109E-3 | 9.6718E-1 | 3.2824E-2 |
| 0.58 | 2.4074E-1 | 2.1689E-2 | 3.1286E-5 | 6.2174E-3 | 9.6736E-1 | 3.2645E-2 |
| 0.60 | 2.4048E-1 | 2.1964E-2 | 2.6107E-5 | 6.2228E-3 | 9.6753E-1 | 3.2468E-2 |
| 0.62 | 2.4022E-1 | 2.2235E-2 | 2.1785E-5 | 6.2273E-3 | 9.6771E-1 | 3.2295E-2 |
| 0.64 | 2.3996E-1 | 2.2504E-2 | 1.8179E-5 | 6.2311E-3 | 9.6788E-1 | 3.2124E-2 |
| 0.66 | 2.3970E-1 | 2.2769E-2 | 1.5170E-5 | 6.2342E-3 | 9.6804E-1 | 3.1956E-2 |
| 0.68 | 2.3944E-1 | 2.3032E-2 | 1.2659E-5 | 6.2368E-3 | 9.6821E-1 | 3.1790E-2 |
| 0.70 | 2.3919E-1 | 2.3292E-2 | 1.0563E-5 | 6.2390E-3 | 9.6837E-1 | 3.1626E-2 |
| 0.72 | 2.3893E-1 | 2.3550E-2 | 8.8145E-6 | 6.2408E-3 | 9.6853E-1 | 3.1465E-2 |
| 0.74 | 2.3868E-1 | 2.3806E-2 | 7.3553E-6 | 6.2423E-3 | 9.6869E-1 | 3.1306E-2 |
| 0.76 | 2.3843E-1 | 2.4060E-2 | 6.1377E-6 | 6.2436E-3 | 9.6885E-1 | 3.1149E-2 |
| 0.78 | 2.3818E-1 | 2.4312E-2 | 5.1217E-6 | 6.2447E-3 | 9.6901E-1 | 3.0994E-2 |

## REFERENCIAS

- (1) Adelman D.J., Burnet G., Carbochlorination of metal oxides with phosgene, *AIChE Journal* Jan. 33 (1) : 64-69 (1987).
- (2) Agnew J.B., Shankar H.S., Catalyst deactivation in acetylene hydrochlorination. , *Ind. Eng. Chem.Prod. Res. Dev.*, 25: 19-22 (1986).
- (3) Agorreta E.L., Peña J.A., et al., A kinetic model for activation - deactivation processes in solid catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30: 111-122 (1991).
- (4) Alder H.P., Muller H.P., Richarz W., Kinetic study of the alumina chlorination with carbon monoxide and chlorine. , *Light Met.*, N.Y. 1, 219-232, 1977
- (5) Arbabi S., Sahimi M., Computer simulations of catalyst deactivation. *Chem Eng. Sci.* 46 (7) : 1739-1747 (1991).
- (6) Brenner H., The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. *Chem. Eng. Sci.* 17 : 229-243 (1962).
- (7) Carberry J.J., *Chemical and catalytic reaction engineering*. McGraw-Hill, 1976.
- (8) Carberry J.J., Wendel M.M. A computer model of the fixed bed catalytic reactor: the adiabatic and quasi—adiabatic cases. *AIChE Journal* 9(1) : 129-133 (1963).
- (9) Carberry J.J., White D., On the role of transport phenomena in catalytic reactor behavior - Digital simulation of naphthalene oxidation over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* Jul. 61 (7) : 27-35 (1969).
- (10) Cornet D., Goupil J.M., et.al., Alkylation of isobutane by ethylene catalyzed by chlorided alumina: influence of experimental conditions. , *Applied catalysis A: General* 141: 193-205 (1996).
- (11) Chang C., Reo C. M., Lund C.R.F. The effect of a membrane reactor upon catalyst deactivation during hydrodechlorination of dichloroethane. *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 309-317
- (12) Danckwerts P., Continuous flow systems: distribution of residence times. , *Chem. Eng. Sci.* 2: 1-13 (1953).
- (13) Dobbins M.S., Burnet G., Carbochlorination of dispersed oxides in a molten salt reactor. , *AIChE Journal* 34: 1086-1093 (1988).



- (14) Dumesic J.A., Miligan B.A., et.al., A kinetic modeling approach to the design of catalysts: formulation of a catalyst design advisory program. , *Ind. Eng. Chem. Res.* 26: 1399-1407 (1987).
- (15) Elvers B., Hawkins S., Schulz, G. (ed.), *Ullman's Enciclopedia of Industrial Chemistry*, vol. B1, p. 67-71. 1985.
- (16) Emmett P.H., Sabatier P., *Catalysis then and now*, Franklin Pub. Co. Inc., U.S.A. 1965, p. 143-153
- (17) Frankel K., Jang B., et.al. Deactivation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the hydrodechlorination of 1,1,1-trichloromethane. *Elsevier Science* 1997.
- (18) Froment G.F., Bischoff K.B., *Chemical reactor analysis and design.* , 2nd. edition, John Wiley & sons, 1990.
- (19) Froment G.F., Fixed bed catalytic reactors. Current Design Status. *Ind. Eng. Chem.* 59 (2), 18-27, 1967.
- (20) García Flores R. Tesis: *Simulación dinámica del proceso de adsorción—desorción de cloro sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en reactor de isomerización de parafinas.* F.Q. U.N.A.M. 1998
- (21) Gardini L., Servida A., Use of orthogonal collocation on finite elements with moving boundaries for fixed bed catalytic reactor simulation. , *Computers and Chemical Enmgineering* 9: 1-17, 1985.
- (22) Garritz A., Chamizo J. *Del Tequesquite al ADN.* Col. La ciencia desde México. no. 72. Fondo de Cultura Económica. 1992. México.
- (23) Gary J., Handwerk G. *Petroleum refining. Technology and economics in Chemical Processing and Engineering series.* Vol. 5, Marcel Dekker Inc., New York, p. 65-74.
- (24) Gates B., *Catalytic Chemistry*, John Wiley and sons, New York 1992.
- (25) Gatica Díaz Escobar G. Tesis: *Cálculo del equilibrio físico y químico simultáneo para la reacción de isomerización de parafinas C5 y C6 mediante minimización de la energía de Gibbs.* F.Q. U.N.A.M. 1998
- (26) Goble, A.G., Lawrance P.A., *Proceedings of the 3rd international congress on catalysis*, North Holland Pub. Co. , Amsterdam 1964.
- (27) Goldstein R.F, *The petroleum chemicals industry*, 3ª ed., Eyre & Spottiswode Publishers, UK, 1967.

- (28) González Rodríguez H. Tesis: Aplicaciones de los modelos matemáticos para los reactores catalíticos gas-sólido y gas-líquido-sólido. F.Q., UNAM 1996.
- (29) González-Velasco J.R., et al. Activity and product distribution of alumina supported platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 189-197
- (30) Hlavacek V., Aspects in design of packed bed catalytic reactors. *Ind. Eng. Chem.* 62 (7) : Julio 1970.
- (31) Jones D. S. J., *Elements of petroleum processing*, John Wiley & Sons., UK.1995.
- (32) Kirk-Othmer's Science and Technology Encyclopedia. Vol. 18. p. 448-449, 454-456.
- (33) Laine J., Brito J., et.al., The role of níquel in the initial transformations of hidrodesulfuration catalysts, *J. Catal.* 91: 64-68 (1985).
- (34) Liu S., Amundson N., Stability of adiabatic packed - bed reactors. Effect of axial mixing, *I&EC Fundamentals* 2(3):183-189 1962.
- (35) Liu S., Amundson N., Stability of adiabatic packed - bed reactors. An elementary treatment, *I&EC Fundamentals* 1:201-208 (1962)
- (36) Lynch D., Emig G., On the separability of catalyst activity and kinetic behavior, *Chem. Eng. Sci.* 44(6) : 1275-1280 (1989).
- (37) *Manual de reformación de naftas*. Subdirección de transformación industrial, Gerencia de operación de refinerías. PEMEX.
- (38) Müller E., Hofmann H., Dynamic modelling of heterogeneous catalytic reactions - 1. Theoretical considerations. *Chem. Eng. Sci.* 42(7) : 1695-1704 (1987).
- (39) Novy R., Davis H.T., Scriven L., Upstream and down stream boundary conditions for continuous - flow systems. *Chem. Eng. Sci.* 45 (6) : 1515-1524 (1990).
- (40) Oliveira F., Oliveira P.de, et.al. Two adaptive grid methods for fixed bed systems simulation. *Computers Chem. Engng.* 18 (3) : 227-243 (1994).
- (41) Pangtay S.C., *Petroquímica y Sociedad*. Col. La ciencia para todos, no. 39. Fondo de Cultura Económica. 2a. edición, México 1998.
- (42) Perlmutter D., *Stability of chemical reactors*, Prentice-Hall Inc., New Jersey 1973.
- (43) Pieck C., Jablonski E., Parera J., Sintering -redispersion of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during regeneration. *Appl. Catal.* 62:47-60 (1990).

- (44) Pirkle J.C., Wachs I.E., et. al., Activity profiling in catalytic reactors. *Chem. Engng. Prog.* Agosto 1987.
- (45) Regulation of the chlorine content on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of catalysis* 69: 221-226 (1981).
- (46) Salmi T. , W ärna J., Modelling of catalytic packed-bed reactors - Comparision of different diffusion models. *Computers Chem. Engng.* 15(10) : 715-727 (1991).
- (47) Schnitzlein K., Hoffmann H., An alternative model for catalytic fixed bed reactors. , *Chem. Eng. Sci.* 42: 2569-2577 (1987).
- (48) Silva Aguirre M.C. *Evaluación del comportamiento de catalizadores para reformación de naftas*. IMP 1990.
- (49) Silva Aguirre M.C. Tesis: *Comportamiento de catalizadores para reformación de naftas*. F.Q. U.N.A.M. 1991
- (50) Smith J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd. edition, McGraw Hill, Singapore 1981.
- (51) Sundaresan S., Amundson N., Aris R., Observation of fixed-bed dispersion models: the role of the interstitial fluid. , *AIChE Journal* 26 : 529-536 (1980).
- (52) Szabó Y., Blicle T., Ujhidy A., Jelinko R., Kinetics of aluminum oxide chlorination. 1. The mechanism and mathematical model. , *Ind. Eng., Chem. Res.*, 30: 292-298 (1991).
- (53) Szabó Y., Blicle T., Ujhidy A., Jelinko R., Kinetics of aluminum oxide chlorination. 2. Experiments and evaluation of results. , *Ind. Eng., Chem. Res.*, 30: 298-303 (1991).
- (54) Thomas C.L., *Catalytic Processes and Proven Catalysis*, Academic Press. New York 1970 p. 15-18, 54-60, 63.
- (55) Wehner J.F., Wilhelm R.H., Boundary conditions of flow reactor. , *Chem. Eng. Sci.* 6: 89-93 (1956).
- (56) Yagi S., Kunii D., Studies on heat transfer near wall surface in packed beds. , *AIChE Journal* 6: 97-104, 1960.